

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **216096**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **396295**

(22) Data zgłoszenia: **12.09.2011**

(51) Int.Cl.

C08L 17/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08J 11/04 (2006.01)

B29C 70/28 (2006.01)

(54) **Kompozyty poliuretanowo-gumowe sieciowane związkami nienasyconymi
oraz sposób ich otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.03.2013 BUP 06/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2014 WUP 02/14

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ADOLF BALAS, Gdańsk, PL

HELENA JANIŁ, Gdańsk, PL

MACIEJ SIENKIEWICZ, Strzelno, PL

JUSTYNA KUCIŃSKA-LIPKA, Gdańsk, PL

PL 216096 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są kompozyty poliuretanowo-gumowe oraz sposób ich otrzymywania.

Znane są kompozyty otrzymywane przy udziale elastomerów uretanowych, poliuretanowych tworzyw piankowych oraz recyklatów gumowych. W znanych sposobach otrzymywania kompozytów recyklaty gumowe stanowią produkt rozdrabniania poużytkowych wyrobów gumowych, przede wszystkim poeksploatacyjnych opon. Obecnie stosowane kompozyty poliuretanowo-gumowe charakteryzują się znacznie niższymi wskaźnikami właściwości mechanicznych, niż otrzymane w sposobie według wynalazku, przy czym wraz z powiększeniem w ich składzie ilości recyklatu gumowego następuje wyraźny ich spadek.

Znane są kompozyty, w których jako osnowę wykorzystuje się kauczuki naturalne i syntetyczne, tworzywa termoplastyczne, żywice epoksydowe oraz polimery uretanowe.

Z opisu zgłoszenia patentowego PL 381426 A1 oraz z publikacji Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., Polimery, 54, 7-8, 530-535, 2009 znane jest wykorzystywanie w kompozytach poliuretanowo-szkłanych grup polimerów uretanowych sieciowanych związkami nienasyconymi oraz sposób ich otrzymywania.

Zastosowanie poliuretanów, jako osnowy tych kompozytów pozwala na uzyskanie materiałów charakteryzujących się wysoką elastycznością, odpornością na ścieranie oraz odpornością na działanie czynników środowiskowych i rozpuszczalników organicznych.

Z opisów patentowych PL 147545 B1 oraz PL 150248 B3 znane są sposoby otrzymywania sieciowanych wilgocią kompozycji gumowo-poliuretanowych charakteryzujących się zdolnością do pochłaniania energii pochodzącej od gwałtownych uderzeń i drgań. Materiały te otrzymuje się w wyniku zmieszania recyklatu gumowego z rozpuszczonym w octanie etylu poliuretanem, zsyntezowanym z diizocyjanianu toluilenu oraz nasyconego oligoeteru uzyskanego z glikolu etylenowego, glikolu propylenowego oraz tlenu propylenu lub dianu i tlenu etylenu, lub pentaeretrytu oraz tlenu etylenowego i propylenowego. Otrzymywane w ten sposób kompozyty wykorzystuje się do pokrywania bieżni sportowych, tarasów oraz wytwarzania płyt izolacyjnych.

Z opisu patentowego PL 175891 B1 znany jest sposób wytwarzania formowanych w prasie wyrobów poliuretanowo-gumowych otrzymywanych z recyklatów gumowych i ciekłego spoiwa poliuretanowego, będącego dyspersją wodną lub olejową polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu.

Z publikacji „Elastomery poliuretanowe napełniane granulatem gumowym”. Polimery, 49, 2, 110-113, (2004) znane są kompozyty poliuretanowo-gumowe otrzymywane z recyklatów gumowych oraz nasyconych lanych elastomerów uretanowych syntezowanych z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, α,ω -dihydroksyoligo(adypinianu etylenowo-dietylenowego) oraz 1,4-butanodiolu.

