

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246488 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441105**

(22) Data zgłoszenia: **2022.05.06**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.13 BUP 46/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.03 WUP 05/2025**

(51) MKP:

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/20 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

DARIUSZ BIELIŃSKI, Zgierz, PL

WOJCIECH ORCZYKOWSKI, Bełchatów, PL

RAFAŁ ANYSZKA, Łódź, PL

TOMASZ GOZDEK, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych

PL 246488 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych. Zwaloryzowany popiół lotny może być z powodzeniem wykorzystany jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych, zastępujący (stosowaną jako napełniacz pierwszorzędowy) sadzę aktywną aż w 50% wagowych, bez znaczącego pogorszenia właściwości wytrzymałościowych wulkanizatów.

Dotychczas popioły lotne były poddawane wysokoenergetycznemu mieleniu i rozdrobnione w ten sposób były dodawane w niewielkich ilościach jako napełniacz drugorzędowy, zastępujący w niewielkiej części (20–30% wagowych) napełniacz pierwszorzędowy, do mieszanek kauczukowych, z których wykonywano wyroby gumowe o niezbyt wygórowanych parametrach wytrzymałościowych.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN102732063A znany jest sposób przygotowania modyfikowanego popiołu lotnego, polegający na separacji powietrznej cząstek popiołu pod ciśnieniem, ich powierzchniowo-chemicznej modyfikacji za pomocą roztworów silanów, cyrkonianów, glinianów lub estrów kwasu tytanowego, a następnie rozdzielaniu dużych, drobnych i bardzo drobnych cząstek poprzez bezpośrednie natryskiwanie środka modyfikującego.

W zgłoszeniu patentowym CN111718500A przedstawiono sposób przygotowania popiołu lotnego wchodzącego w skład przedmieszki polimerowej. Popiół jest wstępnie rozdrabniany w młynie strumieniowym do rozmiaru ziarna z przedziału 800–8000 mesh. Takich przedmieszek można z powodzeniem używać jako dodatku do poliolefin w procesie wytwarzania folii i wyrobów objętościowych z tworzyw sztucznych.

W opisie zgłoszenia patentowego CN201610874130A ujawniono sposób modyfikacji cząstek bardzo rozdrobnionego popiołu lotnego (0,9–5 μm) za pomocą ciekłego hydroksylovanego kauczuku butadienowego. Tak przygotowany popiół, dodawany do mieszanki kauczukowej w ilości 2–10 części wagowych/100 części wagowych kauczuku, był następnie sprzęgany za pomocą silanu Si-69 z kauczukiem naturalnym na etapie sporządzania mieszanki kauczukowej napełnionej dodatkowo sadzą aktywną (20–60 części wagowych/100 części wagowych kauczuku).

Opis zgłoszenia patentowego EP2010838423A ujawnia kompozycję popiołu lotnego składającą się z popiołu lotnego oraz opcjonalnie jednego lub więcej ceramicznych dodatków i plastyfikatora, którą poddawano mieleniu w celu wytworzenia kompozycji w postaci proszku o rozmiarze cząstek nie większym jak 150 μm , w której plastyfikator jest zdolny do wiązania cząstek popiołu lotnego i dodatków ceramicznych w procesie prasowania kompozycji, z której formuje się finalne wyroby metodą spiekania.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN107804853A jest znana metoda przygotowania tzw. białej sadzy modyfikowanej na powierzchni grupami winylowymi, polegająca na poddaniu popiołu lotnego fuzji termicznej z zasadowym węglanem sodu, przeprowadzeniu filtracji kwasowej, a następnie zastosowaniu silanu winylowego (winylotrimetoksylsilanu, winyltrietoksylsilanu lub winylotriacetoksylsilanu) jako modyfikatora, w celu otrzymania produktu krzemionkowego na drodze transformacji zol-żel.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN108410181A jest znany sposób modyfikacji popiołu z pyłu węglowego, polegający na jego emulgowaniu w roztworze silanowego środka sprzęgającego w etanolu przez 4–6 godzin w temperaturze 60–80°C, następnie poddaniu go suszeniu w temperaturze 50–60°C przez 10–15 godzin. Tak przygotowany popiół dodawano do kompozycji na bazie kauczuku fluoro-silikonowego i modyfikowanej żywicy epoksydowej w celu otrzymania elastomerów o niskiej temperaturze zeszklenia, większej wytrzymałości mechanicznej i lepszej odbojności, odpornych na ścieranie, warunki atmosferyczne.

