

(19)

URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

PL 443154 A1

(12)

## Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: 443154

(22) Data zgłoszenia: 2022.12.14

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: 2024.06.17 BUP 25/2024

(51) MKP:

**B01J 13/14** (2006.01)**C08G 18/10** (2006.01)**A43B 1/14** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY  
PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT  
BADAWCZY, Warszawa, PL  
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL  
LMG SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ SPÓŁKA  
KOMANDYTOWA, Grudziądz, PL

(72) Twórca(-y):

AGNIESZKA ADAMUS-WŁODARCZYK, Łódź, PL  
EMILIA IRZMAŃSKA, Łódź, PL  
ANNA STRĄKOWSKA, Łódź, PL  
SYLWIA CZŁONKA, Łódź, PL  
SEBASTIAN REZMER, Grudziądz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Joanna Bocheńska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Mikrokapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawiających**

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia są mikrokapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawiających, które wytwarza się w trzyetapowym procesie, gdzie w pierwszym etapie do 3,6-dioksy-1,8-oktanoditiolu w ilości od 10,8 do 11,5 części wagowych dodaje się powoli diizocyjanian heksametylenu w ilości od 19,8 do 21,2 części wagowych w temperaturze od 50°C do 80°C mieszaninę reakcyjną miesza się w czasie od 15 do 60 minut, a następnie zwiększa się temperaturę do 120°C i miesza jeszcze przez godzinę, po tym czasie wyłącza się grzanie i miesza reagenty przez kolejne 2 godziny, otrzymując roztwór środka samonaprawczego - prepolimeru tiouretanowego zakończonego grupami izocyjanianowymi. W drugim etapie przygotowuje się środek powłokotwórczy, a mianowicie prepolimer zakończony grupami izocyjanianowymi przez dodanie do diizocyjanianu toluenu w ilości od 36,2 do 37,4 części wagowych 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiolu w ilości od 9,7 do 11,2 części wagowych rozpuszczonego w chlorobenzenu z prędkością 5 ml/min, reakcję prowadzi się w temperaturze od 40°C do 70°C podczas mieszania, a po całkowitym wkropleniu roztworu dodaje się jedną kroplę dilaurynianu dibutylocyny, a następnie temperaturę reakcji podwyższa się do temperatury od 70°C do 90°C i reakcję prowadzi się przez od 3 do 5 godzin. W trzecim etapie miesza się gumę arabską w ilości od 30 do 50 części wagowych z wodą demineralizowaną w ilości od 300 do 400 ml w temperaturze otoczenia do uzyskania stabilnej piany, a następnie dodaje się kroplami mieszaninę roztworu przygotowanego środka samonaprawczego w ilości od 28,6 do 32 części wagowych i przygotowanego środka powłokotwórczego w ilości od 2,4 do 3 części wagowych następnie dodaje się 1,4-butandiol w ilości od 1,5 do 2 części wagowych w temperaturze 70°C ± 3°C i całość miesza się, a powstałe mikrokapsułki obecne w górnej części roztworu odseparowuje się od reszty mieszaniny reakcyjnej, przemywa wodą destylowaną i pozostawia do wyschnięcia.

## Mikrokapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawiających

Przedmiotem wynalazku są mikrokapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawiających do zastosowania w obuwiu ochronnym

Idea samonaprawy materiału polimerowego za pomocą substancji naprawczej w postaci zawartej w mikrokapsułkach została po raz pierwszy przedstawiona w czasopiśmie *Natura* 2001, 409, 794-797.

W czasie użytkowania obuwia ochronnego, na przykład z poliuretanu, powstają mikropęknięcia matrycy polimerowej, które propagują i w następstwie prowadzą do powstania widocznych pęknięć. Mikrouszkodzenia te trwale uszkadzają strukturę tworzywa i powodują brak możliwości dalszego użytkowania. Samonaprawiające się materiały polimerowe mają zdolność zapobiegania propagacji mikropęknięć prowadzących do widocznych uszkodzeń. W przypadku zastosowania do samonaprawy materiału polimerowego mikrokapsulek zawierających substancję naprawczą propagacja mikropęknięć jest czynnikiem inicjującym proces samonaprawy – mikropęknięcie powoduje uszkodzenie powłoki mikrokapsułki i uwolnienie ciekłej substancji naprawczej, która wypełnia mikropęknięcie i polimeryzuje naprawiając uszkodzenia. W efekcie dalsza propagacja mikropęknięć jest powstrzymana, a materiał jest nadal użyteczny.

Z czasopisma *Macromolecules* 2008, 41, 9650-9655 znane jest zastosowanie diizocyjanianów uwięzionych w poliuretanowych mikrokapsułkach do naprawiania kompozycji poliuretanowej. Sposób otrzymywania mikrokapsulek z uwięzionymi diizocyjanianami polega na tym, że najpierw otrzymuje się prepolimer uretanowy w drodze reakcji diizocyjanianu toluenu z 1,4-butanodiolem w środowisku cykloheksanonu w temperaturze 80°C, który poddaje się destylacji w temperaturze 100°C. Następnie prowadzi się proces enkapsulacji diizocyjanianu stanowiącego substancję naprawczą, który polega na sporządzeniu prepolimeru uretanowego w chlorobenzenu w temperaturze 68°C, wprowadzeniu do tego roztworu diizocyjanianu stanowiącego substancję naprawczą, a następnie wprowadzeniu uzyskanej mieszaniny do roztworu gumy arabskiej w wodzie destylowanej, wkropleniu 1,4 butanodiolu w temperaturze 50°C i ogrzewaniu całości w temperaturze 70°C w czasie 45 minut.

W czasopiśmie *Polymer Chemistry*, 2015, 6, 7100-7111 omówiono mikrokapsułki poliuretanowe zawierające dieny jako substancję naprawczą,

przeznaczone do naprawy kompozytów epoksydowych. Mikrokapsułki z dienami otrzymuje się w wyniku wprowadzania mieszaniny diizocyjanianu izoforonu z tris-(3-merkaptopropionianem) trimetylopropanu oraz trietyloaminy jako katalizatora do emulsji Pickeringa, w której cząstki poli(metakrylanu glicydyłu) pełnią rolę stabilizatora i prowadzi proces enkapsulacji w czasie 10 minut, a otrzymana powłoka zawiera, oprócz poliuretanu, także cząsteczki poli(metakrylanu glicydyłu).

Mikrokapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawiających do zastosowania w obuwiu ochronnym wytwarza się w trzyetapowym procesie, gdzie w pierwszym etapie do 3,6-dioksy-1,8-oktanoditiolu w ilości od 10,8 do 11,5 części wagowych dodaje się powoli diizocyjanian heksametylenu w ilości od 19,8 do 21,2 części wagowych w temperaturze od 50 do 80°C, korzystnie 70°C, mieszaninę reakcyjną miesza się w czasie od 15 do 60 minut, korzystnie 30 minut a następnie zwiększa się temperaturę do 120°C i miesza jeszcze przez godzinę. Po tym czasie wyłącza się grzanie i miesza reagenty przez kolejne 2 godziny. Otrzymuje się roztwór środka naprawczego - prepolimeru tiouretanowego zakończony grupami izocyjanianowymi. W drugim etapie przygotowuje się środek powłokotwórczy a mianowicie prepolimer zakończony grupami izocyjanianowymi przez dodanie do diizocyjanianu toluenu w ilości od 36,2 do 37,4 części wagowych 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propanoditiolu w ilości od 9,7 do 11,2 części wagowych rozpuszczonego w chlorobenzenu z prędkością 5ml/min. Reakcję prowadzi się w temperaturze od 40 do 70°C, korzystnie 50°C, podczas mieszania. Po całkowitym wkropleniu roztworu dodaje się jedną kroplę dilaurynianu dibutylocyny, a następnie temperaturę reakcji podwyższa się do temperatury od 70 do 90 °C, korzystnie 70°C. Reakcję prowadzi się przez od 3 do 5 godzin. W trzecim etapie miesza się gumę arabską w ilości od 30 do 50 części wagowych z wodą demineralizowaną w ilości od 300 do 400 ml w temperaturze otoczenia do uzyskania stabilnej piany a następnie dodaje się kroplami mieszaninę roztworu przygotowanego środka samonaprawczego w ilości od 28,6 do 32 części wagowych i przygotowanego środka powłokotwórczego w ilości od 2,4 do 3,0 części wagowych. Następnie dodaje się 1,4-butandiol w ilości od 1,5 do 2 części wagowych jako przedłużacz łańcucha w temperaturze  $70 \pm 3^\circ\text{C}$  i całość miesza się. Powstałe mikrokapsułki obecne w górnej części roztworu odseparowuje się od reszty mieszaniny reakcyjnej, przemywa wodą destylowaną i pozostawia do wyschnięcia.

Zaletą opracowanego rozwiązania według wynalazku otrzymywania mikrokapsulek z substancją naprawczą w matrycy poliuretanowej, w stosunku do

sposobów znanych. jest prostszy mechanizm enkapsulacji nie wymagający użycia katalizatora oraz lepsza adhezja powierzchni mikrokapsulek do poliuretanu.

Innowacyjność opracowanego rozwiązania polega na wykorzystaniu efektów autonomicznej samonaprawy w środkach ochrony indywidualnej, w szczególności obuwia ochronnym. Naturalne jest, że podczas użytkowania środków ochrony indywidualnej, dochodzi do powstawania uszkodzeń mechanicznych w ich strukturze, które w początkowym etapie są najczęściej niewidoczne i trudne do identyfikacji. Występowanie uszkodzeń powoduje osłabienie materiału polimerowego, a z upływem czasu trwałe uszkodzenie i skrócenie bezpiecznego czasu użytkowania stosowanych środków ochrony indywidualnej. Standardowe materiały polimerowe, ze względu na swoje właściwości łatwo ulegają zarówno degradacji, jak również są podatne na różnego rodzaju mikro i makro uszkodzenia. Dlatego celem było opracowanie innowacyjnych wyrobów samonaprawiających się, które pozwolą na bardziej efektywniejszą ochronę pracownika w środowisku pracy, czyli poprawę bezpieczeństwa pracy i wydłużenie czasu użytkowania obuwia. Proces naprawczy w przypadku materiałów polimerowych o właściwościach samonaprawiających przebiega trzyletutowo, bardzo podobnie do procesu biologicznego występującego w organizmach żywych. W przypadku uszkodzenia pierwszą reakcją jest wyzwolenie lub uruchomienie samonaprawy, które następuje prawie natychmiast po uszkodzeniu. Drugą reakcją jest automatyczny transport materiałów samonaprawiających do obszaru, w którym ma miejsce pęknięcie. Trzecią reakcją jest naprawa chemiczna, której przebieg zależy od rodzaju mechanizmu naprawy. Całogumowe obuwie ochronne będące środkiem ochrony indywidualnej, powinno spełniać zasadnicze wymagania Rozporządzenia UE 2016/425 z dnia 9 marca 2016 r. w sprawie środków ochrony indywidualnej oraz uchylenia dyrektywy Rady 89/686/EWG. Obuwie ochronne ocenia się pod kątem spełnienia wymagań znajdujących się w normach zharmonizowanych PN-EN 20344:2012. Kluczowymi parametrami dla tych wyrobów jest całkowita ich szczelność, brak nasiąkliwości oraz odporność na wodę i na przenikanie substancji chemicznych lub ich mieszanin. Zabezpieczenie pracownika przed bezpośrednim kontaktem z substancjami chemicznymi jest możliwe tylko i wyłącznie w przypadku, gdy ochrony kończyn dolnych są szczelne i nie posiadają mikro oraz makro uszkodzeń mechanicznych w swojej strukturze. Obecnie stosowane wyroby nie są odporne na powstawanie mikrouszkodzeń, które sprzyjają osłabieniu struktury barierowego materiału ochronnego i nasilają swobodną penetrację substancji chemicznej. W konsekwencji, użytkowane podeszwy w obuwia ochronnym nie

