

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241861**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424428**

(22) Data zgłoszenia: **30.01.2018**

(51) Int.Cl.

C08L 75/02 (2006.01)

C08K 7/10 (2006.01)

B29C 70/06 (2006.01)

(54) **Sposób wytworzenia kompozytu na osnowie elastomerów polimocznikowych
o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.08.2019 BUP 17/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.12.2022 WUP 51/22

(73) Uprawniony z patentu:

**TERLAN SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MATEUSZ BARCZEWSKI, Poznań, PL
DANUTA MATYKIEWICZ, Poznań, PL
KINGA BIEDRZYCKA, Gębice, PL
MAREK SZOSTAK, Swarzędz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Cybulka

PL 241861 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytworzenia kompozytu na osnowie elastomerów polimocznikowych o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej.

Polimoczniki jak i poliuretany są powszechnie stosowanymi tworzywami elastomerowymi ze względu na ich korzystne właściwości mechaniczne, dobrą przyczepność do różnego rodzaju podłoży takich jak beton, szkło czy drewno. Ponadto charakteryzują się odpornością na działanie substancji chemicznych oraz różnego rodzaju czynników zewnętrznych m.in. takich jak temperatura i wilgoć. Tworzywo poliuretanowe otrzymywane jest najczęściej poprzez reakcję polioli i izocyjanianów. Izocyjaniany posiadają w swojej strukturze wiązania podwójne ($-N=C=O$), które w powstałym wiązaniu uretanowym tworzą sztywne segmenty, natomiast polioli to związki polihydroksylowe, które zawierają grupy wodorotlenowe ($-OH$) i odpowiadają za elastyczność poliuratanów oraz odporność na działanie temperatur. Tworzywa polimocznikowe otrzymywane są w reakcji komponentu izocyjanianowego z żywicą polimerową ($-R'-NH_2$) zawierającą aminowe grupy funkcyjne lub przedłużenie łańcucha z aminową grupą funkcyjną. Dostępne na rynku są również systemy hybrydowe zawierające w swojej strukturze poliizocyjaniany, poliaminy i polialkohole. Oprócz wymienionych składników do systemów polimocznikowych i poliuretanowych wprowadza się różnego rodzaju wypełniacze, modyfikatory, barwniki, substancje powierzchniowo czynne i związki sieciujące w celu uzyskania tworzywa o pożądanym właściwościach.

Powszechnie tworzywa polimocznikowe jak i poliuretanowe wykorzystywane są jako materiały powłokowe do zabezpieczania różnego rodzaju podłoży przed korozją i wilgocią. W opisie patentowym PL 163463 B1 przedstawiono sposób uszczelniania awaryjnego rurociągów, polegający na utworzeniu w nich korka przez wprowadzenie do rurociągu szybko wiążącej kompozycji poliuretanowej, która spieniając się wypełnia szczelnie przekrój rurociągu, po zakończeniu remontu danego odcinka rurociągu korek jest usuwany. Kompozycję poliuretanową w tym przypadku otrzymuje się z 1 części komponentu zawierającego 30,6% wagowych polioksypropylenowanej sacharozy lub sorbitolu, 22,7% wagowych polioksypropylenowanych amin, 22,7% wagowych polioksypropylenowanej gliceryny, 0,2% wagowego silikonowego związku powierzchniowo czynnego, 0,2% wagowego 1,4-diazabicydo-(2,2,2.)oktanu, jako katalizatora 23,6% wagowych trójchlorofluorometanu, jako środka spieniającego z 0,4–2,5 części wagowych smoły dachowej lub smoły drogowej i 1–1,3 części wagowych 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu.

