

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243711 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438725**

(22) Data zgłoszenia: **2021.08.11**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.02.13 BUP 07/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.10.02 WUP 40/2023**

(51) MKP:

C08G 18/08 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

C08K 3/016 (2018.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
SYLWIA CZŁONKA, Bełchatów, PL
KAROLINA MIEDZIŃSKA, Łódź, PL
ANNA STRĄKOWSKA, Łódź, PL
KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL

(74) Pełnomocnik:
Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności

PL 243711 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, stosowanej głównie w branży budowlanej.

Obecnie materiały poliuretanowe stanowią jedną z najlepiej rozwiniętych grup polimerowych. Różnorodność surowców oraz modyfikatorów wykorzystywanych podczas syntezy, a także możliwość modyfikacji ich wzajemnego stosunku ilościowego pozwala na otrzymywanie produktów o szerokiej gamie właściwości. Zasady Zrównoważonego Rozwoju oraz stale rosnące wymagania środowiskowe wpływają na ciągłe poszukiwanie rozwiązań związanych z poprawą właściwości materiałów polimerowym przy jednoczesnym ograniczeniu ich niekorzystnego działania na środowisko.

Wśród napełniaczy kompozycji przeznaczonych do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych ciesząc się rosnącym zainteresowaniem wymienia się surowce pochodzenia naturalnego. Wykorzystanie tych materiałów niesie za sobą szereg zalet, wśród których można wymienić poprawę właściwości mechanicznych, fizycznych, a także aplikacyjnych otrzymywanych produktów. Uwagę skupia się głównie na napełniaczach lignocelulozowych pozyskiwanych często z odpadów naturalnych, co pozwala zagospodarować tego typu odpady oraz mineralnych napełniaczach warstwowych, będących naturalnym sposobem na rozwiązanie problemu związanego z palnością pianek. Niewielka odporność termiczna oraz stosunkowo duża palność są jednymi z głównych ograniczeń wykorzystania naturalnych napełniaczy lignocelulozowych jak chodzi o zmniejszanie palności pianek poliuretanowych. Powyżej temperatury 230°C następuje pogorszenie właściwości modyfikatorów i ich rozkład. W związku z tym rosnącym zainteresowaniem cieszą się naturalne napełniacze warstwowe, które podczas procesu spalania potrafią tworzyć warstwę na powierzchni zmodyfikowanego materiału, będącą skuteczną barierą transportu masy i w konsekwencji wpływać na poprawę właściwości palnych otrzymanych polimerów. W celu zwiększenia możliwości zastosowania naturalnych napełniaczy poddaje się je modyfikacjom chemicznym i fizycznym, na przykład wysokoenergetycznemu mieleniu umożliwiającemu funkcjonalizację powierzchniową stosowanych modyfikatorów.

Z opisu zgłoszenia patentowego P. 436751 jest znana kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, na bazie polioliu, zawierająca na 100 części wagowych polioliu 120 części wagowych 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, 14 części wagowych antypirenu, 0,2 części wagowe katalizatora oraz jako napełniacz włókna kokosa zmielone na nanocząstki w procesie wysokoenergetycznego mielenia oraz zmodyfikowane naturalnym uniepalniaczem w postaci kaolinu dodanym w ilości 120 części wagowych / 100 części wagowych zmielonych włókien kokosa, użyte w ilości 1 – 5 części wagowych na 100 części wagowych polioliu.

W opisie zgłoszenia patentowego P. 437334 ujawniono kompozycję do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, na bazie polioliu, zawierającą na 100 części wagowych polioliu 160 części wagowych 4,4'-diizocyjanianu difenylometan, 6,8 części wagowych katalizatorów tj. oktanianu potasu 6 części wagowych oraz octanu potasu rozpuszczonego w poliglikolu 0,8 części wagowych, jako napełniacz zmielony na nanocząstki niewykorzystany destylat lawendy zmodyfikowany przez dodanie kaolinu lub hydroksypatytu w ilości 1 część wagowa na 1 część wagową zmielonego destylatu lawendy, w ilości 2 części wagowe na 100 części wagowych polioliu, a nadto zawierająca na 100 części wagowych polioliu 2,5 części wagowych środka powierzchniowo czynnego, 0,5 części wagowych wody, 11 części wagowych mieszaniny pentanu i cyklopentanu o stosunku wagowym składników 1:1.

Znana jest także, z opisu zgłoszenia patentowego P. 437949, kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, na bazie polioliu, zawierająca na 100 części wagowych polioliu 120 części wagowych 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, 14 części wagowych antypirenu, 0,2 części wagowe katalizatora oraz napełniacz pochodzenia roślinnego w postaci pestek moreli zmielonych w procesie wysokoenergetycznego mielenia na cząstki o rozmiarach 1,5 – 5,5 μm oraz zmodyfikowanych kazeiną użytą w ilości 120 części wagowych na 100 części wagowych zmielonych pestek moreli, w ilości 1 – 5 części wagowych na 100 części wagowych polioliu.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN108623783 oraz z czasopisma *e-Polymers* 2019, 19: 563–573 jest znane zastosowanie wermikulitu jako napełniacza w kompozycji sztywnych pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności.

