RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234034**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416047**

(22) Data zgłoszenia: **05.02.2016**

(51) Int.Cl.
C01B 25/32 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

(54) **Zastosowanie modyfikowanego hydroksyapatytu jako stabilizatora termicznego dla poliacetali**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
16.08.2017 BUP 17/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
KINGA PIELICHOWSKA, Kraków, PL
KLAUDIA KRÓL, Zakliczyn, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 234034 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie modyfikowanego hydroksyapatytu jako stabilizatora termicznego dla poliacetali.

Jednym z najważniejszych parametrów użytkowych polimerów, tworzyw i kompozytów polimerowych jest stabilność termiczna, która określa górną granicę temperaturową stosowalności tych materiałów. W praktyce przemysłowej, w czasie przetwarzania materiałów polimerowych, zwykle wykazują one tendencję do rozkładu w temperaturach przetwarzania. Stosuje się wtedy stabilizatory termiczne tzw. termostabilizatory, które poprawiają ich odporność termiczną.

Jak opisano w wielu publikacjach m.in. Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and their Nanocomposites pod redakcją Sigrid Luftl, Visakh P. M., Sarath Chandran [Lüftl, S., V.P. M, and S. Chandran, Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and their Nanocomposites. Polymer Science and Plastics Engineering. 2014: Wiley] polimery poliacetalowe używane są w różnych gałęziach przemysłu: elektrotechnice, mechanice, przemyśle motoryzacyjnym, a także do wytwarzania wyrobów powszechnego użytku. W szczególności polioksymetylen (POM) o wzorze ogólnym $(OCH_2)_n$ stanowi tworzywo konstrukcyjne wysokiej jakości i charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną, dużą sztywnością, niskim współczynnikiem tarcia i niską absorpcją wilgoci. Właściwości POM pozwalają na zastosowanie go jako tworzywa alternatywnego głównie dla metali takich jak np. aluminium, cynk lub stali żelaznych, a także dla innych materiałów np. drewna, szkła czy ceramiki. Stosuje się go m. in. do wyrobu kół zębatych, łożysk, pierścieni, łańcuchów, korpusów i części pomp, uchwytów, zacisków, zamków błyskawicznych, podkładek pod meble, jak również wykorzystuje w aplikacjach biomedycznych.

Poliacetale i tworzywa polacetalowe przetwarza się metodami typowymi dla wszystkich tworzyw termoplastycznych m. in. metodą wtrysku i wytłaczania, co wymaga stosowania wysokich temperatur.

Pod wpływem podwyższonej temperatury zachodzi depolimeryzacja łańcucha POM i jego rozkład, który rozpoczyna się od grup końcowych, a następnie zachodzi również statystycznie wzdłuż makrołańcucha i jest warunkowany trwałością poszczególnych wiązań oraz temperaturą. W warunkach homolitycznego rozpadu wiązań powstają wolne rodniki, które inicjują i katalizują proces rozkładu termicznego POM.

W pierwszej kolejności następuje pękanie wiązań słabszych tj. C-O, a następnie rozpadowi ulegają wiązania C-C. Tłumaczy to większą stabilność termiczną kopolimeru POM, gdzie w łańcuchu polimerowym obecne są wiązania C-C oraz C-O, w porównaniu do stabilności termicznej homopolimeru, w którego łańcuchu głównym występują jedynie wiązania C-O. Procesowi degradacji termicznej łańcucha głównego towarzyszy pękanie wiązań C-H i tworzenie się wolnych rodników wodorowych.

W przypadku kopolimeru POM w pierwszej kolejności następuje odrywanie kolejnych cząsteczek monomeru (formaldehydu) począwszy od grup końcowych łańcucha polimerowego do czasu napotkania fragmentu pochodzącego od komonomeru, kiedy to następuje blokowanie dalszego rozrywania łańcucha polimerowego i dopiero po przekroczeniu energii dysocjacji wiązań C-C zachodzi dalsza degradacja. Degradacja termiczna POM jest procesem autokatalitycznym, ponieważ wydzielający się formaldehyd oraz kwas mrówkowy powstający w wyniku utleniania formaldehydu katalizują dalszą depolimeryzację łańcuchów POM. Zjawisko to prowadzi do pogorszenia właściwości użytkowych uzyskiwanych wyrobów, dlatego mimo tak licznych zalet polimery poliacetalowe i tworzywa poliacetalowe nie były początkowo wykorzystywane w przemyśle na tak szeroką skalę, jak obecnie.