Z innego opisu patentowego PL 176192 B1 znana jest mieszanina poliuretanowa i sposób poprawiania jej odporności na zaciekanie i/lub lepkości kompozycji wodnej. Tutaj do kompozycji wodnej dodaje się mieszaninę poliuretanową w ilości od 0,005% do 20% wagowych w stosunku do kompozycji wodnej, zawierającą pierwszy poliuretan z co najmniej dwoma grupami końcowymi, w którym każda grupa końcowa obejmuje końcową grupę izocyjanianową i polieterową, drugi poliuretan z co najmniej dwoma grupami końcowymi, w którym każda grupa końcowa obejmuje końcową grupę izocyjanianową i grupę niefunkcyjną; i trzeci poliuretan z co najmniej dwoma grupami końcowymi, w którym jedna grupa końcowa obejmuje końcową grupę izocyjanianową i polieterową, a druga grupa końcowa obejmuje końcową grupę izocyjanianową i grupę niefunkcyjną.

Sposób wytwarzania poliuretanów zawierających wypełniacze i urządzenie do wytwarzania poliuretanów zawierających wypełniacze przedstawiono w opisie patentowym PL 185283 B1, w którym składnik polioliowy miesza się wstępnie z wypełniaczem w postaci grafitu porowatego w mieszarce mechanicznej, po czym mieszaninę doprowadza się do mieszalnika.

Z kolei przedmiotem wynalazku przedstawionego w opisie PL 205548 jest poliuretan zawierający przynajmniej jedną grupę końcową reagującą z wodą zwłaszcza grupę silanową, w której podstawnikami krzemu są grupy $-(CH_2)_n-$, R1, R2 i R3; gdzie R1 i R2, są jednakowe lub różne, i niezależnie od siebie oznaczają liniową lub rozgałęzioną grupę C1-10-alkilową albo tę samą co R3; R3 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę C1-8-alkoksy lub C1-8-acyloksy, a n wynosi od 1 do 8. Przedmiotem tego wynalazku jest także kompozycja zawierająca poliuretan lub mieszaninę poliuretanów oraz opcjonalnie przynajmniej jeden składnik wybrany z grupy, do której należą: reaktywne rozcieńczalniki, plastyfikatory, stabilizatory wilgoci, przeciwutleniacze, katalizatory, wypełniacze oraz stabilizatory promieniowania ultrafioletowego.

Autorzy rozwiązania ujawnionego w opisie PL 217932 B1 przedstawili sposób wytwarzania pianki izolacyjnej do wypełniania przestrzeni w rurach preizolowanych, mającej zastosowanie do izolacji, a także do wzajemnego pozycjonowania rur w rurociągach transportujących ciepłok. Sposób określa

wtryskowe mieszanie izocyjanianu i polioliu, charakteryzujący się tym, że w zbiorniku miesza się w zakresie temperaturowym 22–30°C, polioli zawierający aktywator i cyklopentan w ilości 7%, jako polioli – preparat w ilości 36–41%, z cyklopentanem w ilości 0,7–3%, z N,N-dimetylocykloheksyloaminą w ilości 0,05–0,15%, po homogenizowaniu mieszaniny, pod ciśnieniem 160–200 barów, zostaje ona przetłoczona do głowicy wtryskowej, do której dostarczany jest również difenylometanoizocyjanian w ilości 58–62%, gdzie miesza się w proporcjach 130–170, i z kolei następuje wtrysk wymieszanych składników do przestrzeni międzyrurowej pod ciśnieniem 10–15 barów, i uzyskanie jej stabilizacji postaciowej.