Celem wynalazku jest opracowanie składu kompozycji do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, w której jako napełniacz wykorzystuje się surowce pochodzenia naturalnego.

Kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, na bazie polioliu, zawierająca na 100 części wagowych polioliu 160 części wagowych 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, 6,8 części wagowych katalizatorów tj. oktanianu potasu 6 części wagowych oraz octanu potasu rozpuszczonego w poliglikolu 0,8 części wagowych, a nadto 2,5 części wagowych silikonowego środka powierzchniowo czynnego, 0,5 części wagowych wody, 11 części wagowych mieszaniny pentanu i cyklopentanu o stosunku wagowym składników 1:1, zawierająca napełniacz pochodzenia naturalnego, **według wynalazku** jako napełniacz zawiera wermikulit zmielony na cząstki o rozmiarach 0,7 – 2,5 μm i zmodyfikowany kazeiną, chitozanem lub białkiem ziemniaczanym, użytymi w ilości 1 część wagowa na 1 część wagową wermikulitu, przy czym kompozycja zawiera 2 części wagowe napełniacza na 100 części wagowych polioliu.

Wermikulit jest inertny chemicznie, niepalny i nietoksyczny. Interesującą jego właściwością jest możliwość eksfoliacji w warunkach podwyższonej temperatury. Właściwości te pozwalają na efektywne wykorzystanie wermikulitu w tworzywach polimerowych jako naturalnego uniepalniacza, przy czym modyfikacje chitozanem, kazeiną oraz białkiem ziemniaczanym, będącymi również substancjami zdolnymi do zmniejszenia palności, intensyfikują właściwości uniepalniające wermikulitu. Porównując palność sztywnych pianek poliuretanowych z kompozycji według wynalazku z palnością sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych z kompozycji zawierających inne napełniacze pochodzenia naturalnego oraz z palnością sztywnych pianek zawierających jako napełniacz niemodyfikowany wermikulit, obserwuje się wyniki do około 10% lepsze w przypadku pianek otrzymanych z kompozycji według wynalazku. Porównując ilość wydzielanego ciepła i indeks tlenowy pianek otrzymanych z kompozycji według wynalazku i pianek otrzymanych z kompozycji zawierających jako napełniacz szalwią oraz szalwią modyfikowaną montmorylonitem, pianki z kompozycji według wynalazku wykazują mniejszą ilość wydzielanego ciepła (5 – 8%) oraz wyższe wartości indeksu tlenowego (8 – 10%). Natomiast porównując wyniki badań palnościowych pianek poliuretanowych otrzymanych z kompozycji według wynalazku z piankami otrzymanymi z kompozycji zawierających jako napełniacz zmielone pestki moreli oraz pestki moreli modyfikowane kazeiną, pianki z kompozycji wynalazku wykazują wyższe wartości indeksu tlenowego (do około 5%) oraz mniejszą ilość wydzielanych gazów: CO (6%) i CO₂ (10%).

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek przedstawiający wykres ilustrujący wyniki maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (HRR) sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych z kompozycji wytworzonych w przykładach. Części podane w przykładach oznaczają części wagowe.

Przykład I

Przygotowano kompozycję o składzie:

komponent A	– 100 części,
komponent B	– 160 części,
katalizator Kosmos 75	– 6 części,
katalizator Kosmos 33	– 0,8 części,
środek powierzchniowo czynny Tegostab B8513	– 2,5 części,
woda	– 0,5 części,
mieszanina pentanu z cyklopentanem o stosunku wagowym składników 1:1	– 11 części,
wermikulit zmielony na cząstki o rozmiarach 0,7 – 2,5 μm i zmodyfikowany kazeiną dodaną w ilości 1 część/1 część wermikulitu	– 2 części.

Z kompozycji tej wytworzono sztywną piankę poliuretanową przez zmieszanie jej składników, po czym określono parametry palnościowe wytworzonej pianki tj. średniego czasu do trwałego zapłonu (T_{zap}), całkowitego uwolnionego ciepła (THR), ilości uwolnionego CO (COY), ilości uwolnionego CO₂ (CO₂Y) oraz indeksu tlenowego (LOI).

Równocześnie dla celów porównawczych przygotowano kompozycję referencyjną A o składzie:

komponent A	– 100 części,
komponent B	– 160 części,
katalizator Kosmos 75	– 6 części,
katalizator Kosmos 33	– 0,8 części,
silikonowy środek powierzchniowo czynny Tegostab B8513	– 2,5 części,
woda	– 0,5 części,
mieszanina pentanu z cyklopentanem o stosunku wagowym składników 1:1	– 11 części.

