

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234638**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424200**

(22) Data zgłoszenia: **04.01.2018**

(51) Int.Cl.
C08L 75/04 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania kompozytu zawierającego płyn zagęszczany ścinaniem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.07.2019 BUP 15/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARCIN KACZOROWSKI, Warszawa, PL
GABRIEL ROKICKI, Warszawa, PL
MIKOŁAJ SZAFRAN, Piaseczno, PL
AGNIESZKA ANTOSIK, Nidzica, PL
PAWEŁ FALKOWSKI, Warszawa, PL
RADOSŁAW ŻUROWSKI, Warszawa, PL
MAŁGORZATA GŁUSZEK, Warszawa, PL
MARCIN LEONOWICZ, Warszawa, PL
ŁUKASZ WIERZBICKI, Ciechanów, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Grażyna Padée

PL 234638 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiału kompozytowego składającego się z matrycy elastomerowej zawierającej immobilizowany płyn zagęszczany ścinaniem. Materiał ten może znaleźć zastosowanie jako np. element ochroniaczy sportowych, w urządzeniach tłumiących, kamizelkach kuloodpornych, przemyśle motoryzacyjnym.

Płyny dylatancyjne (in. płyny zagęszczane ścinaniem, ang. *shear-thickening fluids*, STF) należą do płynów nienewtonowskich i charakteryzują się wzrostem lepkości wraz ze wzrostem szybkości odkształcenia ścinającego. Wzrost lepkości jest skokowy i następuje po przekroczeniu tzw. krytycznej szybkości ścinania. Tego typu zjawisko dotyczy najczęściej zawiesin drobnoziarnistych ciał stałych (np. krzemionka, proszki polimerowe) w cieczy dyspergującej (woda lub ciecze organiczne). Z efektem dylatancyjnym związana jest zdolność tych układów do rozpraszania energii uderzenia.

Efekt zagęszczania ścinaniem wykazują mieszaniny skrobi z wodą [M. A. Rao, P. E. Okecbukwu, P.M.S. Da Silvab, J.C. Oliveira "Rheological behavior of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule", *Carbohydrate Polymers* 33, 273 (1997)]. Znane są też układy krzemionki z glikolem oligo(oksyetylenowym) lub oligo(oksypropylenowym) [F. J. Galindo-Rosales, F. J. Rubio-Hernandez, J. F. Velázquez-Navarro "Shear-thickening behavior of Aerosil® R816 nanoparticles suspensions in polar organic liquids", *Rheologica Acta* 48, 699 (2009); W. H. Boersma, J. Laven, H. N. Stein "Shear Thickening (Dilatancy) in Concentrated Dispersions", *AIChE* 36, 321 (1990); PL-226515; PL-226564; P-405332; P-411435].

Płyny zagęszczane ścinaniem znalazły zastosowanie w kamizelkach ochronnych i innych ochronach ciała ludzkiego stosowanych przez wojsko, policję oraz sportowców. Systemy zawierające STF zachowują elastyczność ubioru przy normalnym ruchu, a stają się sztywne przy uderzeniu kuli z broni palnej lub noża o dużej szybkości. Płyn dylatancyjny rozprasza siłę gwałtownego uderzenia na szerszą powierzchnię ochrony, co skutkuje znacznie mniejszym obrażeniem. Bardzo często stosowane są kompozyty składające się z warstw tkaniny kevlarowej i warstw płynu zagęszczanego ścinaniem ułożonych naprzemiennie lub warstw tkaniny kevlarowej nasączonej płynem zagęszczanym ścinaniem. Układy takie dają lepszą ochronę od samego kevlaru o trzy razy większej grubości warstwy. Przykładami materiałów dylatancyjnych stosowanych do ochrony osobistej są produkty oferowane przez firmy Armourgel, d3o, ArtiLage (Artificial Cartilage Foam) i Dow Corning (Active Protection System).