W opisie zgłoszenia patentowego CN111635635A przedstawiono sposób modyfikacji popiołu lotnego o rozmiarze cząstek 1000–2500 mesh na drodze jego mieszania w podwyższonej temperaturze z roztworem małowcząsteczkowego polibutadienu, γ -metakryloxypropylotrimetoksylsilanu i nadtlenu benzoilu w ksylenie. Tak przygotowany popiół dodawano do kauczuku silikonowego napełnionego krzemionką i krótko ciętymi włóknami w celu uzyskania wulkanizatów zdolnych do ceramizacji wysokotemperaturowej.

W opisie patentowym CN106496698B opisano sposób modyfikacji ultradrobego popiołu lotnego (0,9–5 μm) przez jego mieszanie z silanowym środkiem wiążącym i ciekłym kauczukiem butadienowym terminowanym grupą hydroksylową w proporcjach wagowych (10–60):0,6:(2–10). Przygotowany w ten

sposób popiołu był dodawany jako drugorzędowy napelniaz mieszanek na bazie kauczuku SBR z sadzą techniczną.

W opisie patentowym CN106590066B ujawniono z kolei dwuetapowy sposób modyfikacji popiołu lotnego, polegający na mieleniu wodnym ziaren do średnicy 3 μm z jednoczesnym wyłukiwaniem wodą pozostałości aluminium, poddaniu ich powierzchni działaniu wodnej zawiesiny zawierającej 0,5–2,5% wagowych modyfikatorów w postaci mieszaniny kwasu stearynowego, oleinowego i oleinianu sodu w proporcji wagowej 1:0,5:2. Po wysuszeniu, zmodyfikowany popiół lotny stosowano jako napelniaz mieszanek kauczukowych w ilościach 40–60 części wagowych/100 części wagowych kauczuku.

Opis zgłoszenia patentowego CN109305779A ujawnia wykorzystanie zużytego katalizatora po płynnym krakingu (FCC) i popiołu lotnego, które poddane działaniu aktywatora alkalicznego (wodorotlenku sodu, wodorotlenku potasu, metakrzemianu sodu lub szkła wodnego) w proporcji wagowej 40–60:10–20:5–15, posłużyły jako matryca kompozytu napelnionego odpadowym proszkiem gumowym.

Sposób przygotowania kulek popiołu lotnego, mogących znaleźć zastosowanie do napelniania gumy i tworzyw sztucznych, według opisu patentowego CN101348578B, polega na przesianiu popiołu lotnego celem usunięcia z niego śrutu żelaznego i cząstek węgla, mieszanii z roztworem (30–47%) kwasu fluorowodorowego (20 ml/kg popiołu lotnego) w temperaturze 50–80°C przez 5–10 minut, utwardzaniu (minimum 2 dni), przy regulacji pH do 13–13,4, 4, regulowaniu pH do 7–8 za pomocą dwutlenku węgla i nanomodyfikacji na drodze hydrofobizacji powierzchni środkiem sprzęgającym w postaci tytanianu, glinianu lub silanu (0,3–0,6% wagowych).

Opis patentowy CN102775816B dotyczy modyfikacji żużla odpadowego pozyskiwanego w procesie ekstrakcji aluminium, który w pierwszym etapie poddawany był ługowaniu, potem mieleniu do średnicy ziaren poniżej 300 mesh, a następnie modyfikacji za pomocą silanu, kwasu oktadekanowego lub organicznej aminy (korzystnie mono-etanolaminy, dietanolaminy, trietanolaminy, 3-propanolaminy, monoizopropanoloaminy, diisopropanolaminy, trójisopropanoloaminy, N,N-dimetyloetanolaminy lub N,N-dietyloetanolaminy), dodawanych w ilości 0,5–3% wagowych, szybkim mieszanii połączonym z mieleniem, wystawieniu na starzenie w powietrzu na okres minimum 4 godzin. Tak przygotowany popiół był stosowany jako drugorzędowy napelniaz, zastępujący częściowo sadzę w technicznych mieszankach kauczukowych.