Z kompozycji tej wytworzono sztywną piankę poliuretanową przez zmieszanie jej składników, po czym określono parametry palnościowe wytworzonej pianki tj. T_{zap} , THR, COY, CO₂Y oraz LOI.

Dla celów porównawczych przygotowano także kompozycję referencyjną B o składzie:

poliol o nazwie handlowej STEPANPOL PS-2352 – komponent A	– 100 części,
polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu o nazwie handlowej Purocyn B – komponent B	– 160 części,
katalizator – oktanian potasu, o nazwie handlowej Kosmos 75	– 6 części,
katalizator – octan potasu rozpuszczony w poliglikolu, o nazwie handlowej Kosmos 33	– 0,8 części,
silikonowy środek powierzchniowo czynny o nazwie handlowej Tegostab B8513	– 2,5 części,
woda	– 0,5 części,
mieszanina pentanu z cyklopentanem o stosunku wagowym składników 1:1	– 11 części,
vermikulit zmielony na cząstki o rozmiarach 0,7 – 2,5 μm	– 2 części.

Z kompozycji tej wytworzono sztywną piankę poliuretanową przez zmieszanie jej składników, po czym określono parametry palnościowe wytworzonej pianki tj. T_{zap} , THR, COY, CO₂Y oraz LOI.

Przykład II

Przygotowano kompozycję o składzie:

komponent A	– 100 części,
komponent B	– 160 części,
katalizator Kosmos 75	– 6 części,
katalizator Kosmos 33	– 0,8 części,
silikonowy środek powierzchniowo czynny Tegostab B8513	– 2,5 części,
woda	– 0,5 części,
mieszanina pentanu z cyklopentanem o stosunku wagowym składników 1:1	– 11 części,
vermikulit zmielony na cząstki o rozmiarach 0,7 – 2,5 μm i zmodyfikowany chitozanem dodanym w ilości 1 część/1 część vermikulitu	– 2 części.

Z kompozycji tej wytworzono sztywną piankę poliuretanową przez zmieszanie jej składników, po czym określono parametry palnościowe wytworzonej pianki tj. T_{zap} , THR, COY, CO₂Y oraz LOI.

Przykład III

Przygotowano kompozycję o składzie:

komponent A	– 100 części,
komponent B	– 160 części,
katalizator Kosmos 75	– 6 części,
katalizator Kosmos 33	– 0,8 części,
silikonowy środek powierzchniowo czynny Tegostab B8513	– 2,5 części,
woda	– 0,5 części,
mieszanina pentanu z cyklopentanem o stosunku wagowym składników 1:1	– 11 części,
vermikulit zmielony na cząstki o rozmiarach 0,7 – 2,5 μm i zmodyfikowany białkiem ziemniaczanym dodanym w ilości 1 część/1 część vermikulitu	– 2 części.

Dalej postępowano jak w przykładzie II.

W poniższej tabelicy przedstawiono wyniki badania parametrów palnościowych tj. T_{zap} , THR, COY, CO₂Y oraz LOI pianek otrzymanych z kompozycji w przykładach I – III.

Tablica

Nr przykładu	Średni czas do trwałego zapłonu, T_{zap} [s]	Całkowite uwolnione ciepło, THR [MJ m ⁻²]	Ilość wydzielonego CO, COY [kg kg ⁻¹]	Ilość wydzielonego CO ₂ , CO ₂ Y [kg kg ⁻¹]	Indeks tlenowy, LOI [%]
kompozycja referencyjna (bez napełniacza)	4	21,7	0,376	0,385	20,1
kompozycja referencyjna (z wermikulitem niezmodyfikowanym)	5	21,1	0,317	0,281	21,2
I	6	19,9	0,347	0,301	22,8
II	5	20,7	0,328	0,282	21,6
III	6	20,1	0,331	0,280	22,5

Zastrzeżenie patentowe

1. Kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, na bazie polioliu, zawierająca na 100 części wagowych polioliu 160 części wagowych 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, 6,8 części wagowych katalizatorów tj. oktanianu potasu 6 części wagowych oraz octanu potasu rozpuszczonego w poliglikolu 0,8 części wagowych, a nadto 2,5 części wagowych silikonowego środka powierzchniowo czynnego, 0,5 części wagowych wody, 11 części wagowych mieszaniny pentanu i cyklopentanu o stosunku wagowym składników 1:1, zawierająca napełniacz pochodzenia naturalnego, **znamienna tym**, że jako napełniacz zawiera wermikulit zmielony na cząstki o rozmiarach 0,7 – 2,5 μm i zmodyfikowany kazeiną, chitozaniem lub białkiem ziemniaczanym, użytymi w ilości 1 część wagowa na 1 część wagową wermikulitu, przy czym kompozycja zawiera 2 części wagowe napełniacza na 100 części wagowych polioliu.

Rysunek