Z publikacji „Zastosowanie granulatów gumowych”. Elastomery, 5, 7-12, (2001) znane są kompozyty poliuretanowo-gumowe otrzymywane z ciekłego elastomeru uretanowego zsyntezowanego z di(2-hydroksypropylo)polibutadienu, 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, oraz dodatkowo siarki i dwusiarczku tetrametylotiuramu. Z kompozytów poliuretanowo-gumowych otrzymanych tym sposobem otrzymuje się elastyczne kostki brukowe lub opony pełne.

Z opisów patentowych US 6821623 i US 6896964 znane są sposoby otrzymywania poliuretanowo-gumowych materiałów kompozytowych, wykorzystywanych do wytwarzania mat dla zwierząt i nawierzchni placów zabaw. W sposobach tych w pierwszym etapie recyklat gumowy o rozmiarach cząstek 1-3 mm, pochodzący z odpadów gumowych, zawierających kauczuk butadienowo-styrenowy poddawany jest działaniu różnych typów handlowych żywic poliuretanowych otrzymanych na bazie oligodioli i 2,4-diizocyjanianu toluilenu, dodawanych w ilości 1-2% mas. Natomiast w etapie drugim recyklat gumowy posiadający na powierzchni warstwę poliuretanu miesza się z handlowym systemem poliuretanowym zawierającym 4,4'-diizocyjanian difenylometanu, zastosowanym w ilości 1 -20% mas i prasuje pod ciśnieniem.

Z opisu patentowego US 217466 znane są również materiały kompozytowe otrzymywane z elastycznych odpadów gumowych, napełniacza mineralnego i żywicy poliuretanowej. Kompozyty te wykorzystywane są, jako elastyczne nawierzchnie ogólnoużytkowe.

Z opisu patentowego US 4452920 znane są piankowe kompozycje poliuretanowo-gumowe otrzymywane ze spienionych poliuretanów oraz recyklatów gumowych. Kompozyty te wykorzystywane są do produkcji różnorodnych artykułów stosowanych, jako elementy krzeseł, foteli, mebli wypoczynkowych, materacy, wysokiej jakości poduszek oraz tanich opakowań jednorazowych i elastycznych sztucznych nawierzchni. Do otrzymywania znanych piankowych kompozycji poliuretanowo-gumowych

używa się dodatkowo środków pomocniczych, w postaci katalizatorów, związków powierzchniowo-czynnych oraz substancji uplastyczniających.

Kompozyty poliuretanowo-gumowe zawierające elastomery uretanowe i recyklaty gumowe charakteryzują się według wynalazku tym, że zawierają:

- a) od 5 do 95% masowych recyklatu gumowego o rozmiarach cząstek w zakresie 1-4 mm i/lub miał gumowy o rozmiarach cząstek nie większych niż 1 mm, które otrzymywane są w wyniku rozdrabniania odpadów gumowych, korzystnie opon samochodowych;
- b) od 4,6% do 94,9% masowych quasiprepolimerów lub prepolimerów uretanowych i/lub ich mieszanin, posiadające w swej strukturze nienasycone wiązania i zawierające wolne lub zablokowane grupy izocyjanianowe w zakresie od 2 do 30% masowych;
- c) od 0,9% do 47,4% masowych monomerów winylowych, korzystnie styrenu, i/lub monomerów akrylowych, korzystnie metakrylanu metylu i/lub monomerów allilowych, korzystnie 2,4,6-triallyloksy-1,3,5-triazynę i/lub ich mieszaniny.