W opisie patentowym CN106633251B zaprezentowano z kolei sposób wytwarzania gumy z kauczuku butylowego, napelnionej zmodyfikowanym popiołem lotnym. Modyfikacja popiołu za pomocą silanowego środka sprzęgającego i płynnego kauczuku butadienowego zakończonego grupami hydroksylowymi, polegała na mieszanii ich ze sobą przez około 5 minut, dodaniu do zmodyfikowanego ultradrobno popiołu lotnego proszku gumowego regenerowanego olejem aromatycznym, mieszanii i ostrożnym mieleniu przez kolejne 5 minut. Tak przygotowany popiół można wprowadzić w ilości 10–60 części wagowych do mieszanki na bazie kauczuku butylowego, uzyskując wulkanizaty do zastosowań technicznych.

W opisie zgłoszenia patentowego EP1988730218A przedstawiono sposoby waloryzacji popiołu lotnego, polegające na jego przesiewaniu i separacji na sucho lub na mokro.

W opisie zgłoszenia patentowego US6139960A proponuje się procedurę waloryzacji popiołu lotnego, polegającą na przepuszczaniu popiołu przez sortownik w celu uzyskania 35–95% wagowych frakcji grubej i 5–65% wagowych frakcji drobnej, aby następnie po przepuszczeniu frakcji drobnej przez separator magnetyczny uzyskać napelniaz. Po przepuszczeniu frakcji gruboziarnistej przez sito o oczkach 100 mesh otrzymuje się produkt pucolanowy. W celu poprawy adhezji napelniaczy do matrycy polimerowej stosuje się na etapie sporządzania mieszanki z ich udziałem dodatek silanów, aluminianów, tytanianów cyrkonianów (korzystnie amino tytanianów lub winylo-aminometoksy silanu) lub stearynianu wapnia.

W opisie zgłoszenia patentowego EP 2831014A1 popiół lotny ze spalania węgla brunatnego jest gaszony lub mielony przed dodaniem go do mieszanki ceramicznej.

W opisie zgłoszenia patentowego CN1508174A ujawniono sposób obróbki popiołu lotnego w celu uzyskania substytutu sadzy, polegający na modyfikacji jego powierzchni przy użyciu silanowego środka sprzęgającego, po uprzednim rozdrobnieniu i odsianiu metodą odwiewania.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN111909428A jest znany sposób modyfikacji popiołu lotnego pod kątem możliwości zastosowania jako zamiennika sadzy półaktywnej w mieszankach kauczukowych na bazie kauczuków syntetycznych. Wstępnie rozdrobniony popiół lotny (60–150 mesh) poddaje się

mieleniu na mokro (woda dejonizowana, w temperaturze 100–120°C) w młynie kulowym razem z aktywatorem (kwasem stearynowym) przez 5–8 godzin, po wysuszeniu poddaje się silanizacji korzystnie za pomocą merkaptosilanu rozpuszczonego w etanolu w temperaturze 110–130°C przez 10–15 minut, a następnie wymieszany z węglanowym środkiem sprzęgającym w tej samej temperaturze przez kolejne 6–10 minut.

W publikacji w czasopiśmie *Journal of Cleaner Production* 2019, 206, 374–382 opisano obróbkę popiołu lotnego w młynie kulowym, w celu zmniejszenia wielkości cząstek, jednocześnie zmieniając topografię ich powierzchni. Tak przygotowany popiół wykorzystano do napełniania mieszanek kauczukowych jako drugorzędowy napełniacz oprócz sadzy i/lub krzemionki.

Z kolei w publikacji w czasopiśmie *Sustainability* 2020, 12, 5218 przedstawiono przegląd technologii rozdrabniania cząstek popiołu lotnego do rozmiarów mikrometrycznych, wykorzystujących do tego celu metody mechaniczne i pneumatyczne oraz zaprezentowano możliwość wykorzystania rozdrobnionego popiołu lotnego jako napełniacza elastomerowych otulin ognioodpornych kabli elektrycznych średniego napięcia na bazie kauczuków SBR i EPDM.