Ze względu na formę ciekłą płyn dylatancyjny może spływać pod wpływem sił ciężkości z impregnowanych włókien tkaniny prowadząc do osłabienia właściwości ochron osobistych. Aby temu zapobiec stosuje się kompozyty polimerowe z STF. W celu uzyskania jednorodnej dystrybucji STF w objętości polimeru oraz żeby uniemożliwić reakcję grup hydroksylowych glikoli oligo(oksyetylenowych) stanowiących osnowę STF z monomerami używanymi do syntezy polimeru płyn zagęszczany ścinaniem zamyka się w kapsułki. Znana z amerykańskiego opisu zgłoszenia patentowego US 2016/0289427 A1 metoda kapsułkowania polega na tworzeniu zewnętrznej warstwy kapsułki z polimeru termoutwardzalnego z udziałem polimerycznego emulgatora (kopolimer styrenu z bezwodnikiem maleinowym), który tworzy wewnętrzną warstwę ścianki kapsułki. Jako termoutwardzalne żywice stosuje się żywice melaminowo-formaldehadowe, mocznikowo-formaldehadowe, fenolowo-formaldehadowe lub ich kopolimery oraz żywicę epoksydową. Płyn zagęszczany ścinaniem emulguje się w wodzie z udziałem polimerycznego środka powierzchniowo czynnego, który tworzy wewnętrzną warstwę kapsułki. Następnie dodaje się żywicy termoutwardzalnej, która tworzy zewnętrzną powłokę kapsułki. Po odfiltrowaniu kapsułki wprowadza się do elastomeru poliuretanowego, silikonowego lub gumy. Wadą takiego rozwiązania jest obecność wody w STF oraz wprowadzanie do układu sztywnych żywic termoutwardzalnych stanowiących ścianki kapsułki.

Inna metoda immobilizacji płynu zagęszczanego ścinaniem została opisana w amerykańskim zgłoszeniu patentowym (US 2006/0234572 A1). Metoda polega na zmieszaniu płynu zagęszczanego ścinaniem opartego na krzemionce i glikolu oligo(oksyetylenowym) z prekursorami elastomeru silikonowego. Ponieważ składniki te są niemieszalne, tworzy się emulsja. Następnie dodaje się katalizatora i następuje utwardzanie polisiloksanu, w wyniku czego otrzymuje się kompozyt składający się z osnowy silikonowej oraz rozproszonego w niej płynu zagęszczanego ścinaniem.

Inna metoda immobilizacji płynu zagęszczanego ścinaniem została opisana w polskim opisie patentowym PL 227009. Sposób według patentu PL 227009 polega na tym, że przygotowuje się prepolimer uretanowy na bazie diolu oligowęglanowego o średnim liczbowo ciężarze cząsteczkowym 1000–4000 lub diolu oligo(estrowęglanowego) o średnim liczbowo ciężarze cząsteczkowym 1000–4000

lub polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi o średnim liczbowo ciężarze cząsteczkowym 1000–3000 jako składnika polioliowego oraz diizocyjanianu izoforonu lub diizocyjanianu heksametyleny lub diizocyjanianu toluilenu lub diizocyjanianu difenylometanu jako składnika diizocyjanianowego, przy stosunku molowym składnika polioliowego do diizocyjanianowego od 20/80 do 33/67, po czym ciecz zagęszczaną ścinaniem wprowadza się w postaci stałych zamrożonych cząstek o wymiarze 1–5 mm do formy z elastomeru poliuretanowego i zalewa się mieszaniną składającą się z otrzymanego uprzednio prepolimeru uretanowego, przedłużacza łańcucha wybranego spośród: butano-1,4-diolu lub propano-1,2-diolu lub pentano-1,5-diolu oraz katalizatora, w temperaturze od 5 do 20°C, przy czym stosunek molowy przedłużacza łańcucha do ilości obecnych w prepolimerze grup izocyjanianowych wynosi od 33/67 do 30/70, zaś katalizator dodawany jest w ilości od 0,5 do 4%_{mol} w stosunku do ilości obecnych w prepolimerze grup izocyjanianowych, po czym całość pozostawia się do utwardzenia. Niestety, metoda ta nadaje się wyłącznie do płynów zagęszczanych ścinaniem, które oparte są na glikolu oligo(oksyetylenowym), który w odróżnieniu od oligo(oksypropylenowego) ma zdolność do krystalizacji w obniżonej temperaturze.