zapewnia właściwego poziomu ochrony i potencjalnie zwiększają narażenie organizmu na działanie szkodliwych substancji chemicznych. Jednym z wyzwań stawianych podczas konstruowania materiałów polimerowych podeszwy samonaprawiającej było wydłużenie ich żywotności, a zarazem zapewnienie bezpieczeństwa podczas użytkowania obuwia. Kompozycja materiału według wynalazku ma na celu reagować na niewidoczne organoleptycznie mikropęknięcia w strukturze, co oznacza, że byłby w stanie ulec samonaprawie. Najbardziej znane mechanizmy biologiczne stanowiły inspirację dla budowy nowych samonaprawiających się materiałów, np. zabliznianie ran skóry ssaków, układ krwionośny, przepływ i krzepnięcie krwi, budowa komórek krwi, zrastanie się pękniętych kości, czyli mechanizm budowy wewnętrznych ścianek zabezpieczających organizm, przed przenikaniem substancji szkodliwych do wrażliwych części rośliny. Głównym założeniem przy projektowaniu materiałów samonaprawiających jest aby po regeneracji były one w stanie odzyskać swoje pierwotne właściwości mechaniczne, albo ograniczyć powiększanie się mikropęknięć. Samonaprawa może nastąpić autonomicznie lub być aktywowana zewnętrznym bodźcem, np. temperaturą bądź promieniowaniem UV. Autonomicznie działające materiały samonaprawiające nie potrzebują zewnętrznego impulsu, gdyż samo uszkodzenie staje się bodźcem do jego samonaprawy. Wybrany na podstawie badań laboratoryjnym mechanizmem zastosowanym w podeszwach obuwia ochronnego jest system na bazie mikrokapsułek. Środek naprawczy jest zamknięty w odpowiednich mikrostrukturach, które rozrywają się w momencie powstawiania uszkodzenia. W wyniku uszkodzenia z mikrokapsułki uwalnia się środek naprawczy i wypełnia uszkodzone mechanicznie miejsce w podeszwie obuwia rozpoczynając w ten sposób mechanizm samonaprawy. Analizując doniesienia literaturowe z ostatnich lat, nie zaobserwowano prac ukierunkowanych na projektowanie barierowych materiałów ochronnych o właściwościach samonaprawiających się, które potencjalnie mogłyby być stosowane do konstrukcji środków ochrony indywidualnej, w tym obuwia ochronnego. Większość opracowań na temat wykorzystania mechanizmu samonaprawiania dotyczy takich gałęzi gospodarki, jak przemysł samochodowy, elektronika, medycyna, budownictwo i lotnictwo, bądź inne gałęzie z obszaru produkcji materiałowej. Do tej pory materiałów samonaprawiających nie stosowano w środkach ochrony indywidualnej. Innowacyjnym podejściem jest zastosowanie autonomicznych materiałów samonaprawiających się w podeszwie obuwia ochronnego, gdzie proces samonaprawy samoczynnie rozpoczyna się w odpowiedzi na uszkodzenia lub pęknięcia w materiale. Obecnie stosowane wyroby nie są odporne na powstawanie

mikrouszkodzeń, które sprzyjają osłabieniu struktury barierowego materiału ochronnego i nasilają swobodną penetrację substancji chemicznej. W konsekwencji użytkowane podeszwy w obuwiu ochronnym nie zapewnia właściwego poziomu ochrony i potencjalnie zwiększają narażenie organizmu na działanie szkodliwych substancji chemicznych. Czas bezpiecznego użytkowania środków ochrony indywidualnej jest niezwykle istotny w przypadku obuwia całogumowego. Podeszwy obuwia ochronnego są tym elementem, który znacznym stopniu ulega uszkodzeniom strukturalnym, zarówno w skali makro i mikro, związanym z ich wielokrotnym zginaniem oraz rozciąganiem występującym, podczas jego użytkowania. Uszkodzenia mechaniczne w strukturze materiału polimerowego w początkowym etapie ich powstawania są najczęściej niewidoczne i trudne do identyfikacji. Aby ocenić postęp zużycia w materiale, najczęściej określa się zmianę jego właściwości użytkowych, m.in. mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie, udarność, czy twardość). Przyjmuje się przy tym, że pogorszenie mierzonej właściwości więcej niż o 50% dyskwalifikuje materiał do dalszego zastosowania. Alternatywą dla stosowanych powszechnie materiałów polimerowych są polimery o właściwościach samonaprawiających. Jest to grupa inteligentnych materiałów, które mają zdolność do samodzielnej naprawy i odzyskania parametrów ochronnych obniżonych w wyniku uszkodzenia. Proces samonaprawy umożliwia ponowne łączenie pękniętych materiałów, co ma w konsekwencji wpływ na finalną trwałość wyrobu. Rozwiązanie w postaci obuwia o właściwościach samonaprawiających, z uwagi na fakt, iż łączy w sobie zarówno parametry ochronne na wysokim poziomie, jak również dodatkowe cechy użytkowe, stanowi wyrób konkurencyjny dla dotychczas zaprojektowanego i stosowanego w praktyce zawodowej obuwia ochronnego. Dodatkowo obuwie ochronne z mikrokapsułkami według wynalazku spełnienia wymagania oceny zgodności według zasad obowiązujących na wspólnym rynku UE w zakresie Rozporządzenia (UE) 2016/425 w sprawie środków ochrony indywidualnej.

Przedmiot wynalazku został zilustrowany na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia obrazy SEM morfologii nacięcia w podeszwie po badaniu odporności na zginanie, Fig. 2 przedstawia obrazy SEM morfologii powierzchni po działaniu oleju napędowego, Fig. 3 przedstawia obrazy SEM morfologii powierzchni po badaniach w symulowanych warunkach użytkowania, Fig. 4 przedstawia obrazy SEM morfologii powierzchni po badaniach w symulowanych warunkach użytkowania, Fig. 5 przedstawia zrekonstruowane przekroje próbki w miejscu generowania wady. A) mikrostruktura przed indentacją. B) mikrostruktura po procesie indentacji (gwóźdź o

średnicy 2mm), Fig. 6 przedstawia trójwymiarową wizualizację próbki przedstawiającą miejsce generowania wady A) mikrostruktura przed indentacją. B) mikrostruktura po procesie indentacji a Fig. 7 przedstawia trójwymiarowy model próbki po procesie indentacji.

Przykład 1.

Synteza środka samonaprawczego będącego liniowym prepolimerem tiouretanowym  
Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml wyposażonej we wkraplacz i chłodnicę zwrotną, łaźnię olejową i mieszadło magnetyczne wiano 3,6-dioksy-1,8-oktanoditiol (14 g). Następnie do kolby dodano powoli 25,25 g diizocyjanianu heksametylenu. Temperaturę ustawiono na 70 °C i mieszano przez 30 min, następnie temperaturę zwiększono do 120 °C i mieszano jeszcze przez godzinę. Po tym czasie wyłączono grzanie i mieszano przez kolejne 2 godziny. Otrzymany roztwór prepolimeru tiouretanowego zakończonego grupami izocyjanianowi przechowywano w lodówce do następnego użycia.