Od dawna prowadzone są liczne badania nad stabilizatorami termicznymi, wpływającymi na poprawę stabilności termicznej POM co pozwoliłoby na rozszerzenie temperaturowego zakresu stosowalności tego materiału.

Znane są z licznych zgłoszeń patentowych i opisów patentowych np. US3903197 A, US5128405 A, US4837400 A, US4342680 A, US4506053 A, US3743614 A, US4386178 A, US6602953 B1 związki stosowane jako stabilizatory cieplne do polimerów poliacetalowych i tworzyw poliacetalowych. Występują one zwykle w postaci mieszaniny antyutleniacza i stabilizatora cieplnego oraz środka wyłapującego formaldehyd. Jako antyutleniacze stosowane są przede wszystkim fenolowe antyoksydanty takie jak tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroksyfenylo]propionian, pentaerytryt, 2,2'-metyleno bis(4-metylo-6-t-butylofenol), 1,3,5-trimetylo-2,4,6-tris(3,5-di-t-butylo-4-hydroksy-benzylo)-benzen, 4,4'-metyleno-bis(2,6-di--t-butylofenol), 4,4'-butylideno-bis(6-t-butylo-3-metylofenol), 1,6-heksanodiol, 2,2'-tiodietylo-bis[3-(3,5--di-t-butylo-4-hydroksyfenylo)propionian], n-octadecyl 3-(4'-hydroksy-3',5'-di-t- butylofenylo]propionian, di-stearylo-3,5-di-t-butylo-4-hydroksybenzylo-fosfonian, trietylenoglikolo-bis[3-(3-t-butylo-5-metylo-4-hy-

droksyfenylo)propionian], 2-t-butylo-6-(3-t-butylo-5-metylo-2-hydroksybenzylo)-4-metylofenyloakrylan i N,N'-heksametylenobis(3,5-di-t-butylo-4-hydroksyhydrocynamamid). Jako stabilizatory ciepła używa się krzemiany lub glicerofosforany metali ziem alkalicznych, metale ziem alkalicznych takie jak wapń, bar i stront, lub sole tych metali z nasyconymi i nienasyconymi kwasami karboksylowymi, wodorotlenek magnezu, inne wodorotlenki, sole kwasów nieorganicznych, sole kwasów karboksylowych oraz alkoksydy metali ziem alkalicznych. Jako środki wyłapujące formaldehyd stosuje się związki zdolne do reakcji z formaldehydem np. związki zawierające azot (dicyjanodiamidy, aminowe pochodne triazyny, kopolikondensaty aminopochodnej triazyny i formaldehydu), polimery zawierające reaktywny atom azotu (poliamidy, polimery otrzymane poprzez polimeryzację akryloamidu i jego pochodnych oraz polimery zawierające grupy funkcyjne zawierające azot (aminowe, amidowe, mocznikowe, uretanowe), jak również wodorotlenki, sole kwasów nieorganicznych, karboksylany, alkoksydy metali ziem alkalicznych.

W trakcie prowadzenia badań własnych nad modyfikacją POM za pomocą hydroksyapatytu (HAp), opisanych w publikacjach: K. Pielichowska, pt. „The influence of polyoxymethylene molar mass on the oxidative thermal degradation of its nanocomposites with hydroxyapatite", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015: p. 1-15 oraz K. Pielichowska, pt. „Thermooxidative degradation of polyoxymethylene homo- and copolymer nanocomposites with hydroxyapatite: Kinetic and thermoanalytical study", Thermochimica Acta, 2015, vol. 600, p. 7-19, zaobserwowano, że wprowadzenie do matrycy POM niemodyfikowanego HAp spowodowało drastyczne obniżenie stabilności termicznej POM, a mianowicie po wprowadzeniu 10% wagowych HAp do homopolimeru POM stabilność termiczna uległa obniżeniu o około 60°C a dla kopolimeru o około 30°C. Jednakże w toku dalszych badań nieoczekiwanie okazało się, że po odpowiedniej modyfikacji, hydroksyapatyt może być zastosowany jako stabilizator termiczny dla poliacetali, a nawet istotnie poprawiać ich stabilność termiczną.