Alternatywna metoda immobilizacji płynu zagęszczanego ścinaniem jest opisana w polskim zgłoszeniu patentowym P.416592. Metoda polega na wprowadzeniu do płynu zagęszczanego ścinaniem monomeru oraz fotoinicjatora, a następnie zainicjowaniu polimeryzacji poprzez naświetlenie promieniowaniem UV. Wadą tej metody jest to, że warstwa naświetlanego płynu zagęszczanego ścinaniem musi być cienka, tzn. nie powinna przekraczać 10 mm. Zastosowanie fotopolimeryzacji powoduje, że wierzchnia warstwa naświetlanego materiału jest lepiej spolimeryzowana, niż jego wnętrze.

Sposobem na immobilizację ciekłych związków organicznych lub mieszanin je zawierających może być przeprowadzenie ich w postaci organożelu. Organożele są to półstałe układy, w których organiczna faza ciekła jest immobilizowana w trójwymiarowej sieci, np. polimerowej. Środki żelujące dzieli się na małocząsteczkowe i wielocząsteczkowe. Te ostatnie mogą tworzyć trójwymiarową sieć z wykorzystaniem wiązań kowalencyjnych lub poprzez usieciowanie fizyczne – wiązania wodorowe, splątanie długich łańcuchów. Organożele mają różne zastosowania, np. w systemach dozowania leków.

Żele akrylanowe na bazie poli(akrylanu sodu) sieciowanego wiązaniami jonowymi solami metali na trzecim stopniu utlenienia (np. glinu) znane są m.in. z publikacji T. Harada, H. Sato, Y. Hirashima, K. Igarashi, A. Suzuki, M. Goto, N. Kawamura, M. Tokita "Swelling behavior of poly(sodium acrylate) gels crosslinked by aluminum ions", *Colloids Surf. B Biointerfaces* **38**, 209 (2004).

Inny rodzaj żeli akrylanowych bazujących na diakrylanach oligo(oksyetylenowych) znany jest z amerykańskiego opisu patentowego US 4295762 A i może być stosowany np. do stabilizacji gruntu. Monomer akrylanowy rozpuszczalny jest w wodzie, a proces tworzenia hydrożelu odbywa się *in situ* w glebie za pomocą inicjatora rodnikowego rozpuszczalnego w wodzie. Układy zawierające diakrylany oligo(oksyetylenowe) znane z publikacji M. Musiał, J. Pluta, J. Michalek "Thermosensitive microgels of poly-n-isopropylacrylamide for drug carriers – practical approach to synthesis" *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research*, **72**, 409 (2015) stosowane są w kombinacji z poli(n-izopropylakrylamidem) jako termoczułe hydrożele w dozowaniu leków.

Zastosowanie diakrylanów oligo(oksyetylenowych) jako środków sieciujących w elektrolitach żelowych baterii litowych znane jest z opisów amerykańskich zgłoszeń patentowych: US 2004/0076885 A1, US 2008/0076026 A1, US 2015/0244026 A1 i opisów patentów: US 6469107 B1, US 6524498 B1, US 6537468 B1, US 6696204 B2.

W sposobie według wynalazku organożele zostały zastosowane w celu rozwiązania problemu immobilizacji płynu zagęszczanego ścinaniem.

Sposób otrzymywania kompozytu z organożelem zawierającym płyn zagęszczany ścinaniem według wynalazku polega na tym, że w pierwszym etapie otrzymuje się organożel z płynem zagęszczanym ścinaniem, który następnie wprowadza się do reagentów syntezy elastomeru poliuretanowego lub silikonowego.