Natomiast żywica polimocznikowa znalazła zastosowanie jako materiał powłokowy do izolacji różnego typu rurociągów i wykonywania zabezpieczeń antykorozyjnych. W opisie patentowym CN202521160 (U), przedstawił model użytkowy rury kompozytowej z powłoką polimocznikową. Rura kompozytowa składa się z metalowego rurociągu, na którego wewnętrzną lub zewnętrzną część naniesiono warstwę polimocznika. Warstwa z polimocznika charakteryzuje się wysoką odpornością fizyczną, odpornością na korozję oraz właściwościami konstrukcyjnymi, jak również szybko ulega utwardzeniu. Ponadto ograniczono efekt spływania kompozycji z rurociągu podczas ciągłego natryskiwania, a naniesiona powłoka nie wymaga wygrzewania – wpływa to na wysoką wydajność procesu nakładania. Ograniczono również kontakt z substancjami lotnymi. Otrzymana powłoka jest jednolita nie zawiera szwów, charakteryzuje się wysoką odpornością, dużą wytrzymałością mechaniczną, dużą siłą przyczepności do podłoża, szerokim zakresem temperatury stosowania, wysoką wytrzymałością dielektryczną i dobrą zdolnością do pokrywania. Opis wynalazku CN106320296 (A) przedstawia zastosowanie włókna bazaltowego w postaci siatki w wysokociśnieniowym tunelu hydraulicznym. Podstawowa warstwa, warstwa wodoodporna i wtórna warstwa są kolejno rozmieszczone od powierzchni tunelu otaczającego skałę do ściany tunelu, przy czym podstawowa warstwa jest warstwą z betonu zbrojonego, a warstwa wodoodporna zawiera uszczelnienie betonowe na zewnętrznej powierzchni ściany warstwy podstawowej oraz warstwę elastomeru polimocznikowego na zewnętrznej powierzchni betonowej warstwy podkładu uszczelniającego do betonu. Wtórna warstwa wykonana jest z betonu z osadzonymi wewnątrz siatkami z włókien bazaltowych. Siatki z bazaltu o dużej wytrzymałości na rozciąganie są montowane wewnątrz warstwy wtórnej, wzmocnienia z betonu zbrojonego skutecznie pozwalają zahamować powstawanie pęknięć naprężających, a elastomer polimocznikowy jest natryskiwany na zewnętrzną ścianę warstwy betonowej, aby służyć jako materiał odporny na niekorzystne działanie temperatury.

Kompozycję polimocznika zastosowano również do zabezpieczenia betonu w wynalazku opisanym w opisie CN206385569. Model użytkowy przedstawia pręt zbrojeniowy zawierający warstwę betonu na powierzchni pręta zbrojeniowego, zaopatrzonego w materiał kompozytowy z włókna bazaltowego poza warstwą betonu oraz warstwę zewnętrzną elastomeru polimocznikowego. Ponadto pręt zbrojeniowy zaopatrzone jest w zmodyfikowaną tkaninę z włókna bazaltowego na powierzchni elastomerów polimocznikowych. W opisie wynalazku CN107215027 (A) przedstawiono recepturę otrzymywania materiału dekoracyjnego składającego się z warstwy wodoodpornej, warstwy antyoksydacyjnej, warstwy wzmocnionej, warstwy przepuszczalnej dla powietrza i kompozytowego rdzenia. Warstwa wodoodporna jest wykonana z poliuretanu, warstwa antyoksydacyjna składa się z węgla krzemu, warstwa wzmocniona wykonana jest ze stopu tytanowego wzmocnionego nanorurkami węglowymi, a warstwa przepuszczalna dla powietrza jest warstwą mieszaną z włókien jutowych i włókien poliestrowych w stosunku 7:4. Kompozytowa płyta wykonana jest z: proszku drzewnego, sproszkowanego włókna drzewnego, niealkalicznych ciętych włókien szklanych, polietylenu o wysokiej gęstości, włókien soi, części włókien bazaltowych, części mannitolu i silanowego środka sprzęgającego. Przedstawiony materiał dekoracyjny charakteryzuje się dobrą wodoszczelnością i przepuszczalnością powietrza, odpornością na wstrząsy, ma stabilną strukturę i wyższą wytrzymałość oraz długą żywotność. Wynalazek przedstawiony w opisie CN106947278 (A) pokazuje skład tworzywa sztucznego na podstawie 50–60 części nienasyconej żywicy poliestrowej, 30–40 części żywicy epoksydowej, 20–30 części żywicy poliuretanowej i 25–35 części włókien bazaltowych. Wzmocnione włóknami tworzywo sztuczne ma wysoką wytrzymałość i jest trudne do starzenia. Rozwiązanie znane z opisu CN107201054 (A) przedstawia natomiast wysokowytrzymały kompozytowy materiał dekoracyjny składający się z warstwy odpornej na zużycie, warstwy przepuszczalnej, warstwy izolacyjnej, warstwy buforowej i kompozytowej płyty rdzenia. Warstwami odpornymi na zużycie są powłoki na bazie siarczku polifenylenu, włókna lniane stanowią oddychające warstwy, warstwami termoizolacyjnymi są warstwy kompozytowe z pianki polistyrenowo-poliuretanowej, warstwy buforowe wykonane są z metalu. Płyta kompozytowa składa się z proszku drzewa sandałowego, sproszkowanego bambusa (*neosinocalamus affinis*), niealkalicznych ciętych włókien szklanych, części polie-