Znany jest np. z rozprawy doktorskiej M. Szubert pt.: „Modyfikacja warstwy wierzchniej biomateriałów ceramicznych oraz ocena właściwości otrzymanych modyfikatorów", Poznań 2014, sposób modyfikacji hydroksyapatytu za pomocą PEG o masie cząsteczkowej 950–1050, w obecności katalizatorów cynoorganicznych. Modyfikator wprowadzany jest do dyspersji wcześniej wysuszonego w temperaturze 120°C proszku HAp, a reakcja prowadzona jest w rozpuszczalnikach organicznych w temperaturze 60°C w 2 etapach, najpierw przez 4 godziny, a następnie przez kolejne 8 godzin w atmosferze argonu. Jako czynnik sprzęgający stosowano 1,6-heksametylenodiizocyjanian (HDI), przy stosunku molowym izocyjanianu do PEG od 1,8:1 do 7,2:1.

Znany jest ponadto z publikacji S. Krukowski pt.: „Synteza i badania strukturalne hydroksyapatytów wapniowych modyfikowanych aminokwasami" sposób modyfikacji hydroksyapatytu, w którym zastosowano jako modyfikator aminokwasy. Reakcja zachodzi w roztworach, z których HAp wytrąca się w postaci osadu. Modyfikatory są wprowadzane do środowiska reakcji poprzez rozpuszczenie aminokwasu w roztworze wodnym substratu będącego źródłem wapnia, lub poprzez sporządzenie roztworu aminokwasu w buforze octanowym i wkroplenie wodnych roztworów stanowiących źródło wapnia.

Zastosowanie modyfikowanego hydroksyapatytu jako stabilizatora termicznego dla poliacetali wytworzonego w ten sposób, że cząstki hydroksyapatytu o średniej wielkości poniżej 1000 μm, korzystnie poniżej 200 nm suszy się przez 24–48 godzin w temperaturze 40–80°C, a następnie dodaje polarny rozpuszczalnik organiczny, korzystnie N,N-dimetyloformamid w proporcji wagowej w stosunku do hydroksyapatytu co najmniej 1:3 i poddaje działaniu fal ultradźwiękowych o częstotliwości 0,01–50 kHz przez 3-5 godzin w atmosferze gazu obojętnego, po czym dodaje się katalizator w ilości 0,01–2,00% wagowych i miesza przez 5–60 miniut. Następnie dodaje powoli, wkraplając przez 2-40 minut izocyjanian lub mieszaninę izocyjanianów lub prepolimer izocyjanianowy, zawierające co najmniej dwa ugrupowania -N=C=O, dodawane w proporcji molowej od 0,1:1 do 3:1 w stosunku do hydroksyapatytu, po czym podnosi temperaturę do 65–130°C i kontynuuje mieszanie przez 1–5 godzin w atmosferze azotu. Następnie uzyskany układ chłodzi do temperatury 30–50°C i dodaje powoli, wkraplając przez 10–60 minut związek lub mieszaninę związków zawierających co najmniej jedną grupę wodorotlenową wybranych z grupy obejmującej: polimery, oligomery, alkohole i fenole, a dodaje się je w proporcji molowej od 0,1:1,0 do 5,0:1,0 w stosunku do izocyjanianu lub mieszaniny izocyjanianów lub prepolimeru izocyjanianowego, po czym podgrzewa do temperatury 45–130°C i dalej miesza całość przez 0,5–5,0 godzin, chłodzi do temperatury pokojowej i poddaje filtracji. W końcowym etapie uzyskany osad zmodyfikowanego hydroksyapatytu o budowie hybrydowej nieorganiczno-organicznej suszy w temperaturze 30–120°C przez 24–48 godzin. Modyfikowany hydroksyapatyt stosuje się w ilości 0,5–10% wagowych.

Korzystne zastosowanie polega na tym, że stosuje się hydroksyapatyt stechiometryczny, w którym stosunek Ca/P wynosi 1,67.

Korzystne zastosowanie polega na tym, że jako katalizator stosuje się związki cynoorganiczne lub aminy trzeciorzędowe, a najlepiej dibutylodilaurynian cyny.

Korzystne zastosowanie polega na tym, że jako izocyjanian stosuje się 1,6-heksametylenodiizocyjanian.