Sposób wytwarzania kompozytów poliuretanowo-gumowych polegający na mieszaniu recyklatów gumowych z ciekłymi reaktywnymi mieszaninami uretanowymi charakteryzuje się według wynalazku tym, że recyklaty gumowe w ilości od 5 do 95% miesza się w temperaturze od 20 do 80°C z nienasyconymi quasiprepolimerami lub prepolimerami uretanowymi i/lub ich mieszaninami w ilości od 4,6% do 94,9% masowych, nienasyconymi monomerami sieciującymi w ilości od 0,9 do 47,4% masowych, oraz inicjatorami i przyspieszaczami rodnikowej kopolimeryzacji sieciującej, odpowiednio od 0,1 do 0,5% masowych inicjatora i od 0,01 do 0,1% masowych przyspieszacza. Mieszanie prowadzi się przez 5-10 minut i/lub do czasu całkowitego zwilżenia cząstek recyklatu gumowego. Następnie, otrzymaną w ten sposób ciekłą, poliuretanowo-gumową mieszaninę umieszcza się w formie i utwardza przez 5-120 minut, korzystnie 10-90 minut, w temperaturze od 20°C do 150°C, korzystnie od 20°C do 80°C, przy czym korzystnie pod ciśnieniem 1-20 MPa.

Sposób otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych według wynalazku charakteryzuje się niską temperaturą formowania, co wiąże się z mniejszymi nakładami energetycznymi ponoszonymi na proces formowania wyrobów kompozytowych, umożliwiła bardzo łatwe wymieszanie recyklatu gumowego z nienasyconym prepolimerem uretanowym. Dzięki zastosowaniu w sposobie według wynalazku małowielkościowych monomerów winylowych uzyskuje się obniżenie lepkości quasiprepolimerów oraz prepolimerów uretanowych.

Wynalazek, dzięki procesowi sieciowania kompozytów, charakteryzuje się trwałym wiązaniem monomerów winylowych, przez co jest całkowicie bezpieczny dla zdrowia oraz środowiska naturalnego. Możliwość dodatkowego sieciowania kompozytów związkami winylowymi na drodze kopolimeryzacji rodnikowej, inicjowanej chemicznie, fotochemicznie lub radiacyjnie pozwala na trwałe powiązanie poliuretanowej osnowy z recyklatem gumowym, co w konsekwencji wpływa na polepszenie właściwości fizykomechanicznych kompozytów.

Ponadto kompozyty poliuretanowo-gumowe wytwarzane sposobem według wynalazku, ze względu na zastosowanie w ich otrzymywaniu rozdrobnionych odpadów gumowych, należą do materiałów proekologicznych i mogą zostać wykorzystane do otrzymywania jakościowo nowych wyrobów o właściwościach zbliżonych do tradycyjnej gumy i obniżonych materiałowych kosztach wytwarzania.

Kompozyty poliuretanowo-gumowe według wynalazku mogą być stosowane w praktyce do wytwarzania przy ich udziale jakościowo nowych wyrobów o obniżonych materiałowych kosztach wytwarzania w postaci elastycznych podeszew do obuwia, odbijaczy, opon pełnych, chlapaczy oraz nawierzchni boisk sportowych i placów zabaw.

Wynalazek objaśniony jest bliżej w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1

Otrzymywanie kompozytów poliuretanowo-gumowych sieciowanych styrenem, otrzymanych z nienasyconych poli(estrourethanów) o końcowym stosunku molowym grup NCO/OH równym 2/1 oraz recyklatu gumowego użytego w ilości od 10 do 60% masowych.

Do ogrzewanego czaszą grzejną reaktora szklanego o pojemności 250 cm³, wyposażonego w mieszadło mechaniczne, termometr, kapilarę doprowadzającą azot i nasadkę ze środkiem suszącym w postaci CaCl₂ wprowadza się nienasycony oligo(alkilenoestro)diol (OAE) o liczbie hydroksylowej L_{OH}=87 mg KOH/g, zsyntezowany z 35,6% masowych glikolu etylenowego, 34,9 masowych kwasu adypinowego, 11,7% masowych bezwodnika ftalowego oraz 17,7% masowych bezwodnika maleinowego.

Następnie do OAE dodaje się 66% masowych 4,4'-diizocyjanianu difenyloketonu (MDI) i przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 80°C przez 1h prowadzi reakcję syntezy quasiprepolimeru uretanowego o stosunku molowym grup [NCO/OH] równym 10/1.