Synteza składnika powłokotwórczego będącego prepolimerem zakończonym grupami izocyjanianowymi

Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml wyposażonej we wkraplacz i chłodnicę zwrotną, łaźnię olejową i mieszadło magnetyczne wiano diizocyjanian toluenu (19,3 g) i rozpuszczalnik – chlorobenzen (60 ml). We wkraplaczu umieszczono 2-etylo-2-hydroksy-metylo-1, 3-propanodiol (5 g) rozpuszczony w 40 ml chlorobenzenu. Temperaturę ustawiono na 50 °C i przy mieszaniu magnetycznym roztwór 2-etylo-2-hydroksy-metylo-1, 3-propanodiolu w chloroformie wkraplano do kolby z prędkością 5ml/min. Po całkowitym wkropleniu roztworu dodano jedną kroplę katalizatora dilaurynianu dibutylocyny, a następnie temperaturę reakcji podwyższono do 70 °C. Reakcję prowadzono przez 2 h. Roztwór ten przechowywano w lodówce do następnego użycia.

Synteza mikrokapsulek

Gumę arabską (20 g) i demineralizowaną wodę (300 ml) umieszczono w trójszyjnym, okrągłodennym kotle polimeryzacyjnym wyposażonym w mieszadło mechaniczne (trzyłopatowe śmigło), termometr, wylot gazu i łaźnię olejową. Mieszaninę mieszano w temperaturze otoczenia przez 2 godziny (500 obr/min) do uzyskania stabilnej piany. W oddzielnej zlewce umieszczono mieszaninę złożoną z roztworu środka samonaprawczego (32,4 g) i powłokotwórczego (2,6 g). Zawartość zlewki mieszano mechanicznie do momentu całkowitej homogenizacji. Mieszaninę dodawano kroplami do reaktora do polimeryzacji w ciągu 10 minut przy prędkości mieszania 400 obrotów

na minutę. Po wkropleniu roztworu zwiększono szybkość mieszania do 500 obr/min, a temperaturę stabilnie utworzonej emulsji podwyższono do  $50 \pm 3$  ° C. Następnie do reaktora dodano 1,4-butandiol (1,3 g) jako przedłużacz łańcucha i temperaturę podwyższano do około  $70 \pm 3$ °C. Mieszanie mieszaniny reakcyjnej kontynuowano przez 1 godzinę, a następnie wyłączono grzanie i dalej mieszano przez 3 godziny. Powstałe mikrokapsułki obecne w górnej części roztworu odseparowano od reszty mieszaniny reakcyjnej, kilkakrotnie przemyto je wodą destylowaną, a następnie oddzielono metodą podciśnieniową i pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej na 48 godzin.

W wyniku polimeryzacji stopniowej wielofunkcyjnego izocyjanianu na granicy faz uzyskuje się poliuretanową powłokę, która oddziela od siebie dwie fazy –olejową i wodną. Zastosowanie emulgatora w postaci gumy arabskiej pozwala na uformowanie się miceli, które w następstwie polimeryzacji stopniowej otaczane są wspomnianą poliuretanową powłoką. Wewnątrz powstającej mikropasutki zostaje uwięziona faza olejowa zawierająca reaktywny izocyjanian pełniący rolę substancji samonaprawczej oraz niepolarny rozpuszczalnik organiczny. Mikrokapsułki formują się w wyniku wstępnego ogrzewania mieszaniny w temperaturze 60°C przy prędkości obrotowej mieszadła co najmniej 500 rpm oraz dalszego mieszania w temperaturze pokojowej. Utwardzony poliuretan, zawierający mikrokapsułki według wynalazku, po uszkodzeniu ulega autonomicznej samonaprawie w wyniku reakcji uwolnionych izocyjanianów z grupami aminowymi i hydroksylowymi. Minimalny czas samonaprawy, pozwalający na ponowne uzyskanie właściwości użytkowych to kilkanaście godzin w temperaturze pokojowej. Poliuretanowe mikrosułki jako nośnik substancji naprawczej spełniają oczekiwania stawiane mikrokapsułce. Są one odporne chemicznie w stopniu pozwalającym na wzajemną izolację matrycy poliuretanowej i przetrwanie skurczu podczas sieciowania oraz ulegają zniszczeniu w wyniku propagacji mikropęknięć i powalają tym samym na uwolnienie substancji naprawczej. Obecność reaktywnych grup tiolowych na powierzchni mikrokapsułki zapewniają dobra adhezję pomiędzy mikrokapsułką a matrycą poliuretanową. Synergiczny efekt odporności mechanicznej mikrokapsulek oprócz zapewnienia zdolności samonaprawy poprawia również odporność mechaniczną obuwia ochronnego.

Przykład 2.

Wyniki badań parametrów fizykochemicznych

### Wyniki gęstości podeszwy

Wyniki pomiarów gęstości dla wytworzonych modeli obuwia przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1 Wartości gęstości wytworzonych modeli obuwia o właściwościach samonaprawiających.

Rodzaj obuwia	Gęstość	
	Wartość średnia [mg/m <sup>3</sup> ]	SD
wzorcowe	0,56	0,01
samonaprawiające	0,63	0,01

Wartość gęstości dla podeszwy z litego poliuretanu wynosi 0,56 mg/m<sup>3</sup>. Implementacja mikrokapsulek powoduje wzrost gęstości podeszwy o około 0,9 mg/m<sup>3</sup>. Badany parametr ma wpływ na wzrost parametrów ochronnych, co przekłada się na wydłużenie czasu bezpiecznego użytkowania.

### Wyniki twardości podeszwy

Wyniki pomiarów twardości dla opracowanych modeli obuwia przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2 Wartości twardości wytworzonych modeli obuwia o właściwościach samonaprawiających.

Rodzaj obuwia	Twardość	
	Wartość średnia stopnie Shore'a	SD
wzorcowe	46,80	1,30
samonaprawiające	46,00	1,23

Wartość twardości dla podeszwy z litego poliuretanu wynosi 47 stopni Shore'a. Na podstawie uzyskanych wyników można zaobserwować, że twardość podeszwy poliuretanowej z zaaplikowanymi mikrokapsułkami poliuretanowymi ma zbliżoną wartość. W związku z powyższym twardość podeszwy bez i o właściwościach samonaprawiających jest taka sama. Parametr ten spełnia wymagania normy, a dodatkowo aplikacja innowacyjnych mikrokapsulek nie powoduje zmniejsza komfortu użytkowania.