tylenu wysokiej gęstości, zwierzęcego proszku kostnego, włókien bazaltowych, mannitolu i środka stabilizującego. Kompozytowy materiał dekoracyjny ma dobrą odporność na zużycie, przepuszczalność gazów i stabilność, wysoką wytrzymałość i długą żywotność.

W opisie patentowego US20140155504A1 znane są poliuretanowe materiały kompozytowe zawierające włókna bazaltowe. W rozwiązaniu tym włókna bazaltowe i napełniacze dodawane są do polioliu lub izocyjanianu, natomiast w przypadku wynalazku do przedmieszki poliaminowej, co w sposób istotny kształtuje warunki procesu.

Ze względu na brak w dostępnej literaturze receptury jak również opisu metody zwiększenia wytrzymałości mechanicznej kompozytów na osnowie elastomerów polimocznikowych, poliuretanowych oraz hybrydowych polimocznikowo-poliuretanowych poprzez zastosowanie napełniaczy w postaci krótkich włókien pochodzenia mineralnego, podjęto badania w tym zakresie.

Otrzymane zgodnie z wynalazkiem kompozyty umożliwią wykonanie szybkowiązających powłok zabezpieczających lub materiałów w postaci szpachli, klejów lub odlewów o stabilnych właściwościach przetwórczych. Ponadto zaletą tych materiałów jest wysoka sztywność i wytrzymałość mechaniczna.

Istotą wynalazku jest sposób wytworzenia kompozytu na osnowie elastomerów polimocznikowych o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej. Metoda modyfikacji polega na tym, że przed procesem sieciowania i kształtowania wprowadza się do części kompozycji polimocznikowej niezawierającej izocyjanianu nieorganiczny napełniacz włóknisty w postaci włókien bazaltowych o długości od 0,5 do 5000 μm w ilości 100% masowych zastosowanego napełniacza, stanowiący od 5% do 30% masowych w stosunku do części kompozycji nie zawierającej izocyjanianu tj. poliaminy. Włókna bazaltowe wprowadza się do części kompozycji niezawierającej izocyjanianu przy użyciu mieszadła mechanicznego z prędkością od 50 obr./min do 7000 obr. min, korzystnie 1000 obr./min, przez co najmniej 3 min., następnie tak uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi odgazowania w celu uzyskania korzystnego efektu, w czasie od 1 min. do 60 min., korzystnie 20 min w komorze próżniowej przy podciśnieniu od 0,1 do 0,9 bar.

Gotowe wyroby z materiału przygotowanego zgodnie z istotą wynalazku kształtuje się poprzez natryskiwanie (odśrodkowe bądź ciśnieniowe) lub odlewanie po połączeniu dyspersji zawierającej poliaminę oraz mikrometryczne włókna bazaltowe, z katalizatorem w postaci izocyjanianu. Gotowe wyroby w postaci cienkościennych lub grubościennych powłok, bądź odlewów poddaje się procesowi dotwardzania w czasie min 24 h w temperaturze pokojowej.

Korzystnym jest także kiedy kompozycje polimocznikowe po wymieszaniu w sposób ciągły, z zastosowaniem mieszalnika statycznego bądź bez jego użycia, z reaktywnym składnikiem mieszaniny (izocyjanianem), kształtuje się metodą odlewania, rozprowadzania ręcznego lub natryskiwania z zastosowaniem urządzeń ciśnieniowych oraz dotwardza w temperaturze otoczenia bądź podwyższonej.

Kompozycja wytworzona zgodnie ze sposobem może zostać zastosowana jako materiał powłokowy lub jako tworzywo do wytwarzania odrębnych wyrobów użytkowych.