W publikacji w czasopiśmie *Journal of Environmental Polymer Degradation* 2017, 25, 1342–1347 opisano dwustopniową procedurę waloryzacji popiołu lotnego, przeznaczonego na napełniacz kompozytów na bazie żywicy epoksydowej. Polega ona na odsianiu frakcji popiołu o korzystnym rozmiarze cząstek i poddaniu modyfikacji powierzchni jej cząstek za pomocą [3-(2-aminoetyloamino)propylo]trimetoksyilanu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu waloryzacji popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego, umożliwiającą zastosowanie go jako drugorzędowego napełniacza mieszanek kauczukowych, zastępującego do 50% sadzy stosowanej w tych mieszankach jako napełniacz pierwszorzędowy.

Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych, z wykorzystaniem procesu jego frakcjonowania na sicie oraz procesu jego silanizacji, **według wynalazku**, polega na tym, że wydzieloną na sicie frakcją popiołu o wielkości ziaren z zakresu 63–250 μm , korzystnie 63–125 μm poddaje się, przed wprowadzeniem do mieszanki kauczukowej, modyfikacji roztworem silanu zawierającego grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub roztworem mieszaniny tych silanów, w toluenie, zawierającym 2 ml silanu/100 ml toluenu, zawierającym nadto dodatek kwasu trójfluorooctowego w ilości 0,2 ml/100 ml toluenu, stosując 100 ml roztworu silanu zawierającego kwas trójfluorooctowy/10 g popiołu, stale mieszając roztwór w temperaturze 105°C w czasie do 5 godzin.

Sposób **według wynalazku** polega także na tym, że wydzieloną na sicie frakcją popiołu o wielkości ziaren z zakresu 63–250 μm , korzystnie 63–125 μm , poddaje się modyfikacji podczas sporządzania mieszanki kauczukowej z jego udziałem, wprowadzając, wraz z kolejnymi porcjami tego popiołu i sadzy, w trakcie mieszania mieszanki kauczukowej, także porcjami silan zawierający grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub mieszaninę tych silanów, w łącznej ilości 15–30 części wagowych silanu/100 części wagowych popiołu, utrzymując temperaturę sporządzania mieszanki nie wyższą niż 110°C w czasie 5–10 minut i w końcu mieszając ją w temperaturze 130–140°C w czasie 5 minut.

Dobór silanów do funkcjonalizacji powierzchni cząstek krzemianowych zapobiega ich wtórnej aglomeracji w matrycy kauczukowej oraz zapewnia wzrost oddziaływań międzyfazowych na granicy kauczuk-napełniacz. Frakcjonowanie, oprócz chemicznej aktywności powierzchniowej (potwierdzenie w badaniach tensjometrycznych popiołu), zapewnia dodatkowo wzrost powierzchni właściwej cząstek popiołu (potwierdzone wynikami analizy BET). Żadne z tych zjawisk nie ma miejsca w przypadku zastosowania konwencjonalnej obróbki popiołu na drodze mechanicznego mielenia. Korzystny wpływ frakcjonowania i następującej po nim silanizacji został potwierdzony badaniami morfologii (SEM, stopień dyspersji, zawartość kauczuku związanego) oraz badaniami właściwości mechanicznych (wytrzymałość mechaniczna podczas rozciągania, twardość i efekt Payne'a) mieszanek kauczukowych i ich wulkanizatów. Sposób według wynalazku pozwala na wyeliminowanie długotrwałego i energochłonnego etapu mielenia popiołu, który został zastąpiony szybszym i bardziej efektywnym z uwagi na podatność do modyfikacji i wielkość powierzchni właściwej cząstek, jak również bardziej proekologicznym (mniejsze zużycie energii), procesem frakcjonowania na sitach. Silanizacja za pomocą odpowiednio dobranego chemicznie do składu fazowego frakcji popiołu, pozwala na uzyskanie efektu wzmocnienia kauczuku zbliżonego do efektu uzyskiwanego za pomocą aktywnych napełniaczy typu sadzy czy krzemionki.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład

Na sitach o odpowiednio dobranej wielkości oczek wydzielono frakcje popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, o wielkości ziaren: <63, 63–125, 125–250 i >0.250, 20 po czym zbadano zawartość tlenków i węgla w ziarnach poszczególnych frakcji. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Frakcja/rozmiar ziaren [μm]	Popiół lotny 1		Popiół lotny 2	
	Tlenki [% wagowe]	Węgiel [% wagowe]	Tlenki [% wagowe]	Węgiel [% wagowe]
<63	82,7	17,3	85,6	14,4
63-125	74,7	25,3	72,7	27,3
125-250	58,8	41,2	62,9	37,1
>0.250	46,9	53,1	49,1	50,9

