

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234416**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420916**

(22) Data zgłoszenia: **21.03.2017**

(51) Int. Cl.
C08J 3/24 (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)

(54)

Sposób sieciowania kauczków halogenobutyłowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.09.2018 BUP 20/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MARTYNA PINGOT, Łódź, PL
ANNA DZIEMIDKIEWICZ, Sieradz, PL
KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL
MARIAN ZABORSKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 234416 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób sieciowania kauczków halogenobutylowych.

Z danych literaturowych, między innymi z książki John. S. Dick; „Rubber Technology, Compounding and testing for performance” znany jest sposób sieciowania kauczków halogenobutylowych w drodze ogrzewania tych kauczków z układem sieciującym zawierającym siarkę oraz przyspieszacze aktywne, nadtlutki lub żywice fenolowe, oraz w obecności krzemionki lub sadzy.

Jako środki sieciujące kauczuki chloroprenowe stosuje się tlenek żelaza (III) lub tlenek żelaza (II, III), tlenek cyny (II), związek kompleksowy 2-dimetyloaminoetanolu z tiocyjanianem lub chlorkiem niklu, układ: tlenek cynku/tlenek magnezu oraz układ tlenek metalu/etylenotiomocznik (ETU), nadtlutki organiczne, kompleksy metalu, jak acetyloacetonian żelaza (II), acetyloacetonian kobaltu (II), acetyloacetonian manganu (II), di- μ -chloro-bis(1,5-cyklooktadieno)diiryd (I), dichlorodibenzylonitrylopallad (II) lub dichloro(1,5-cyklooktadieno)ruten (II), chlorek rutenu (III) lub chlorek palladu (II) (opis patentowy PL 216835, opis patentowy PL 215569, opis zgłoszenia patentowego US 3823173 A, wydawnictwo "Handbook of Specialty Elastomers", 2008, 15, opisy zgłoszeń wynalazków PL-410141 i PL410142).

Wciąż poszukuje się nowych, bardziej efektywnych metod sieciowania kauczków halogenobutylowych, pozwalających na zastąpienie układów sieciujących z udziałem wysoce aktywnych przyspieszaczy oraz siarki.

Proponowany w niniejszym wynalazku układ sieciujący odznacza się wysoką aktywnością przy niewielkim udziale substancji sieciującej.

Sposób sieciowania kauczków halogenobutylowych w drodze ogrzewania tych kauczków z zespołem sieciującym oraz krzemionką lub sadzą, w prasie w temperaturze 160°C, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że stosuje się zespół sieciujący zawierający acetyloacetonian żelaza (III), acetyloacetonian kobaltu (II), acetyloacetonian manganu (II) lub acetyloacetonian niklu (II) w ilości 0,05–0,8 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz trietanolaminę w ilości 1–8 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Krzemionkę lub sadzę stosuje się w ilości 15–40 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

Kompozycja elastomerowa przed jej zwulkanizowaniem sposobem według wynalazku charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami reometrycznymi. Wyroby gumowe otrzymane z kauczuku usieciowanego sposobem według wynalazku wykazują dobre właściwości użytkowe, jak optymalny stopień usieciowania, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie w chwili zerwania, naprężenie przy 100% wydłużeniu oraz odporność na procesy starzenia termooksydacyjnego oraz UV.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady. Części podane w przykładach oznaczają części wagowe.

P r z y k ł a d I

Przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk bromobutyłowy	– 100 części,
acetyloacetonian żelaza	– 0,2 części,
krzemionka	– 15 części,
trietanolamina	– 3 części.

Najpierw zbadano właściwości reometryczne kompozycji, które przedstawiono w tabeli 1, po czym zwulkanizowano ją w temperaturze 160°C w czasie 37 minut i zbadano jej właściwości mechaniczne tj. wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie w chwili zerwania oraz naprężenie przy 100% wydłużeniu, przed i po procesie starzenia oraz wyznaczono również stopień usieciowania, które przedstawiono w tabeli 2.

P r z y k ł a d II

Przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk bromobutyłowy	– 100 części,
acetyloacetonian kobaltu	– 0,08 części,
sadza	– 30 części,
trietanolamina	– 3 części.

Najpierw zbadano właściwości reometryczne kompozycji, które przedstawiono w tabeli 1, po czym zwulkanizowano ją w temperaturze 160°C w czasie 28 minut i zbadano jej właściwości mechaniczne, które przedstawiono w tabeli 2.

Przykład III

Przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk bromobutyłowy	– 100 części,
acetyloacetonian manganu	– 0,1 część,
sadza	– 35 części,
trietanoloamina	– 3 części.

Najpierw zbadano właściwości reometryczne kompozycji, które przedstawiono w tabeli 1, po czym zwulkanizowano ją w temperaturze 160°C w czasie 32 minuty i zbadano jej właściwości mechaniczne, które przedstawiono w tabeli 2.

Przykład IV

Przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk bromobutyłowy	– 100 części,
acetyloacetonian niklu	– 0,2 części,
sadza	– 25 części,
trietanoloamina	– 3 części.

Najpierw zbadano właściwości reometryczne kompozycji, które przedstawiono w tabeli 1, po czym zwulkanizowano ją w temperaturze 160°C w czasie 20 minut i zbadano jej właściwości mechaniczne, które przedstawiono w tabeli 2.