Przedmiot wynalazku w przykładach realizacji przedstawiono na rysunku na którym fig. 1 prezentuje zestawienie wytrzymałości doraźnej na rozciąganie kompozycji polimocznikowej Purex AM SL oraz kompozytów polimocznikowych modyfikowanych 5, 10 i 30% mas. mikrometrycznych włókien bazaltowych (BMF) (przykład 1); a fig. 2 – zestawienie wytrzymałości doraźnej na rozciąganie kompozycji polimocznikowej QuickSeal LP Pure 40D oraz kompozytów polimocznikowych modyfikowanych 5, 10 i 30% mas. mikrometrycznych włókien bazaltowych (przykład 2).

Przykład 1

Do dwuskładnikowej kompozycji polimocznikowej o nazwie handlowej Purex AM SL wprowadza się włókna bazaltowe o długości od 0,9 do 150 μm . Mikrometryczne włókna wprowadza się do składnika A (modyfikowanej poliaminy) w ilości 5, 10 i 30% masowych względem modyfikowanej części kompozycji. Mieszanie przeprowadza się z zastosowaniem mieszadła mechanicznego z zastosowaniem komory próżniowej, realizując proces mieszania z prędkością obrotową 1000 obr./min w czasie 15 min. Po tym czasie kompozycje zawierające poliaminę modyfikowaną mikrometrycznymi włóknami bazaltowymi dozowanymi w ilości od 5 do 30% mas. poddaje się procesowi odgazowania w komorze próżniowej przy podciśnieniu 0,02 MPa w czasie 30 min. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadza się do komory jednorazowego kartusza stanowiącego wyposażenie ciśnieniowego pistoletu natryskowego. Czynność tę powtarza się uzupełniając drugą komorę kartusza składnikiem B (izocyjanianem) modyfikowanej kompozycji polimocznikowej Purex AM SL. Następnie po zamontowaniu odpowiednio dobranego mieszalnika statycznego oraz umiejscowieniu kartusza w pistolecie natryskowym, wytworzono powłokę kompozytową o grubości 3 mm \pm 0,2 mm w procesie natryskiwania, z zastosowaniem ciśnienia powietrza

0,65 MPa, natryskując ją na płytę teflonową. Natryśniętą powłokę utwardzano w temperaturze pokojowej w czasie 24 h, a następnie po odformowaniu (oddzieleniu od płyty teflonowej) kondycjonowano przez 7 dni przed realizacją badań mechanicznych. Zestawienie właściwości mechanicznych natryskiwanej kompozycji polimocznikowej Purex AM SL oraz kompozytów polimocznikowych modyfikowanych mikrometrycznymi włóknami bazaltowymi (BMF) oznaczonymi w próbie statycznego rozciągania zgodnie z normą EN ISO 527 przedstawiono na fig. 1. Wprowadzenie do osnowy polimerowej mikrometrycznych włókien bazaltowych powoduje znaczący wzrost wytrzymałości doraźnej na rozciąganie (R_m) oraz wytrzymałości na rozciąganie zmierzonej przy 100% odkształcenia względnego ($R_{m\epsilon=100\%}$). Zwiększający się udział napełniacza nieorganicznego w osnowie skutkuje stopniowym wzrostem wytrzymałości doraźnej na rozciąganie kompozytów.