Przedstawione wyniki wskazują na zwiększoną zawartość faz tlenkowych, przeważnie krzemorganicznych, podatnych na modyfikację organosilanami, w drobnoziarnistych frakcjach popiołu lotnego, których rozmiar nie wpływa jeszcze negatywnie na efekt wzmacniający w wulkanizatach kauczukowych, będący efektem gorszej dyspersji cząstek napełniacza w matrycy kauczukowej.

Następnie przeprowadzono silanizację frakcji popiołu o wielkości ziaren 63–125 μm , przy użyciu roztworów różnych funkcyjnych silanów: winylo(trimetoksy)silanu, winylo[tri(2-metoksy-etoksy)]silanu, 3-glicydoksy(propylotrimetoksy)silanu, 3-merkapto(propylotrimetoksy)silanu oraz bis(trietoksy-sililopropyl)polisulfidu, w toluenie, zawierających 2 ml silanu/100 ml toluenu, zawierających nadto dodatek kwasu trójfluorooctowego w ilości 0,2 ml/100 ml toluenu, stosując 100 ml roztworu silanu zawierającego kwas trójfluorooctowy/10 g popiołu, stale mieszając roztwór w temperaturze 105°C w czasie do 5 godzin.

Podatność frakcji popiołu lotnego o wielkości ziaren 63–125 μm na silanizację różnego rodzaju silanami, oznaczoną termogravimetrycznie jako ubytek masy próbki popiołu po silanizacji w wyniku ogrzania go do temperatury 550°C, przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Silan	Ubytek masy [% wagowe]
Frakcja niesilanizowana	3,78
Winylo(trimetoksy)silan	5,16
Winylo[tri(2-metoksy-etoksy)]silan	5,84
3-glicydoksy(propylotrimetoksy)silan	3,89
3-merkapto(propylotrimetoksy)silan	6,26
Bis(trietoksy-sililopropyl)polisulfid	8,04

Następnie sporządzono mieszanki kauczukowe typowych kauczuków dienowych ogólnego zastosowania, tj. kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) i etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM), zawierające przygotowane wcześniej frakcje popiołu o wielkości ziaren 63–125 μm , niesilanizowany oraz silanizowany różnymi funkcyjnymi silanami. Popiołami zastąpiono 20% wagowych sadzy stanowiącej aktywny napełniacz mieszanek. W tablicy 3 przedstawiono skład mieszanki kauczukowej kauczuku SBR.

Tablica 3

Składniki	Zawartość [części wagowe]
SBR, Ker 1500	100
stearyna techniczna	3
ZnO	5
sadza, N 220	30
popiół lotny - frakcja 63-125 μm niemodyfikowany	20
Winylo(trimetoksy)silan	3,1
Winylo[tri(2-metoksy-etoksy)]silan	5,9
3-glicydoksy(propylotrimetoksy)silan	5
3-merkaptopropylotrimetoksy)silan	4,1
Bis(trietoksypropylo)polisulfid	5,7
siarka, S ₈	2
N-cykloheksylo-2-benzotiazolilo sulfenamid, CBS	1
Disiarczek tetrametylotiuramu, TMTD	1

W tablicy 4 zilustrowano wpływ frakcji popiołu o różnych rozmiarach ziaren, poddanego działaniu różnych silanów, zastępującego 20% wagowych sadzy stosowanej jako napełniacz mieszanek kauczukowych kaczuku SBR, na ich mikrodyspersję w mieszance kauczukowej (efekt Payne'a – spadek modułu sprężystości mieszanki kauczukowej przy jej deformacji od 0 do 100% odkształcenia względnego ΔG).

W tablicy 5 przedstawiono wpływ frakcji popiołu o różnych rozmiarach ziaren, poddanego działaniu różnych silanów, zastępującego 20% wagowych sadzy stosowanej jako napełniacz mieszanek kauczukowych kaczuku SBR, na parametry wulkanizacji tych mieszanek (optymalny czas wulkanizacji – t_{90} , czas podwulkanizacji – t_{02} , i przyrost momentu wulkametrycznego – ΔM , oznaczone wg PN-ISO 6502:2007).