### Przykład 3.

Wyniki badań parametrów użytkowych

Wyniki odporności na zginanie

Podeszwy dla wszystkich wytworzonych modeli obuwia ochronnego poddano badaniom odporności na zginanie. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3 Wyniki odporności na zginanie modeli obuwia o właściwościach samonaprawiających

Rodzaj obuwia	Początkowa długość nacięcia [mm]	Długość nacięcia po 30 000 cykli zginania [mm]	Wzrost nacięcia [mm]
wzorcowe	2,00	2,50	0,50
samonaprawiające	2,00	2,00	0,00

Wszystkie badane podeszwy spełniły wymagania normy. Żadna z badanych próbek nie wykazała wzrostu nacięcia przekraczającego 4mm. W przypadku podeszwy z poliuretanu zaobserwowano wzrost nacięcia o 0,5 mm, natomiast dla podeszwy z zaimplementowanymi z mikrokapsułkami poliuretanowymi nie zaobserwowano wzrostu nacięcia.

Na podstawie oceny morfologii powierzchni nacięcia w podeszwie po badaniu odporności na zginanie zaobserwowano powstałe zmiany w okolicach nacięcia. W przypadku podeszwy poliuretanowej zaobserwowano propagację nacięcia i liczne pęknięcia na powierzchni matrycy. W przypadku podeszwy z mikrokapsułkami poliuretanowymi poszerzenie nacięcia było mniejsze, nie zaobserwowano jednak mikropęknięć w okolicy nacięcia.

#### Wyniki wpływu oleju napędowego

Olejoodporność jest jedną z podstawowych parametrów użytkowych obuwia ochronnego. Wpływ oleju napędowego oceniono w zakresie zmiany objętości i twardości. Wyniki wpływu oleju na podeszwy dla wytworzonych modeli obuwia przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4 Wyniki zmiany objętości i twardości materiału podeszwy pod wpływem działania oleju napędowego

Rodzaj obuwia	Procentowa zmiana objętości		Wzrost twardości próbki	
	$\Delta V_{100}$ [%]	SD	st. Shore A	SD
wzorcowe	15,10	1,73	-1,20	0,84
samonaprawiające	3,24	1,93	-0,80	0,84

Zanurzenie próbek w oleju napędowym spowodowało znaczące zmiany w objętości

i twardości podeszwy zawierającej mikrokapsułki poliuretanowe. Zmiany te zostały również potwierdzone na zdjęciach morfologii powierzchni podeszwy. Najstabilniejsze w odpowiedzi na działanie oleju napędowego okazały się podeszwy z mikrokapsułkami poliuretanowymi, co potwierdzają zdjęcia SEM. Powierzchnia podeszwy jest bardzo postrzępiona w porównaniu z pozostałymi modelami obuwia. Wykazuje również najmniejsze pory co spowodowało najmniejsze różnice w zmianach objętości i twardości.

Wyniki oceny podeszwy z uwzględnieniem symulowanych warunków użytkowania

Podeszwy po badaniach w symulowanych warunkach użytkowania z zastosowaniem obciążenia odzwierciedlającego wywierany nacisk przez człowieka i działaniu potu zasadowego oraz oleju napędowego oceniono w zakresie zmiany masy. Na podstawie uzyskanych wyników wyliczono wartość absorpcji oraz desorpcji. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5 Wyniki zmiany objętości i twardości materiału podeszwy pod wpływem działania oleju napędowego

Rodzaj obuwia	Wartość absorpcji		Wartość desorpcji	
	[%]	SD	[%]	SD
wzorcowe	0,016	0,001	94,96	0,28
samonaprawiające	0,008	0,001	97,49	0,63

Podeszwy po badaniach w symulowanych warunkach oceniono również w zakresie morfologii powierzchni.

Mikrokapsułki poliuretanowe uzyskały nieznaczące wartości absorpcji i desorpcję na poziomie 97%.

Przykład 3.

Wyniki badań parametrów ochronnych

Wyniki odporności na ścieranie

Przeprowadzono badania parametrów ochronnych w zakresie odporności na ścieranie. Wyniki odporności na ścieranie dla wytworzonych modeli obuwia przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6 Wyniki odporności na ścieranie.

Rodzaj obuwia	Ścieralność	
	[mm <sup>3</sup> ]	SD
wzorcowe	125	8,9
samonaprawiające	78	3,5

Podeszwy po badaniu odporności na ścieranie oceniono również w zakresie morfologii powierzchni.

Podeszwy z zaimplementowanymi mikrokapsułkami poliuretanowymi wykazują odporność na poziomie 100 mm<sup>3</sup>. Jest to wartość zbliżona do wartości otrzymanej dla podeszwy wyjściowej wykonanej z poliuretanu. Implementacja mikrokapsulek poliuretanowych wpłynęła na wzrost odporności na ścieranie. Uzyskano wynik na poziomie 78 mm<sup>3</sup>. Badania morfologii powierzchni po badaniu odporności na ścieranie wykazały dla podeszwy z zaimplementowanymi mikrokapsułkami wykazały pojawienie się dodatkowych struktur w miejscach ścieranych, co nie jest widoczne na podeszwie odniesienia.

#### Przykład 5

Wyniki oceny skuteczności i efektywności procesu samonaprawy

Wyniki szczelności z użyciem wody

W Tabeli 7 przedstawiono wyniki szczelności obuwia o właściwościach samonaprawiających po symulowanych mikrouszkodzeniach.

Tabela 7 Wyniki odporności na ścieranie.

Rodzaj obuwia	Rodzaj uszkodzenia			
	Nieuszkodzone	Przekłute	Przecięte	Po wielokrotnym zginaniu
wzorcowe	Szczelne	Brak szczelności	Brak szczelności	Szczelne
samonaprawiające	Szczelne	Szczelne	Szczelne	Szczelne

Otrzymane wyniki badań wykazują, że wielokrotne zginanie obuwia nie powoduje uszkodzenia na całej grubości podeszwy, w związku z powyższym podobnie jak w przypadku obuwia nieuszkodzonego otrzymano wynik pozytywny potwierdzający szczelność obuwia.

Ocena strukturalna z zastosowaniem tomografii komputerowej

Analiza jakościowa obrazu 3D wykazała, że mikrokapsułki obecne w obszarze nakłucia zostały aktywowane (pękła, uległa zniszczeniu). Nieznaczna część mikrokapsulek zmieniła swoje położenie, pozostając nienaruszona.

Proces trójwymiarowej rejestracji obrazów dodatkowo umożliwił identyfikację obszaru zmian wywołanych nakłuciem. Obszar ten zobrazowano na Rysunku 7 i w kolorze niebieskim. Pozostałą część próbki, w której nie zaobserwowano przemieszczeń przedstawiono w formie półprzezroczystego modelu 3D.