Korzystne zastosowanie polega na tym, że jako oligomer stosuje się polieter o wzorze ogólnym $HO[(CH_2)_nO]H$, gdzie $n \geq 2$, którego masa cząsteczkowa wynosi od 62 do 1000000 g/mol i który na każdym końcu łańcucha polimerowego ma umieszczoną jedną grupę -OH.

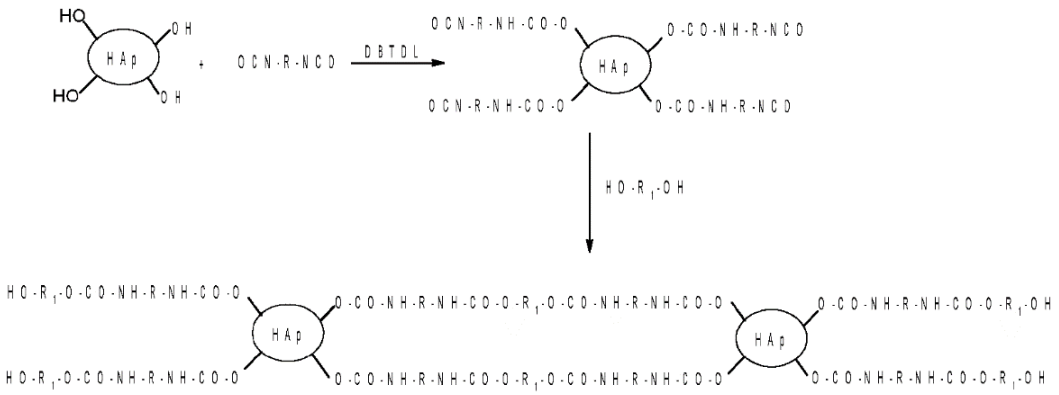
Dodanie do poliacetali hydroksyapatytu zmodyfikowanego poprzez przyłączenie do jego grup -OH za pomocą izocyjanianowego łącznika, związku zawierającego co najmniej jedną grupę hydroksylową znacznie poprawia ich stabilność termiczną. Może to być związane z efektem synergicznym - z jednej strony fosforan wapnia pochodzący z HAp działa prawdopodobnie jako antyutleniacz, a z drugiej strony grupy uretanowe zawierające w swej budowie azot działają jak czynnik wyłapujący formaldehyd.

Ponadto POM, w którym zastosowano modyfikowany hydroksyapatyt jest materiałem potencjalnie nadającym się do zastosowań biomedycznych ze względu na mniejszą zawartość wolnego formaldehydu.

Przedmiot wynalazku został określony w poniższym przykładzie wykonania. Przykładu tego nie należy uważać za ograniczający zakres ochrony wynalazku, gdyż zamieszczonego wyłącznie w celu jego zilustrowania.

Hydroksyapatyt stechiometryczny, w którym stosunek Ca/P wynosi 1,67 (HAp) o średniej wielkości cząstek poniżej 100 nm suszono przez okres 48 godzin w temperaturze 60°C. Następnie 9 g HAp wprowadzono do kolby trójszyjnej, dodano 90 ml suchego N,N-dimetyloformamidu (DMF) i poddano działaniu fal ultradźwiękowych o częstotliwości 40 Hz przez 4,5 godziny w atmosferze azotu. Dalej wprowadzono 9 μl dibutylodilaurynianu cyny (DBTDL) jako katalizatora i mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut, po czym dodano roztwór 1,6-heksametylenodiizocyjanianu (HDI) o stężeniu 34,6%, otrzymany poprzez rozpuszczenie 3 g HDI w 6 ml suchego DMF, wkraplając go powoli przez 20 minut. W kolejnym etapie podniesiono temperaturę układu do 80°C i kontynuowano mieszanie przez 2,5 godziny w atmosferze azotu. Następnie układ schłodzono do temperatury 40°C i dodano do niego, wkraplając powoli przez 30 minut roztwór poli(glikolu etylenowego) (PEG) o stężeniu 51,4% i średniej masie cząsteczkowej 2000, otrzymany poprzez rozpuszczenie 18 g PEG w 18 ml suchego DMF. Później ponownie podniesiono temperaturę do 65°C i mieszano całość przez 1,5 godziny, po czym ochłodzono do temperatury pokojowej i poddano filtracji.