Sposób otrzymywania kompozytu zawierającego płyn zagęszczany ścinaniem według wynalazku charakteryzuje się tym, że do płynu zagęszczanego ścinaniem, w którym fazę ciągłą stanowi glikol oligo(oksyetylenowy) lub glikol oligo(oksypropylenowy) o średniej liczbowo masie molowej w zakresie 200–4000 g/mol lub glikol etylenowy lub glikol dietylenowy lub glikol propylenowy lub glikol dipropylenowy lub glicerol, a fazę rozproszoną stanowi krzemionka o średniej wielkości ziarna od 7 do 2500 nm, zaś stężenie fazy stałej wynosi od 10 do 60%_{wag.} wprowadza się środek sieciujący w ilości 0,5–50%_{wag.} oraz inicjator polimeryzacji w ilości 0,05–5%_{wag.} w stosunku do ilości wprowadzonego

środka sieciującego i tę mieszaninę ogrzewa się w formie w temperaturze 80–150°C w czasie 0,5–2 godziny lub wkrapla się do nierozpuszczalnika i miesza w temperaturze 80–150°C w czasie 0,5–3 godziny. Tak otrzymany organożel zawierający płyn zagęszczany ścinaniem wprowadza się do formy z elastomeru poliuretanowego i zalewa się przygotowaną uprzednio mieszaniną prepolimeru uretanowego na bazie glikolu oligo(oksypropylenowego) lub glikolu oligo(oksyetylenowego) lub glikolu oligo(oksybutylenowego) lub glikolu oligo(oksytetrametylenowego) lub diolu oligowęglanowego lub diolu oligo(estro-węglanowego) o średniej masie molowej 1000–4000 g/mol lub polibutadienu zakończonych grupami hydroksylowymi o średniej masie molowej 1000–3000 g/mol jako składnika polioliowego oraz diizocyjanianu izoforonu lub diizocyjanianu heksametylenu lub diizocyjanianu toluilenu lub diizocyjanianu difenylometylenu jako składnika diizocyjanianowego, przy stosunku molowym składnika polioliowego do diizocyjanianowego od 20/80 do 33/67, przedłużacza łańcucha wybranego spośród: butano-1,4-diolu lub propano-1,3-diolu lub pentano-1,5-diolu oraz katalizatora, w temperaturze pokojowej, przy czym stosunek molowy przedłużacza łańcucha do ilości obecnych w prepolimerze grup izocyjanianowych wynosi od 33/67 do 30/70, zaś katalizator dodaje się w ilości od 0,5 do 4%_{mol} w stosunku do ilości obecnych w prepolimerze grup izocyjanianowych. Całość pozostawia się do utwardzenia.

Korzystnie środek sieciujący wprowadzany do płynu zagęszczanego ścinaniem jest wybrany z grupy zawierającej: diakrylan glikolu oligo(oksypropylenowego) lub dimetakrylan glikolu oligo(oksypropylenowego) lub akrylan glikolu oligo(oksypropylenowego) lub metakrylan glikolu oligo(oksypropylenowego) lub diakrylan glikolu oligo(oksyetylenowego) lub dimetakrylan glikolu oligo(oksyetylenowego) lub akrylan glikolu oligo(oksyetylenowego) lub metakrylan glikolu oligo(oksyetylenowego) o średniej masie molowej w zakresie 200–4000 g/mol.

Korzystnie jako inicjator polimeryzacji wprowadzany do płynu zagęszczanego ścinaniem stosuje się azobis(izobutyronitryl) (AIBN) lub nadtlenuk benzoilu.

Korzystnie organożel z płynem zagęszczanym ścinaniem otrzymany w wyniku ogrzewania w formie rozdrabnia się przed wprowadzeniem do formy z elastomeru uretanowego. Korzystnie stosuje się cząstki organożelu o wymiarze 0,5–5 mm.