Przykład V

Przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk bromobutyłowy	– 100 części,
acetyloacetonian żelaza	– 0,3 części,
sadza	– 30 części,
trietanoloamina	– 3 części.

Najpierw zbadano właściwości reometryczne kompozycji, które przedstawiono w tabeli 1, po czym zwulkanizowano ją w temperaturze 160°C w czasie 8 minut i zbadano jej właściwości mechaniczne, które przedstawiono w tabeli 2.

Przykład VI

Przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk bromobutyłowy	– 100 części,
acetyloacetonian żelaza	– 0,2 części,
sadza	– 30 części,
trietanoloamina	– 4 części.

Najpierw zbadano właściwości reometryczne kompozycji, które przedstawiono w tabeli 1, po czym zwulkanizowano ją w temperaturze 160°C w czasie 8 minut i zbadano jej właściwości mechaniczne, które przedstawiono w tabeli 2.

Przykład VII

Przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk bromobutyłowy	– 100 części,
acetyloacetonian żelaza	– 0,2 części,
sadza	– 30 części,
trietanoloamina	– 1 część.

Najpierw zbadano właściwości reometryczne kompozycji, które przedstawiono w tabeli 1, po czym zwulkanizowano ją w temperaturze 160°C w czasie 11 minut i zbadano jej właściwości mechaniczne, które przedstawiono w tabeli 2.

Przykład VIII

Przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk chlorobutyłowy	– 100 części,
acetyloacetonian żelaza	– 0,15 części,
sadza	– 30 części,
trietanoloamina	– 3 części.

Najpierw zbadano właściwości reometryczne kompozycji, które przedstawiono w tabeli 1, po czym zwulkanizowano ją w temperaturze 160°C w czasie 9 minut i zbadano jej właściwości mechaniczne, które przedstawiono w tabeli 2.

W poniższej tabeli 1 podano wyniki badań właściwości reometrycznych kompozycji elastomero-
wych przygotowanych w przykładach I–VIII, zaś w tabeli 2 wyniki badań właściwości mechanicznych
zwulkanizowanych próbek kompozycji przygotowanych w przykładach I–VIII.

Tabela 1

Nr przykładu	$M_{\min}$ [dNm]	ΔM [dNm]	τ_{02} [min]	τ_{90} [min]
Kompozycja przygotowana w przykładzie I	3,6	5,0	1	37
Kompozycja przygotowana w przykładzie II	2,1	3,0	12	28
Kompozycja przygotowana w przykładzie III	2,1	2,8	15	32
Kompozycja przygotowana w przykładzie IV	1,9	3,4	8	20
Kompozycja przygotowana w przykładzie V	2,1	4,4	2	8
Kompozycja przygotowana w przykładzie VI	2,2	4,3	3	8
Kompozycja przygotowana w przykładzie VII	1,5	3,5	4	11
Kompozycja przygotowana w przykładzie VIII	2,1	4,2	3	9

W tabeli tej oznaczają:

$M_{\min}$ – minimalny moment obrotowy

ΔM – przyrost momentu obrotowego

τ_{02} – czas podwulkanizacji

τ_{90} – optymalny czas wulkanizacji.

Tabela 2

Nr przykładu	$\alpha_{(T)}$ [-]	$\alpha_{(T+CHCl_3)}$ [-]	SE _{100%} [MPa]	TS [MPa]	EB [%]	K [-]
Kompozycja przygotowana w przykładzie I	0,27	0,23	1,2	5	588	0,5
Kompozycja przygotowana w przykładzie II	0,43	0,41	1,1	10	461	1,0
Kompozycja przygotowana w przykładzie III	0,42	0,38	1,0	10	508	0,9
Kompozycja przygotowana w przykładzie IV	0,47	0,42	1,1	12	485	1,0
Kompozycja przygotowana w przykładzie V	0,51	0,47	1,1	9	352	1,0
Kompozycja przygotowana w przykładzie VI	0,51	0,48	1,5	7	278	1,0
Kompozycja przygotowana w przykładzie VII	0,44	0,41	1,0	10	427	1,0
Kompozycja przygotowana w przykładzie VIII	0,54	0,49	1,3	8	287	1,0

W tabeli tej oznaczają:

- $\alpha_{(T)}$, $\alpha_{(T+CHCl_3)}$ – stopień usieciowania wyznaczony na podstawie pęcznienia odpowiednio w toluenie lub toluenie w oparach chloroformu
- SE_{100%} – napężenie przy 100% wydłużeniu
- TS – wytrzymałość na rozciąganie
- EB – wydłużenie w chwili zerwania
- K – współczynnik starzenia

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób sieciowania kauczuków halogenobutyłowych, w drodze ogrzewania tych kauczuków z zespołem sieciującym oraz krzemionką lub sadzą, w prasie w temperaturze 160°C, **znamienny tym**, że stosuje się zespół sieciujący zawierający acetyloacetonian żelaza (III), acetyloacetonian kobaltu (II), acetyloacetonian manganu (II) lub acetyloacetonian niklu (II) w ilości 0,05–0,8 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz trietanolaminę w ilości 1–8 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, natomiast krzemionkę lub sadzę stosuje się w ilości 15–40 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.