W tablicy 6 zestawiono wyniki badań wytrzymałości wulkanizatów otrzymanych z mieszanek kauczukowych SBR zawierających popiół o różnych rozmiarach ziaren, poddany działaniu różnych silanów, zastępujący 20% wagowych sadzy stosowanej jako napełniacz tych mieszanek, tj. wytrzymałości na rozciąganie – TS, wielkości odkształcenia przy zerwaniu – E_b (wg PN-ISO 37:1998), twardości – H (wg PN-EN 2430:1999) oraz ścieralności (wg PN-ISO 4649:2007, met. A).

Tablica 4

Silan \ Frakcja	ΔG [kPa]		
	<63 μm	63-125 μm	125-250 μm
Frakcja niesilanizowana	197,1	209,8	40,5
Winylotrimetoksysilan	158,7	172,5	197,2
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan	170,3	150,6	174,2
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan	148,4	161,2	172,2
3-merkaptopropylotrimetoksysilan	204,8	188,8	222,5
Bis(trietoksypropylo)polisulfid	160,8	169,9	163,2

Tablica 5

Silan \ Fracja		t₉₀ [min]		
		<63 μm	63-125 μm	125-250 μm
Fracja niesilanizowana		10,2	11,4	10,6
Winylotrimetoksysilan		10,3	10,3	15,8
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		10,6	10,6	7,9
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		12,0	13,3	13,5
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		21,4	21,1	20,8
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		33,7	36,9	35,4
Silan \ Fracja		t₀₂ [min]		
		<63 μm	63-125 μm	125-250 μm
Fracja niesilanizowana		2,5	2,6	2,1
Winylotrimetoksysilan		1,5	1,3	1,5
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		1,8	1,6	1,0
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		2,7	1,9	2,8
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		1,4	1,6	1,6
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		1,8	2,0	2,3
Silan \ Fracja		ΔM [dNm]		
		<63 μm	63-125 μm	125-250 μm
Fracja niesilanizowana		20,3	22,1	22,7
Winylotrimetoksysilan		14,8	14,9	13,1
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		15,4	15,9	16,1
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		26,0	25,2	27,2
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		21,5	22,3	22,0
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		25,2	27,9	27,1

Tablica 6

Fracja \ Silan		TS [MPa]		
		<63 μm	63-125 μm	125-250 μm
Fracja niesilanizowana		9,1	10,3	8,8
Winylotrimetoksysilan		17,0	12,0	12,0
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		15,4	12,7	16,1
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		12,0	7,9	9,2
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		7,5	6,7	4,5
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		9,5	4,3	2,0
		E_b [%]		
Fracja \ Silan		<63 μm	63-125 μm	125-250 μm
Fracja niesilanizowana		290	330	240
Winylotrimetoksysilan		500	245	265
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		446	316	318
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		220	175	190
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		146	149	116
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		169	77	39
		H [°ShA]		
Fracja \ Silan		<63 μm	63-125 μm	125-250 μm
Fracja niesilanizowana		68	66	66
Winylotrimetoksysilan		63	63	63
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		61	62	62
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		74	73	74
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		68	67	67
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		74	74	73
		Ścieralność [mm³]		
Fracja \ Silan		<63 μm	63-125 μm	125-250 μm
Fracja niesilanizowana		171	161	156
Winylotrimetoksysilan		159	153	152
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		157	150	148
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		171	167	167
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		147	152	154
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		182	174	167

W tablicy 7 przedstawiono składy (w częściach wagowych) mieszanek kauczukowych na bazie kauczuków dienowych: SBR, NBR i EPDM, napełnionych sadzą oraz niesilanizowanym (FA) lub silanizowanym (MOD) frakcjonowanym popiołem lotnym ze spalania węgla brunatnego, sporządzonych za pomocą mieszarki wewnętrznej (miksera), natomiast w tablicy 8 parametry wulkanizacji tych mieszanek i właściwości mechaniczne otrzymanych wulkanizatów w zestawieniu z właściwościami mieszanek i wulkanizatów napełnionych całkowicie sadzą (REF).