Korzystnie jako nierozpuszczalnik płynu zagęszczanego ścinaniem stosuje się olej silikonowy lub olej mineralny lub glicerynę lub glikol etylenowy.

Korzystnie organożel zawierający płyn zagęszczany ścinaniem zalany przygotowaną uprzednio mieszaniną prepolimeru uretanowego utwardza się wstępnie w czasie od 5 do 30 minut, po czym zalewa się ponownie taką samą mieszaniną prepolimeru uretanowego, przedłużacza łańcucha i katalizatora. W takim przypadku, stosunek pierwszej do drugiej części mieszaniny wynosi od 95/5 do 90/10.

Korzystnie jako katalizator katalizujący utwardzanie prepolimeru uretanowego stosuje się dilaurynian dibutylocyny.

Korzystnie stosuje się formę wykonaną z takiego samego elastomeru, jaki stanowi fazę ciągłą otrzymywanego kompozytu, ale możliwe jest również użycie innego elastomeru.

Prepolimer uretanowy może być otrzymany w dowolny sposób, jednak najkorzystniej jest otrzymywany w wyniku reakcji składnika polioliowego oraz diizocyjanianu, zmieszanych w stosunku molowym od 1:2 do 1:4. Reakcja prowadzona jest w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 50 do 100°C, w czasie od 1 do 24 godzin, przy ciągłym mieszaniu.

W sposobie według wynalazku stosuje się cząstki organożelu zawierającego płyn zagęszczany ścinaniem o kontrolowanej wielkości, rozproszone w mieszaninie prepolimeru uretanowego, przedłużacza łańcucha i katalizatora w temperaturze pokojowej, a formowanie kompozytu prowadzi się w formie wykonanej z elastomeru. W wyniku utwardzenia elastomeru otrzymuje się materiał kompozytowy zawierający rozproszony organożel zawierający płyn zagęszczany ścinaniem. Stosowanie płynu zagęszczanego ścinaniem immobilizowanego w organożelu powoduje, że jest on trwały w przechowywaniu, zachowuje zadany kształt, nie wykazuje skłonności do aglomeracji i nie płynie pod wpływem działania siły grawitacji. Ponadto, w przypadku otrzymywania kompozytów z osnową poliuretanową, zawierające grupy hydroksylowe składniki fazy ciągłej płynu zagęszczanego ścinaniem immobilizowanego w organożelu tylko powierzchniowo mogą przereagować z grupami izocyjanianowymi. Zachowanie stałych wymiarów korzystnie wpływa również na równomierność rozproszenia organożelu w kompozycie.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wytwarzania.

P r z y k ł a d 1. 8 g płynu zagęszczanego ścinaniem otrzymanego z glikolu oligo(oksyetylenowego) o średniej masie molowej 400 g/mol zawierającego 15%_{wag.} krzemionki o średniej wielko-

ści ziarna 400 nm, 10%_{wag.} dimetakrylanu glikolu oligo(oksyetylenowego) o średniej masie molowej 450 g/mol i 0,05%_{wag.} nadtlenu benzoilu wiano do prostokątnej formy teflonowej o wymiarach 100×50×10 mm. Formę umieszczono w piecu nagrzanym do temperatury 140°C na 2,5 h. Następnie otrzymany organożel pocięto na cząstki o wymiarach 5×5×5 mm.