Przedstawione wyniki wskazują na efektywny proces samonaprawy w wyniku zainicjowanej mikrouszkodzenia.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Mikro kapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawiających, znamienne tym, że wytwarza się je w trzyetapowym procesie, gdzie w pierwszym etapie do 3,6-dioksy-1,8-oktanoditiolu w ilości od 10,8 do 11,5 części wagowych dodaje się powoli diizocyjanian heksametylenu w ilości od 19,8 do 21,2 części wagowych w temperaturze od 50 do 80°C mieszaninę reakcyjną miesza się w czasie od 15 do 60 minut a następnie zwiększa się temperaturę do 120 °C i miesza jeszcze przez godzinę, po tym czasie wyłącza się grzanie i miesza reagenty przez kolejne 2 godziny otrzymując roztwór środka samonaprawczego - prepolimeru tiouretanowego zakończonego grupami izocyjanianowymi, w drugim etapie przygotowuje się środek powłokotwórczy a mianowicie prepolimer zakończony grupami izocyjanianowymi przez dodanie do diizocyjanianu toluenu w ilości od 36,2 do 37,4 części wagowych 2-etylo-2-hydroksy-metylo-1,3-propanodiolu w ilości od 9,7 do 11,2 części wagowych rozpuszczonego w chlorobenzenu z prędkością 5ml/min, reakcję prowadzi się w temperaturze od 40 do 70°C podczas mieszania a po całkowitym wkropleniu roztworu dodaje się jedną kroplę dilaurynianu dibutylocyny, a następnie temperaturę reakcji podwyższa się do temperatury od 70 do 90°C i reakcję prowadzi się przez od 3 do 5 godzin, natomiast w trzecim etapie miesza się gumę arabską w ilości od 30 do 50 części wagowych z wodą demineralizowaną w ilości od 300 do 400 ml w temperaturze otoczenia do uzyskania stabilnej piany a następnie dodaje się kroplami mieszaninę roztworu przygotowanego środka samonaprawczego w ilości od 28,6 do 32 części wagowych i przygotowanego środka powłokotwórczego w ilości od 2,4 do 3 części wagowych, następnie dodaje się 1,4-butandiol w ilości od 1,5 do 2 części wagowych w temperaturze  $70 \pm 3^\circ\text{C}$  i całość miesza się a powstałe mikro kapsułki obecne w górnej części roztworu odseparowuje się od reszty mieszaniny reakcyjnej, przemywa wodą destylowaną i pozostawia do wyschnięcia.
2. Mikro kapsułki według zastrz.1, znamienne tym, że dodawanie diizocyjanianu heksametylenu prowadzi się w temperaturze 70°C.

- 
- 
3. Mikrokapsułki według zastrz.1, znamienne tym, że w drugim etapie reakcję prowadzi się najpierw w temperaturze 50°C a po dodaniu kropli dilaurynianu dibutylocyny w temperaturze 70°C.