Przykład 2

Do dwuskładnikowej kompozycji polimocznikowej o nazwie handlowej QuickSeal LP Pure 40D wprowadza się włókna bazaltowe o długości od 0,9 do 150 μm . Napełniacz nieorganiczny wprowadza się do składnika A (modyfikowanej poliaminy) w ilości 5, 10 i 30% masowych względem modyfikowanej części kompozycji. Mieszanie przeprowadza się z zastosowaniem mieszadła mechanicznego, realizując proces mieszania z prędkością obrotową 500 obr./min w czasie 30 min. Po tym czasie kompozycje zawierające poliaminę modyfikowaną mikrometrycznymi włóknami bazaltowymi (BMF) dozowanymi w ilości od 5 do 30% mas. poddaje się procesowi odgazowania w komorze próżniowej przy podciśnieniu 0,02 MPa w czasie 15 min. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadza się do komory jednorazowego kartusza stanowiącego wyposażenie ciśnieniowego pistoletu natryskowego. Czynność powtarza się uzupełniając drugą komorę kartusza składnikiem B (izocyjanianem) modyfikowanej kompozycji polimocznikowej QuickSeal LP Pure 40D. Następnie po zamontowaniu odpowiedniego mieszalnika statycznego oraz umiejscowieniu kartusza w pistolecie natryskowym, wytworzono odlewy poprzez wytłaczanie dwuskładnikowej kompozycji do silikonowych form (bez rozpylania z zastosowaniem sprężonego powietrza) i utwardzano w formach w temperaturze pokojowej w czasie 24 h, a następnie kondycjonowano przez 7 dni przed realizacją badań mechanicznych.

Z wytworzonych płytek o grubości 6 mm pobrano metodą wykrawania znormalizowane próbki do badań realizowanych zgodnie z normą ISO 527. Zestawienie właściwości mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie) natryskiwanej kompozycji polimocznikowej QuickSeal LP Pure 40D oraz kompozytów polimocznikowych modyfikowanych mikrometrycznymi włóknami bazaltowymi (BMF) oznaczonymi w próbie statycznego rozciągania przedstawiono na fig. 2. Wprowadzenie do osnowy polimerowej mikrometrycznych włókien bazaltowych powoduje znaczący wzrost wytrzymałości doraźnej na rozciąganie (R_m) oraz wytrzymałości na rozciąganie zmierzonej przy 100% odkształcenia względnego ($R_{m\epsilon=100\%}$) przy wprowadzeniu 30% mas. napełniacza BMF.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytworzenia kompozytu na osnowie elastomerów polimocznikowych o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej z napełniaczem z włókien bazaltowych, **znamienny tym**, że przed procesem sieciowania i kształtowania kompozytu do części kompozycji nie zawierającej izocyjanianu, wprowadza się nieorganiczny napełniacz włóknisty stanowiący od 5% do 30% masowych w stosunku do poliaminy, w postaci mikrometrycznych włókien bazaltowych o długości od 0,5 do 5000 μm w ilości 100% masowych zastosowanego napełniacza, przy czym mikrometryczne włókna bazaltowe wprowadza się do części kompozycji niezawierającej izocyjanianu przy użyciu mieszadła mechanicznego z prędkością od 50 obr./min do 7000 obr./min, korzystnie 1000 obr./min, przez co najmniej 3 min., następnie tak uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi odgazowania w celu uzyskania korzystnego efektu, w czasie od 1 min. do 60 min., korzystnie 20 min. w komorze próżniowej przy podciśnieniu od 0,1 do 0,9 bar.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozycje polimocznikowe po wymieszaniu w sposób ciągły, z zastosowaniem mieszalnika statycznego bądź bez jego użycia, z reaktywnym składnikiem mieszaniny (izocyjanianem), kształtuje się metodą odlewania, rozprowadzania ręcznego lub natryskiwania z zastosowaniem urządzeń ciśnieniowych oraz dotwardza w temperaturze otoczenia bądź podwyższonej.