Do zaazotowanej kolby o pojemności 50 cm³ wprowadzono 6,52 g glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 2000 g/mol oraz 1,81 g diizocyjanianu izoformonu. Zawartość kolby mieszano z szybkością 600 obr/min w temperaturze 80°C przez 3 h. Następnie schłodzono otrzymany prepolimer do temperatury pokojowej i dodano 0,04 g dilaurynianu dibutylocyny oraz 0,31 g butano-1,4-diolu i wymieszano. Do otwartej formy w postaci prostopadłościanu o wymiarach 100×50×5 i grubości ścianek 1 mm wykonanej z poliuretanu o takim samym składzie, jak ten przygotowany wcześniej wprowadzono 8 g cząstek organożelu. Cząstki organożelu zalano 8 g przygotowanej mieszaniny prepolimeru uretanowego, pentano-1,5-diolu i dilaurynianu dibutylocyny. Po wstępnym utwardzeniu mieszaniny na jej powierzchnię wylano pozostałe 0,7 g mieszaniny prepolimeru uretanowego, pentano-1,5-diolu i dilaurynianu dibutylocyny w celu utworzenia wierzchniej warstwy kompozytu. Kompozyt pozostawiono na 2 doby w celu utwardzenia.

Zbadano zdolność kompozytu do rozpraszania siły uderzenia tępym narzędziem. Kompozyt absorbował o 17% więcej siły uderzenia niż próbka lekkiego poliuretanu użytego jako odnośnik.

Przykład 2. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w macrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 1 z tym, że mieszaninę płynu zagęszczanego ścinaniem, dimetakrylanu glikolu oligo(oksyetylenowego) i nadtlenu benzoilu wdroplono przez 30 min do mieszanego z szybkością 300 obr/min oleju silikonowego o temperaturze 130°C. Po wdropleniu całość mieszano przez 2 godziny w temperaturze 130°C. Następnie organożel odfiltrowano z oleju silikonowego. Otrzymano cząstki organożelu o średnicy 1,5 mm, które wykorzystano następnie jako fazę rozproszoną kompozytu.

Otrzymany kompozyt absorbował o 19% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 3. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w macrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 1 z tym, że zastosowano płyn zagęszczany ścinaniem na bazie glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 800 g/mol zawierający 25%_{wag.} krzemionki o średniej wielkości ziarna 7 nm, 5%_{wag.} diakrylanu glikolu oligo(oksyetylenowego) o średniej masie molowej 800 g/mol i 0,1%_{wag.} azobis(izobutyronitrylu), a formę wypełnioną płynem zagęszczanym ścinaniem umieszczono w piecu nagrzanym do temperatury 100°C na 2,5 h.

Otrzymany kompozyt absorbował o 17% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 4. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w macrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 2 z tym, że zastosowano płyn zagęszczany ścinaniem na bazie glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 2000 g/mol zawierający 20%_{wag.} krzemionki o średniej wielkości ziarna 7 nm, 2,5%_{wag.} dimetakrylanu glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 560 g/mol i 0,025%_{wag.} azobis(izobutyronitrylu), który wdroplono do gliceryny ogrzanej do 90°C, a otrzymane cząstki organożelu miały średnicę 2 mm.

Otrzymany kompozyt absorbował o 27% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 5. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w macrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 4 z tym, że do przygotowania prepolimeru uretanowego użyto 6,51 g glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 3000 g/mol i 1,10 g diizocyjanianu heksametylenu, do którego dodano 0,29 g pentano-1,5-diolu oraz 0,08 g laurynianu dibutylocyny.

Otrzymany kompozyt absorbował o 27% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 6. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w macrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 1 z tym, że zastosowano 4 g płynu zagęszczanego ścinaniem na bazie glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 2000 g/mol zawierający 30%_{wag.} krzemionki o średniej wielkości ziarna 200–300 nm, 1%_{wag.} diakrylanu glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 800 g/mol i 0,01%_{wag.} azobis(izobu-

tyronitrylu), formę wypełnioną płynem zagęszczanym ścinaniem umieszczono w piecu nagrzanym do temperatury 100°C na 2,5 h, a do syntezy elastomeru użyto 8,45 g diolu oligo(adypinianu-co-węglanu tetrametyleno-co-pentametyleno) o średniej masie molowej 1700 g/mol, stosunku adypinianu do węglanu 1:3 i stosunku segmentów tetrametylenowych do segmentów pentametylenowych 2:3 zamiast glikolu oligo(oksypropylenowego), 3,23 g diizocyjanianu izoforonu, 0,83 g butano-1,4-diolu zamiast pentano-1,5-diolu oraz 0,25 g dilaurynianu dibutylocyny.