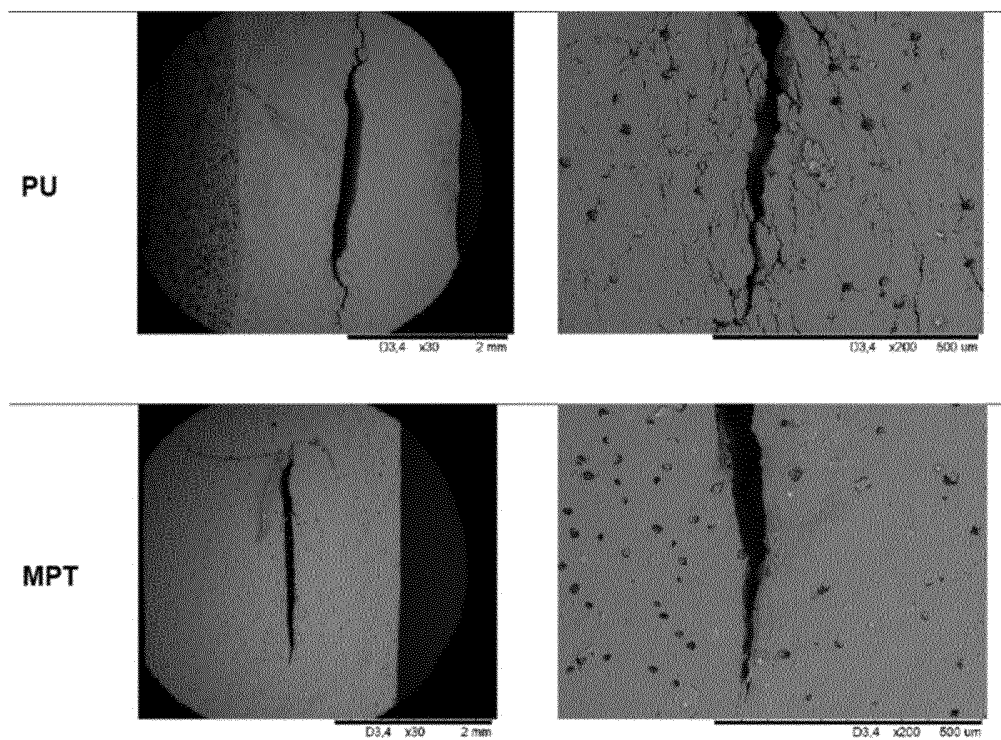


Fig. 1

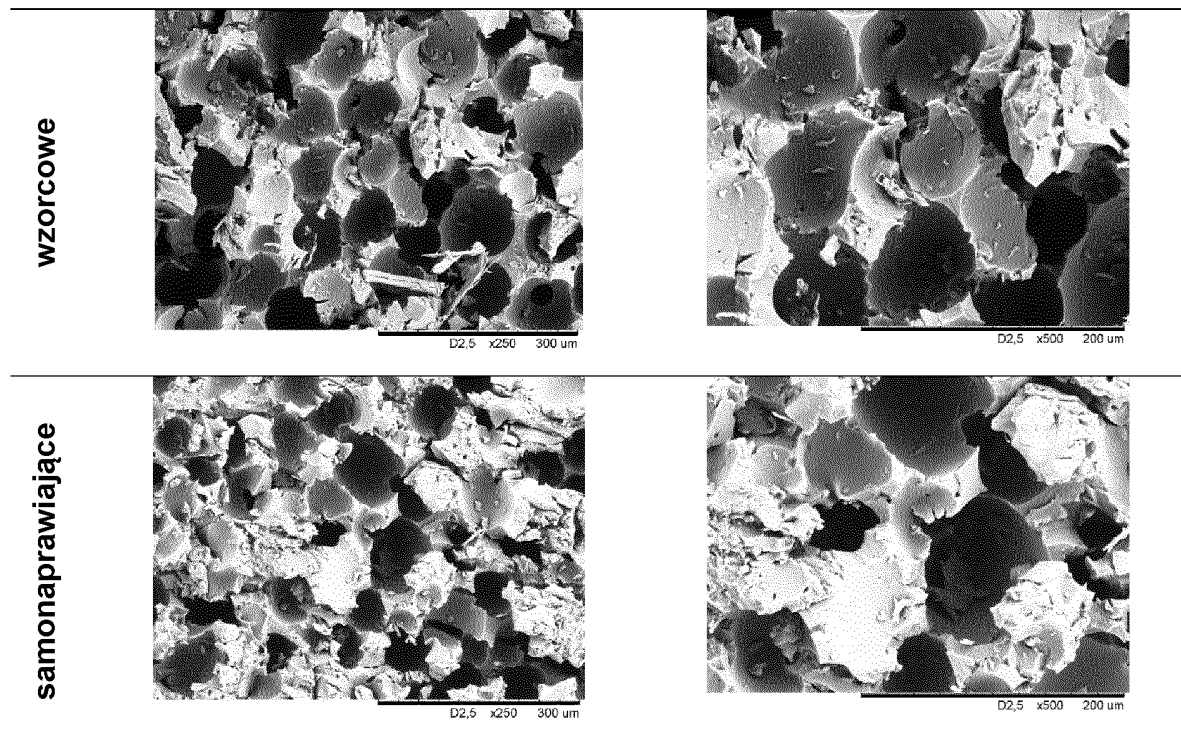


Fig. 2

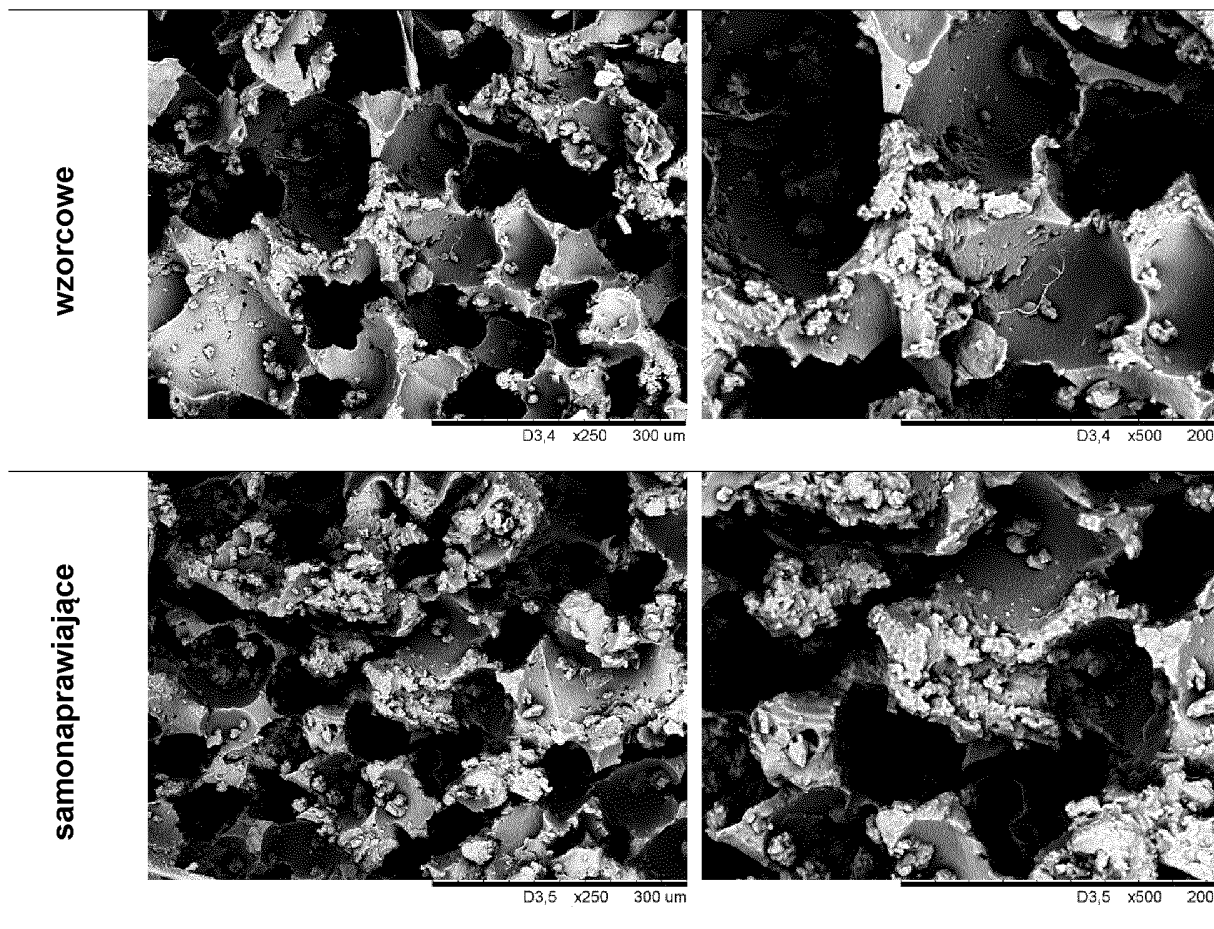


Fig. 3

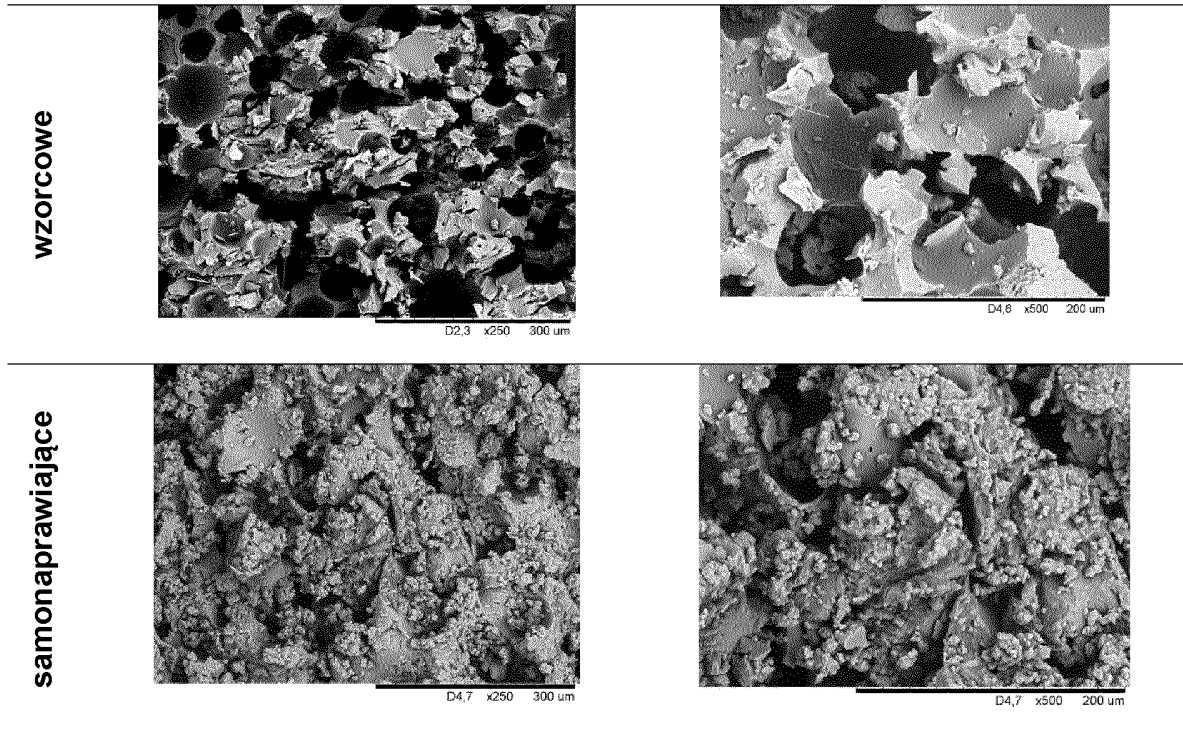


Fig. 4

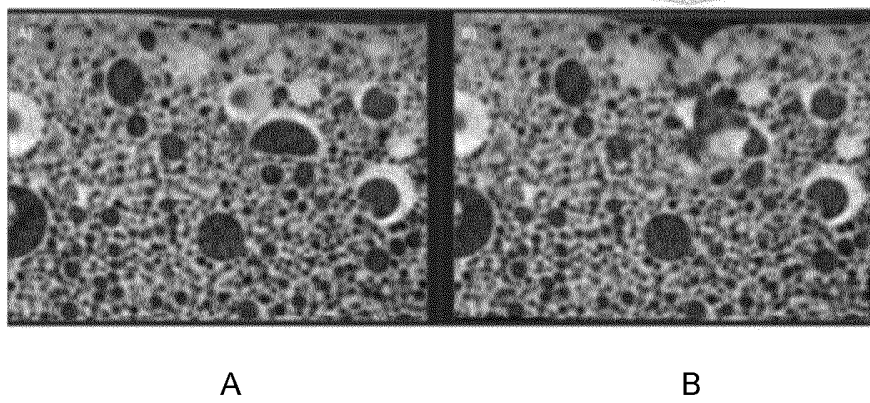


Fig. 5

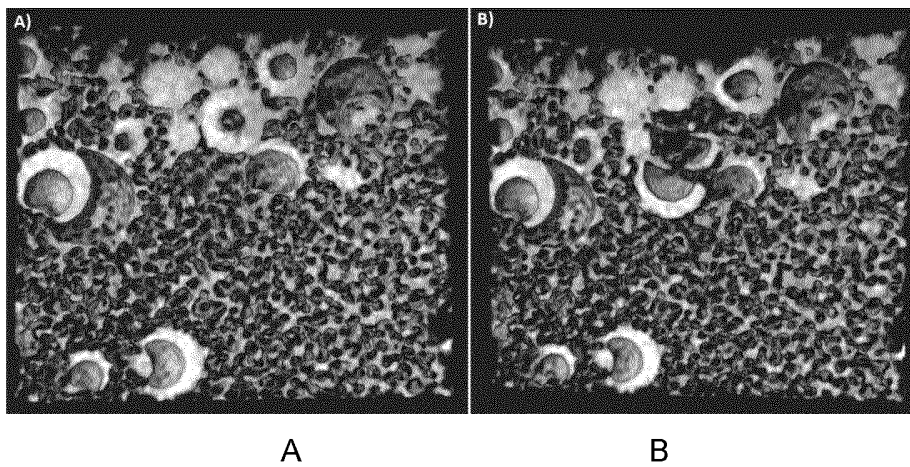


Fig. 6

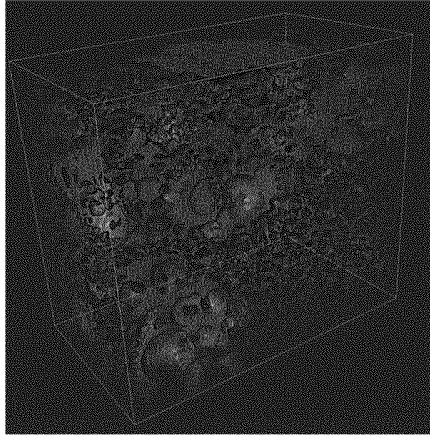


Fig. 7



## SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.443154

Klasyfikacja zgłoszenia: B01J 13/14, C08G 18/10, A43B 1/14		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: B01J, C08G, A43B		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Internet (Google)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	PL416974 A1 (POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL) 06-11-2017 zastrzeżenia patentowe i przykłady realizacji	1-3
A	T. Szmeczyk i inni, „Polythiourethane microcapsules as novel self-healing systems for epoxy coatings”, Polymer Bulletin (2018) 75, 149–165	1-3
A	Amanda N. B. Santos i inni, „Microencapsulation of reactive isocyanates for application in self-healing materials: a review”, JOURNAL OF MICROENCAPSULATION 2021, vol. 38, nr 5, 338–356	1-3
A	US2013196071 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 01-08-2013, zastrzeżenia patentowe	1-3
<input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,  E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,  L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,  O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,  P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,  T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,  X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,  Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,  &amp; – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonał/-a:

Marzena Ulanowska  
Ekspert

Data:

25.05.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/  
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

## Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 14.12.2022r.