Tablica 7

	NBR REF	NBR FA	NBR MOD	EPDM REF	EPDM FA	EPDM MOD	SBR REF	SBR FA	SBR MOD
Kauczuk NBR, 2645	100	100	100	-	-	-	-	-	-
Kauczuk EPDM, Keltan 4450S	-	-	-	100	100	100	-	-	-
Kauczuk SBR, Ker 1500	-	-	-	-	-	-	100	100	100
Tlenek cynku	5								
Stearyna	3								
Sadza N-220	50	30	30	50	30	30	50	30	30
Popiół lotny nie frakcjonowany	-	20	-	-	20	-	-	-	20
Popiół lotny, frak- cja 63-125 μm	-	-	20	-	-	20	-	-	20
Winylo[tri(2-me- toksyetoksy)]silan	-	-	5,9	-	-	5,9	-	-	5,9
Siarka	2								
CBS	1								
TMTD	1								

Tablica 8

Material Właściwości	NBR REF	NBR FA	NBR MOD	EPDM REF	EPDM FA	EPDM MOD	SBR REF	SBR FA	SBR MOD
Parametry wulkametryczne mieszanek kauczukowych									
t_{90} [min]	7,7	8,0	7,9	38,7	32,3	28,3	7,6	10,6	10,4
t_{02} [min]	1,9	2,6	2,1	1,2	1,2	1,1	1,3	2,1	1,6
M_{\min} [dNm]	1,8	1,5	1,2	3,3	2,5	2	2,3	2,6	2,7
M_{\max} [dNm]	31,1	27,2	27,3	37,4	32	24,1	22,9	15,8	20,6
ΔM [dNm]	29,3	25,7	26,1	34,1	29,5	22,1	20,6	13,2	17,9
Właściwości mechaniczne wulkanizatów									
TS [MPa]	16	9	8,7	9,8	4,7	9,0	16,1	13,7	14,1
Eb [%]	270	290	290	150	160	420	370	330	346
rozdzierność, TES [N/mm]	2.1	2	3,1	2,1	3	3,1	-	-	-
H [°ShA]	75	70	70	75	71	66	71	65	67
ścieralność [mm ³]	119	162	155	99	161	160	103	161	150

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastąpienia nawet do 40% wagowych napełniacza aktywnego (sadzy) w mieszankach kauczukowych frakcją popiołu lotnego, zmodyfikowaną powierzchniowo na drodze silanizacji, bez pogorszenia właściwości przerobowych mieszanek, parametrów ich wulkanizacji i właściwości mechanicznych wulkanizatów. Szczególnie korzystne efekty odnotowano w przypadku mieszanek i wulkanizatów na bazie kauczuków SBR i EPDM.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napelniacz mieszanek kauczukowych, z wykorzystaniem procesu jego frakcjonowania na sicie oraz procesu jego silanizacji, **znamienny tym**, że wydzieloną na sicie frakcją popiołu o wielkości ziaren z zakresu 63–250 μm , korzystnie 63–125 μm poddaje się, przed wprowadzeniem do mieszanki kauczukowej, modyfikacji roztworem silanu zawierającego grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub roztworem mieszaniny tych silanów, w toluenie, zawierającym 2 ml silanu/100 ml toluenu, zawierającym nadto dodatek kwasu trójfluorooctowego w ilości 0,2 ml/100 ml toluenu, stosując 100 ml roztworu silanu zawierającego kwas trójfluorooctowy/10 g popiołu, stale mieszając roztwór w temperaturze 105°C w czasie do 5 godzin.
2. Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napelniacz mieszanek kauczukowych, z wykorzystaniem procesu jego frakcjonowania na sicie oraz procesu jego silanizacji, **znamienny tym**, że wydzieloną na sicie frakcją popiołu o wielkości ziaren z zakresu 63–250 μm , korzystnie 63–125 μm , poddaje się modyfikacji podczas sporządzania mieszanki kauczukowej z jego udziałem, wprowadzając, wraz z kolejnymi porcjami tego popiołu i sadzy, w trakcie mieszania mieszanki kauczukowej, także porcjami silan zawierający grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub mieszaninę tych silanów, w łącznej ilości 15–30 części wagowych silanu/100 części wagowych popiołu, utrzymując temperaturę sporządzania mieszanki nie wyższą niż 110°C w czasie 5–10 minut i w końcu mieszając ją w temperaturze 130–140°C w czasie 5 minut.