W celu otrzymania nienasyconych prepolimerów uretanowych do otrzymanego quasiprepolimeru uretanowego wprowadza się 48,5% masowych OAE i w temperaturze 60°C przez ok. 20 min, prowadzi reakcję syntezy prepolimerów uretanowych, o końcowym stosunku molowym NCO/OH równym 2,0/1.

Do ochłodzonej do temperatury pokojowej mieszaniny reakcyjnej dodaje się w kolejnym etapie 18% mas. styrenu oraz 0,2% mas. wodoronadtlenku etylometyloketonu i 0,02% mas. 2-etyloheksanianu kobaltu.

Otrzymaną w ten sposób ciekłą mieszaninę reaktywną przenosi się do komory mieszalnika zetowego i miesza z 10-60% mas. recyklatu gumowego o rozmiarach ziaren poniżej 1 mm, otrzymanego w wyniku rozdrabniania użytkowych opon samochodowych w temperaturze otoczenia. Proces mieszania recyklatu gumowego z ciekłymi reaktywnymi mieszaninami prowadzi się przy prędkości obrotowej rotorów mieszalnika wynoszącej 100 obr/min, w czasie 5 min.

Przygotowaną w ten sposób mieszaninę umieszcza się następnie w dwugniazdowej formie stalowej, o wymiarach 120x100x2mm i prasuje przez 90 min w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem 5 MPa.

W ten sposób otrzymuje się kompozyt o uzyskanych właściwościach mechanicznych zestawionych w tabeli 1, która obrazuje właściwości kompozytów otrzymanych sposobem według wynalazku dla różnych zawartości recyklatu gumowego.

Tabela 1

Właściwości	Zawartość recyklatu gumowego [% mas.]					
	10%	20%	30%	40%	50%	60%
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	35,3	12,3	13,0	11,4	7,6	7,7
Wydłużenie w chwili zerwania [%]	14	209	289	270	348	351
Twardość	99	79	76	78	73	72
Ścieralność według Schoppera-Scholbacha [cm ³]	0,149	0,071	0,065	0,072	0,069	0,065
Gęstość [g/cm ³]	1,259	1,236	1,214	1,213	1,201	1,185

Przykład 2

Otrzymywanie kompozytów poliuretanowo-gumowych sieciowanych styrenem otrzymanych z recyklatu gumowego oraz nienasyconych poli(estro-eterouretanów) o końcowym stosunku molowym grup NCO/OH w zakresie od 1/1 do 3/1.

Do reaktora jak w przykładzie 1 wprowadza się oligo(alkilenoestroetero)diol (OAE) o liczbie hydroksylowej $L_{OH}=77,8$ mg KOH/g, zsyntezowany z 18,5% masowych glikolu dietylenowego (DEG), 52,4% masowych α,ω -dihydroksy[oligo(oksyetylenu)] (POE o masie cząsteczkowej równej 300), 9,2% masowych kwasu adypinowego (KA), oraz 19,9% masowych bezwodnika maleinowego (BM).

Następnie do otrzymanego OAE dodaje się 66,4% mas. 4,4'-diizocyjanianu difenyloketonu (MDI) i przy ciągłym mieszaniu, w temperaturze 80°C przez 1h prowadzi reakcję syntezy quasiprepolimeru uretanowego o stosunku molowym grup [NCO/OH] równym 10/1.

W kolejnym etapie otrzymuje się nienasycone prepolimery uretanowe o końcowym stosunku molowym NCO/OH w zakresie od 1,0/1 do 3,0/1. W tym celu do nienasyconego quasiprepolimeru uretanowego wprowadza się od 31,7% do 51,9% masowych OAE i przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 60°C, przez 20 min. prowadzi reakcję syntezy prepolimerów uretanowych.

Do ochłodzonej do temperatury pokojowej mieszaniny reakcyjnej w kolejnym etapie dodaje się od 21,5 do 22,7% mas styrenu oraz 0,2% mas. wodoronadtlenku etylometyloketonu i 0,02% mas. 2-etyloheksanianu kobaltu.