W wyniku powyższych operacji zachodziły następujące reakcje:



gdzie:

R: $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

R_1: $-(CH_2CH_2O)_n-$

Uzyskany osad zmodyfikowanego HAp oddzielono od rozpuszczalnika (DMF) poprzez trzykrotne odwirowanie po 20 minut każde, przy szybkości wirowania 4000 obr/min. Po każdym odwirowaniu osad przemywano suchym etanolem. W końcowym etapie osad suszono w temperaturze 40°C przez 36 godzin.

Wytworzony związek hybrydowy organiczno – nieorganiczny wykazuje odmienną budowę chemiczną od czystego HAp, co jest zobrazowane na widmie FTIR, przedstawionym na fig. 1.

Hybrydowy stabilizator termiczny uzyskany sposobem według wynalazku wprowadzono do komercyjnego granulatu kopolimeru polioksymetylenu (POM) produkcji BASF, występującego pod nazwą Ultraform® H2320 004.

Zastosowano różne ilości stabilizatora i w każdym przypadku wykonano badania stabilności termicznej. Na fig. 2 przedstawiono wyniki analizy termograwimetrycznej dla czystego polioksymetylenu (1) oraz dla polioksymetylenu zawierającego hybrydowy stabilizator termiczny wytworzony sposobem według wynalazku w ilości 0,5% wagowych (2) i 10% wagowych (3).

Przy dodatku 0,058 g stabilizatora na 7 g POM, co odpowiada 0,5% masowych w przeliczeniu na niemodyfikowany HAp, zaobserwowano poprawę stabilności termicznej POM w stosunku do niemodyfikowanego materiału o 21°C (z 296°C dla wyjściowego POM do 317°C dla POM zawierającego modyfikowany HAp).

Przy dodatku 1,167 g stabilizatora na 7 g POM, co odpowiada 10% masowych w przeliczeniu na niemodyfikowany HAp, zaobserwowano poprawę stabilności termicznej POM w stosunku do niemodyfikowanego materiału o 30°C (z 296°C dla wyjściowego POM do 326°C dla POM zawierającego modyfikowany HAp).

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie modyfikowanego hydroksyapatytu jako stabilizatora termicznego dla poliacetali, wytworzonego w ten sposób, że cząstki hydroksyapatytu o średniej wielkości poniżej 1000 μm, korzystnie poniżej 200 nm suszy się przez 24–48 godzin w temperaturze 40–80°C, a następnie dodaje polarny rozpuszczalnik organiczny, korzystnie N,N-dimetyloformamid w proporcji wagowej w stosunku do hydroksyapatytu co najmniej 1 : 3 i poddaje działaniu fal ultradźwiękowych o częstotliwości 0,01–50 kHz przez 3–5 godzin w atmosferze gazu obojętnego, po czym dodaje się katalizator w ilości 0,01–2,00% wagowych i miesza przez 5–60 miniut, a następnie dodaje powoli, wkraplając przez 2–40 minut izocyjanian lub mieszaninę izocyjanianów lub prepolimer izocyjanianowy, zawierające co najmniej dwa ugrupowania –N=C=O, dodawane w proporcji molowej od 0,1 : 1,0 do 3,0 : 1,0 w stosunku do hydroksyapatytu, po czym podnosi temperaturę do 65–130°C i kontynuuje mieszanie przez 1–5 godzin w atmosferze azotu, a następnie uzyskany układ chłodzi do temperatury 30–50°C i dodaje powoli, wkraplając przez 10–60 minut związek lub mieszaninę związków zawierających co najmniej jedną grupę wodorotlenową wybranych z grupy obejmującej: polimery, oligomery, alkohole i fenole, a dodaje się je w proporcji molowej od 0,1 : 1,0 do 5,0 : 1,0 w stosunku do izocyjanianu lub mieszaniny izocyjanianów lub prepolimeru izocyjanianowego, po czym podgrzewa do temperatury 45–130°C i dalej miesza całość przez 0,5–5 godzin, chłodzi do temperatury pokojowej i poddaje filtracji, a w końcowym etapie uzyskany osad zmodyfikowanego hydroksyapatytu o budowie hybrydowej nieorganiczno-organicznej suszy w temperaturze 30–120°C przez 24–48 godzin, przy czym stosuje się modyfikowany hydroksyapatyt w ilości 0,5–10% wagowych.
2. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamienne tym**, że stosuje się hydroksyapatyt stechiometryczny, w którym stosunek Ca/P wynosi 1,67.
3. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamienne tym**, że jako katalizator stosuje się związki cynoorganiczne lub aminy trzeciorzędowe.
4. Zastosowanie według zastrz. 1 albo 3, **znamienne tym**, że jako katalizator stosuje się dibutylodilaurynian cyny.

5. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamienne tym**, że jako izocyjanian stosuje się 1,6-heksametylenodiizocyjanian.
6. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamienne tym**, że jako oligomer stosuje się polieter o wzorze ogólnym $HO[(CH_2)_nO]H$, gdzie $n \geq 2$, którego masa cząsteczkowa wynosi od 62 do 1000000 g/mol i który na każdym końcu łańcucha polimerowego ma umieszczoną jedną grupę -OH.

Rysunki

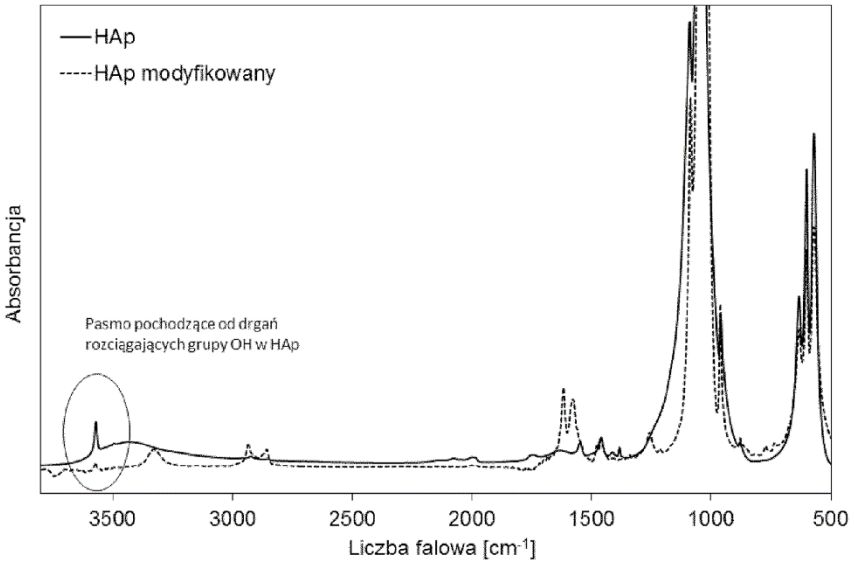


Fig.1

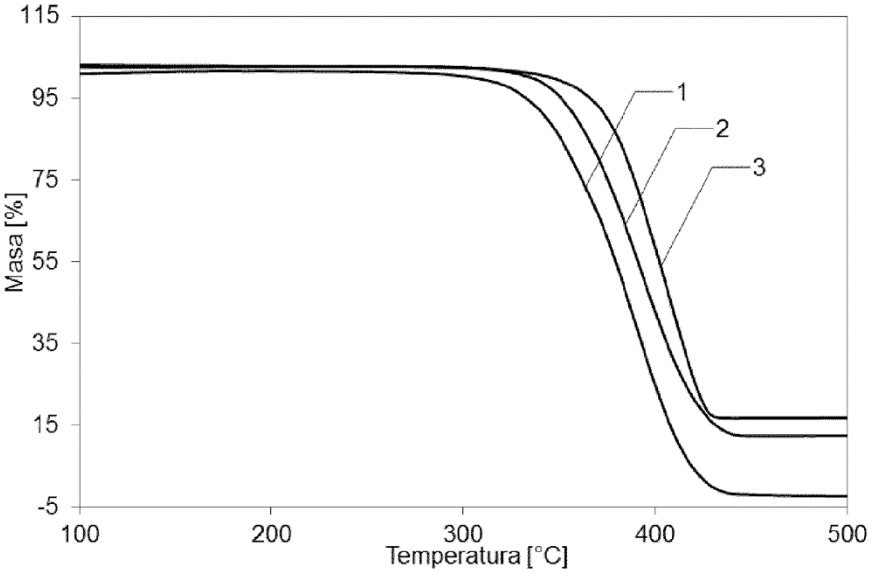


Fig. 2