Rysunki

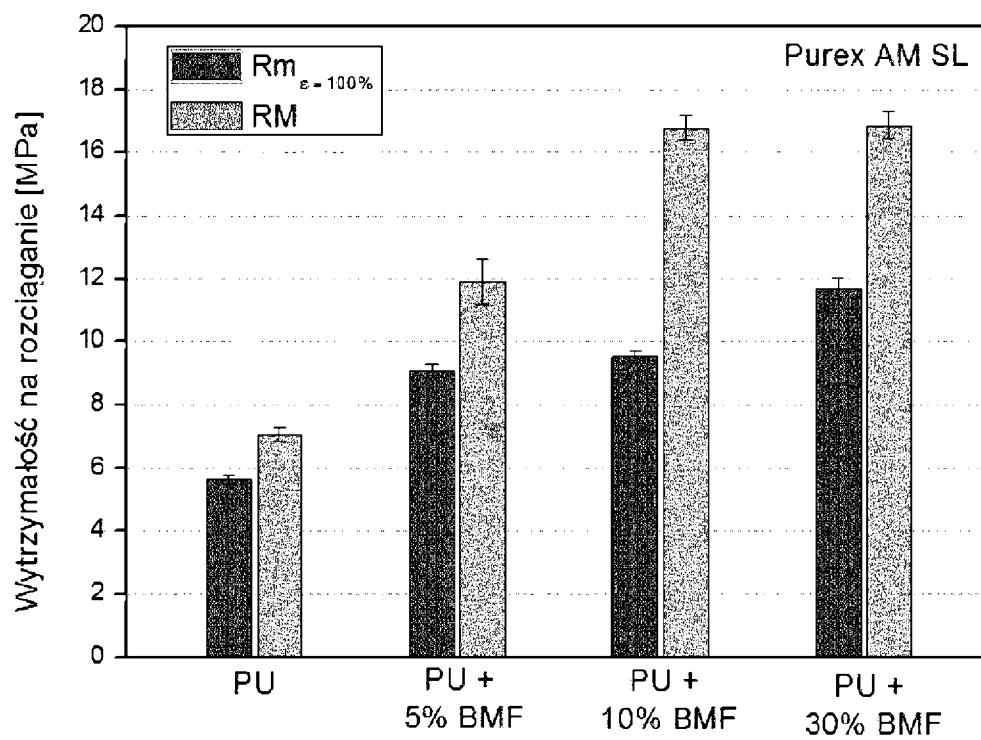


fig.1

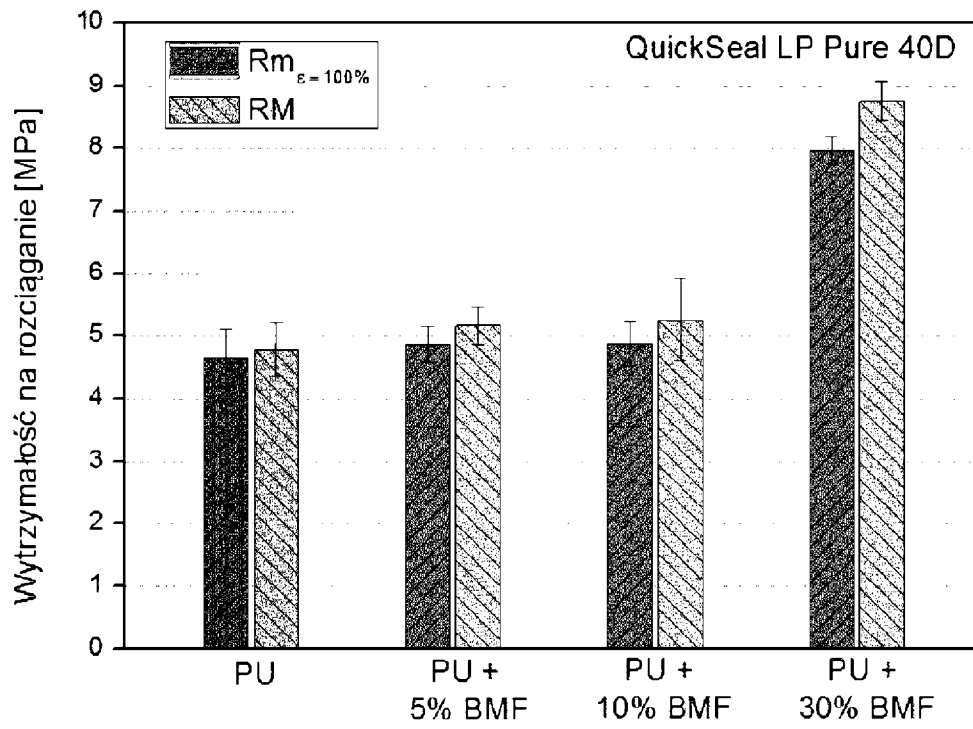


fig. 2