Otrzymany kompozyt absorbował o 11% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 7. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w matrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 1 z tym, że do otrzymania organożelu stosowano płyn zagęszczany ścinaniem na bazie glikolu oligo(oksypropylenowego) o masie molowej 1000 g/mol zawierający 22%_{wag.} krzemionki o średniej wielkości ziarna 250 nm, 20%_{wag.} dimetakrylanu glikolu oligo(oksypropylenowego) o masie molowej 1000 g/mol i 0,20%_{wag.} AIBN.

Otrzymany kompozyt absorbował o 15% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 8. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w matrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 1 z tym, że do syntezy elastomeru użyto 6,8 g diolu oligo(bursztynianu-co-węglanu tetrametyleno) o średniej masie molowej 3400 g/mol i 74%_{mol} zawartości grup węglanowych zamiast glikolu oligo(oksypropylenowego), 1,49 g diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu zamiast diizocyjanianu izoforonu, 0,34 g butano-1,4-diolu zamiast pentano-1,5-diolu oraz 0,10 g dilaurynianu dibutylocyny.

Otrzymany kompozyt absorbował o 17% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 9. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w matrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 2 z tym, że do syntezy elastomeru użyto 6,9 g diolu oligo(bursztynianu-co-węglanu tetrametyleno) o średniej masie molowej 2600 g/mol i 87%_{mol} zawartości grup węglanowych zamiast glikolu oligo(oksypropylenowego), 1,31 g diizocyjanianu heksametyleno zamiast diizocyjanianu izoforonu, 0,38 g propano-1,3-diolu zamiast pentano-1,5-diolu oraz 0,13 g dilaurynianu dibutylocyny.

Otrzymany kompozyt absorbował o 14% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 10. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w matrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 1 z tym, że zastosowano płyn zagęszczany ścinaniem na bazie glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 2000 g/mol zawierający 50%_{wag.} krzemionki o średniej wielkości ziarna 200–300 nm, 2,5%_{wag.} diakrylanu glikolu oligo(oksypropylenowego) o średniej masie molowej 560 g/mol i 0,025%_{wag.} azobis(izobutyronitrylu), a formę wypełnioną płynem zagęszczanym ścinaniem umieszczono w piecu nagrzanym do temperatury 100°C na 2,5 h.

Otrzymany kompozyt absorbował o 29% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Przykład 11. Proces otrzymywania kompozytu zawierającego organożel rozproszony w matrycy elastomerowej prowadzono w sposób analogiczny do przykładu 2 z tym, że do syntezy elastomeru użyto 6,50 g polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi o masie molowej 2500 g/mol zamiast glikolu oligo(oksypropylenowego), 1,73 g diizocyjanianu izoforonu, 0,45 g butano-1,4-diolu zamiast pentano-1,5-diolu i 0,13 g dilaurynianu dibutylocyny.

Otrzymany kompozyt absorbował o 15% więcej siły uderzenia niż próbka odniesienia – lity poliuretan.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kompozytu zawierającego płyn zagęszczany ścinaniem, w którym ciecz dylatancyjna jest zawarta w osnowie poliuretanowej, polegający na tym, że przygotowuje się mieszaninę prepolimeru uretanowego na bazie glikolu oligo(oksypropylenowego) lub glikolu oligo(oksyetylenowego) lub glikolu oligo(oksybutylenowego) lub glikolu oligo(oksytetrametylenowego) lub diolu oligowęglanowego lub diolu oligo(estro-węglanowego)