Otrzymaną w ten sposób ciekłą mieszaninę reaktywną przenosi się do komory mieszalnika zetowego i miesza z 40% mas. recyklatu gumowego o rozmiarach ziaren nie większych niż 1 mm, który otrzymano w wyniku rozdrabniania użytkowych opon samochodowych w warunkach kriogenicznych. Proces mieszania recyklatu gumowego z ciekłymi reaktywnymi mieszaninami prowadzi się przy prędkości obrotowej rotorów mieszalnika wynoszącej 100 obr/min, w czasie 5 min.

Tak przygotowaną mieszanę umieszcza się następnie w dwugniazdowej formie stalowej, o wymiarach 120x100x2mm i prasuje przez 90 min w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem 5 MPa. Właściwości mechaniczne uzyskanych kompozytów zestawiono w tabeli 1, która obrazuje właściwości kompozytów otrzymanych sposobem według wynalazku z 40% masowych recyklatu gumowego oraz poli(estro-eterouretanów) o końcowym stosunku molowym grup NCO/OH w zakresie od 1/1 do 3/1.

T a b e l a 2

Właściwości	Stosunek molowy NCO/OH osnowy			
	1,5/1	2/1	2,5/1	3/1
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	4,4	6,2	6,8	3,2
Wydłużenie w chwili zerwania [%]	180	140	139	208
Twardość	65	72	78	80
Ścieralność według Schoppera-Scholbacha [cm ³]	0,344	0,300	0,277	0,280
Gęstość [g/cm ³]	1,175	1,229	1,235	1,235

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyty poliuretanowo-gumowe zawierające elastomery uretanowe i recyklaty gumowe, **znamiennie tym**, że zawierają:

a) od 5 do 95% masowych recyklatu gumowego o rozmiarach cząstek w zakresie 1-4 mm i/lub miał gumowy o rozmiarach cząstek nie większych niż 1 mm, które otrzymywane są w wyniku rozdrabniania odpadów gumowych, korzystnie opon samochodowych;

b) od 4,6% do 94,9% masowych quasiprepolimerów lub prepolimerów uretanowych i/lub ich mieszanin, posiadające w swej strukturze nienasycone wiązania i zawierające wolne lub zablokowane grupy izocyjanianowe w zakresie od 2 do 30% masowych;

c) od 0,9% do 47,4% masowych monomerów winylowych, korzystnie styrenu, i/lub monomerów akrylowych, korzystnie metakrylanu metylu i/lub monomerów allilowych, korzystnie 2,4,6-triallyloksy-1,3,5-triazynę i/lub ich mieszaniny.

2. Sposób wytwarzania kompozytów poliuretanowo-gumowych polegający na mieszanii recyklatów gumowych z ciekłymi reaktywnymi mieszaninami uretanowymi, **znamienny tym**, że recyklaty gumowe w ilości od 5 do 95% miesza się w temperaturze od 20 do 80°C z nienasyconymi quasiprepolimerami lub prepolimerami uretanowymi i/lub ich mieszaninami w ilości od 4,6% do 94,9% masowych, nienasyconymi monomerami sieciującymi w ilości od 0,9 do 47,4% masowych, oraz inicjatorami i przyspieszaczami rodnikowej kopolimeryzacji sieciującej, odpowiednio od 0,1 do 0,5% masowych inicjatora i od 0,01 do 0,1% masowych przyspieszacza, przy czym mieszanie prowadzi się przez 5-10 minut i/lub do czasu całkowitego zwilżenia cząstek recyklatu gumowego, następnie otrzymaną w ten sposób ciekłą, poliuretanowo-gumową mieszaninę umieszcza się w formie i utwardza przez 5-120 minut, korzystnie 10-90 minut, w temperaturze od 20°C do 150°C, korzystnie od 20°C do 80°C, przy czym korzystnie pod ciśnieniem 1-20 MPa.