- o średniej masie molowej 1000–4000 g/mol lub polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi o średniej masie molowej 1000–3000 g/mol jako składnika polioliowego oraz diizocyjanianu izoforonu lub diizocyjanianu heksametylenu lub diizocyjanianu toluilenu lub diizocyjanianu difenylometylenu jako składnika diizocyjanianowego, przy stosunku molowym składnika polioliowego do diizocyjanianowego od 20/80 do 33/67, przedłużacza łańcucha wybranego spośród: butano-1,4-diolu lub propano-1,3-diolu lub pentano-1,5-diolu oraz katalizatora, w temperaturze pokojowej, przy czym stosunek molowy przedłużacza łańcucha do ilości obecnych w prepolimerze grup izocyjanianowych wynosi od 33/67 do 30/70, zaś katalizator dodaje się w ilości od 0,5 do 4%_{mol} w stosunku do ilości obecnych w prepolimerze grup izocyjanianowych i tym prepolimerem zalewa się umieszczony w formie elastomerowej płyn zagęszczany ścinaniem, w którym fazę ciągłą stanowi glikol oligo(oksyetylenowy) lub glikol oligo(oksypropylenowy) o średniej liczbowo masie molowej w zakresie 200–4000 g/mol lub glikol etylenowy lub glikol dietylenowy lub glikol propylenowy lub glikol dipropylenowy lub glicerol, a fazę rozproszoną stanowi krzemionka o średniej wielkości ziarna od 7 do 2500 nm, zaś stężenie fazy stałej wynosi od 10 do 60%_{wag.}, po czym pozostawia się do utwardzenia, **znamienny tym**, że płyn zagęszczany ścinaniem wprowadza się do formy elastomerowej w formie organożelu otrzymanego uprzednio w ten sposób, że płyn zagęszczany ścinaniem miesza się ze środkiem sieciującym w ilości 0,5–50%_{wag.} oraz z inicjatorem polimeryzacji w ilości 0,05–5%_{wag.} w stosunku do ilości wprowadzonego środka sieciującego i tę mieszaninę ogrzewa się w formie w temperaturze 80–150°C w czasie 0,5–2 godziny lub wkrapla się do nierozpuszczalnika i miesza w temperaturze 80–150°C w czasie 0,5–3 godziny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że środek sieciujący wprowadzany do płynu zagęszczanego ścinaniem jest wybrany z grupy zawierającej: diakrylan glikolu oligo(oksypropylenowego) lub dimetakrylan glikolu oligo(oksypropylenowego) lub akrylan glikolu oligo(oksypropylenowego) lub metakrylan glikolu oligo(oksypropylenowego) lub diakrylan glikolu oligo(oksyetylenowego) lub dimetakrylan glikolu oligo(oksyetylenowego) lub akrylan glikolu oligo(oksyetylenowego) lub metakrylan glikolu oligo(oksyetylenowego) o średniej masie molowej w zakresie 200–4000 g/mol.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator polimeryzacji wprowadzany do płynu zagęszczanego ścinaniem stosuje się azobis(izobutyronitryl) lub nadtlenuk benzoilu.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że organożel z płynem zagęszczanym ścinaniem otrzymany w wyniku ogrzewania w formie rozdrabnia się przed wprowadzeniem do formy z elastomeru uretanowego.
 5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki organożelu o wymiarze 0,5–5 mm.
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nierozpuszczalnik płynu zagęszczanego ścinaniem stosuje się olej silikonowy lub olej mineralny lub glicerynę lub glikol etylenowy.
 7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że organożel zawierający płyn zagęszczany ścinaniem zalany przygotowaną uprzednio mieszaniną prepolimeru uretanowego utwardza się wstępnie w czasie od 5 do 30 minut, po czym zalewa się ponownie taką samą mieszaniną prepolimeru uretanowego, przedłużacza łańcucha i katalizatora.
 8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosunek pierwszej do drugiej części mieszaniny wynosi od 95/5 do 90/10.
 9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator katalizujący utwardzanie prepolimeru uretanowego stosuje się dilaurynian dibutylocyny.
 10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator polimeryzacji stosuje się azobis(izobutyronitryl) (AIBN) lub nadtlenuk benzoilu.