

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244176 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437595**

(22) Data zgłoszenia: **2021.04.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.10.17 BUP 42/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.11 WUP 50/2023**

(51) MKP:

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MARCIN MASŁOWSKI, Łódź, PL

JUSTYNA MIEDZIANOWSKA, Domaniewice, PL

ANDRII ALEKSIEIEV, Łódź, PL

KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL

(74) Pełnomocnik:

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

(54) Tytuł:

Kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, przeznaczona na wyroby gumowe o dobrych właściwościach mechanicznych i barierowych oraz o trwałości barwy

PL 244176 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, przeznaczona na wyroby gumowe o dobrych właściwościach mechanicznych i barierowych oraz o trwałej barwie.

Dotychczas powszechnie wiadomo, że pokrzywa zwyczajna ze względu na swoje właściwości ma szerokie zastosowanie w przemyśle tekstylnym, leczniczym, spożywczym oraz rolniczym. W ww. branżach stosowane są wszystkie części pokrzywy, tj. nasiona, liście, łodygi, korzenie. Najmniejszą liczbę odpadów w przetwórstwie pokrzywy odnotowuje się w branży rolniczej, ponieważ całość rośliny może stanowić źródło mikroelementów nawozów lub pełnić funkcję dodatkowego składnika do pożywienia zwierząt gospodarskich. W przemyśle farmaceutycznym również wykorzystywane są wszystkie części rośliny. W branży tekstylnej stosowane są jedynie włókna pokrzywy, zaś w przemyśle spożywczym (głównie w produkcji herbat) najczęściej przetwarzane są liście.

Najczęściej sprzedawanymi częściami pokrzywy, wynikającymi z zapotrzebowania rynkowego są liście, zaś łodygi, które stanowią ok. 50–60% zbiorów pokrzywy są odrzucane jako odpad bez dalszego wykorzystania.

Głównymi wymaganiami stawianymi pokrzywie zwyczajnej wykorzystywanej w ww. branżach jest odpowiednia czystość, jakość oraz ekologiczne źródło pozyskiwania rośliny. W związku z tym odpad, powstający podczas przetwarzania pokrzywy w celu uzyskania konkretnego produktu danej branży, może stanowić źródło surowca dla innego procesu produkcyjnego, co umożliwi całkowite wykorzystanie potencjału otrzymanego surowca. Pokrzywa zwyczajna z powodu cennej zawartości w niej związków chemicznych i ze względu na niską gęstość, a także wysoką zawartość wody i dużą zdolność do jej pochłaniania, nie jest brana pod uwagę jako surowiec energetyczny.

W związku z potrzebą zastąpienia kompozytów ropopochodnych, wynikającą z problemów środowiskowych ostatnich lat, coraz większą rolę w produkcji kompozytów polimerowych odgrywają kompozyty sporządzone z udziałem surowców odnawialnych. Dotyczy to również wulkanizatów gumowych napełnionych odnawialnym materiałem naturalnego pochodzenia, pełniącym rolę wzmocnienia materiału, dodawanym w celu poprawy jego właściwości. Kompozyty polimerowe posiadające w swoim składzie przynajmniej jeden składnik biopochodny lub biodegradowalny określane są mianem biokompozytów. Głównymi korzyściami wynikającymi z zastosowania biokompozytów zamiast kompozytów ropopochodnymi jest zmniejszenie zużycia surowców nieodnawialnych, emisji dwutlenku węgla, ułatwiony proces recyklingu oraz częściowa lub całkowita biodegradowalność tworzywa.

Z opisu patentowego PL237046 jest znana kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, zawierająca kauczuk naturalny, siarkowy zespół sieciujący o składzie: 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu, 2 części wagowe siarki, 5 części wagowych tlenku cynku i 1 część wagowa stearyny na 100 części wagowych kauczuku, a nadto zawierająca napełniacz lignocelulozowy w postaci słomy zbożowej modyfikowanej chemicznie przez acetylację lub działanie nadtlenkami organicznymi.

W opisie patentowym PL 233583 ujawniono kompozycję elastomerową z kauczuku naturalnego, przeznaczoną na wyroby o polepszonych właściwościach barierowych, zawierającą kauczuk naturalny, siarkowy zespół sieciujący o składzie: 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu, 2 części wagowe siarki, 5 części wagowych tlenku cynku i 1 część wagowa stearyny na 100 części wagowych kauczuku, oraz jako napełniacz rozdrobioną mechanicznie słomę jęczmienną, kukurydzianą lub pszeniczną.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie kompozycji elastomerowej na bazie kauczuku naturalnego, przeznaczonej na wyroby gumowe o polepszonych właściwościach mechanicznych, z wykorzystaniem materiału pochodzenia roślinnego.

Kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, przeznaczona na wyroby gumowe o dobrych właściwościach mechanicznych i barierowych oraz o trwałości barwy, zawierająca kauczuk naturalny, siarkowy zespół sieciujący zawierający 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu (MBT), 2 części wagowe siarki, 5 części wagowych tlenku cynku (ZnO) i 1 część wagową stearyny na 100 części wagowych kauczuku, a nadto zawierająca napełniacz pochodzenia roślinnego, **według wynalazku**, jako napełniacz zawiera nasiona, liście, łodygi lub korzenie pokrzywy zwyczajnej, rozdrobione mechanicznie na cząstki o rozmiarach mniejszych niż 1 mm, w ilości 10–30 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

Wyroby gumowe wytworzone z kompozycji według wynalazku charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi tj. wytrzymałością na rozciąganie i wysokim wydłużeniem w chwili zerwania, ponadto wykazują wysoką gęstość usieciowania, dobre właściwości barierowe i trwałość barwy w wyniku stosowania symulowanych czynników zewnętrznych.

Biokompozyty wytworzone z kompozycji według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle instalacyjnym, motoryzacyjnym, artykułach gospodarstwa domowego jako uchwyt mocujący do narzędzi, elektromaszynowym i telekomunikacyjnym jako obudowy do mikrokomputerów, telefonów, pilotów sterowniczych, transportowym jako uszczelnienia, części amortyzatorów, maty i wykładziny, budowlanym jako elementy konstrukcyjne czy materiały ochronne, również w branży wojskowej i innych.

Przedmiot według wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1–4 przedstawiają wykresy ilustrujące wytrzymałości na rozciąganie przed (TS), po symulowanym starzeniu UV (TS_{UV}) i termooksydacyjnym (TS_{Term}) oraz efekt Payne'a ($\Delta G'$) zwulkanizowanych próbek kompozycji otrzymanych w przykładach I–IV. Części podane w przykładach oznaczają części wagowe.

Przykład I

Przygotowano kompozycje o składzie:

kauczuk naturalny	–	100 części
nasiona pokrzywy zwyczajnej rozdrobnione w młynku kulowym na cząstki o rozmiarach mniejszych niż 1 mm	–	10, 20, 30 części
merkaptobenzotiazol (MBT)	–	2 części
stearyna	–	1 część
tlenek cynku (ZnO)	–	5 części
siarka	–	2 części

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w temperaturze 160°C w czasie 15 minut, po czym zbadano jej właściwości: gęstość usieciowania, wytrzymałość na rozciąganie (przed i po symulowanym starzeniu UV i termooksydacyjnym) i wydłużenie względne przy zerwaniu oraz efekt Payne'a.

Równocześnie dla celów porównawczych przygotowano kompozycję o składzie:

kauczuk naturalny	–	100 części
MBT	–	2 części
stearyna	–	1 część
ZnO	–	5 części
siarka	–	2 części

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w temperaturze 160°C w czasie 15 minut, po czym zbadano także gęstość usieciowania; wytrzymałość na rozciąganie (przed i po symulowanym starzeniu UV i termooksydacyjnym), wydłużenie względne przy zerwaniu oraz efekt Payne'a.

Przykład II

Przygotowano kompozycje o składzie:

kauczuk naturalny	–	100 części
liście pokrzywy zwyczajnej rozdrobnione w młynku kulowym na cząstki o rozmiarach mniejszych niż 1 mm	–	10, 20, 30 części
MBT	–	2 części
stearyna	–	1 część
ZnO	–	5 części
siarka	–	2 części.

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w warunkach jak w przykładzie I, po czym zbadano jej właściwości: gęstość usieciowania, wytrzymałość na rozciąganie (przed i po symulowanym starzeniu UV i termooksydacyjnym) i wydłużenie względne przy zerwaniu oraz efekt Payne'a.

Przykład III

Przygotowano kompozycje o składzie:

kauczuk naturalny	–	100 części
łodygi pokrzywy zwyczajnej rozdrobnione w młynku kulowym na cząstki o rozmiarach mniejszych niż 1 mm	–	10, 20, 30 części
MBT	–	2 części
stearyna	–	1 część
ZnO	–	5 części
siarka	–	2 części

Dalej postępowano jak w przykładzie II.

Przykład IV

Przygotowano kompozycje o składzie:

kauczuk naturalny	–	100 części
-------------------	---	------------

korzenie pokrzywy zwyczajnej rozdrobnione w młynku kulowym na cząstki o rozmiarach mniejszych niż 1 mm	–	10, 20, 30 części
MBT	–	2 części
stearyna	–	1 część
ZnO	–	5 części
siarka	–	2 części

Dalej postępowano jak w przykładzie II.

Wyniki badań gęstości usieciowania (v_e) oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu przed (E_b) i po symulowanym starzeniu UV (E_{bUV}) i termooksydacyjnym (E_{bTerm}) zwulkanizowanych próbek kompozycji otrzymanych w przykładach I–IV przedstawiono w tablicach 1 i 2, zaś wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przed (T_S) i po symulowanym starzeniu UV (T_{SUV}) i termooksydacyjnym (T_{STerm}), oraz efekt Payne'a ($\Delta G'$) zwulkanizowanych próbek kompozycji otrzymanych w przykładach I–IV przedstawiono na fig. 1–4 rysunku.

Tablica 1

Część pokrzywy zwyczajnej w kauczuku naturalnym	Metoda rozdrobnienia	Pokrzywa zwyczajna [cz. wag./100 cz. wag. kauczuku]	$v_e \cdot 10^5$ [mol/cm ³]
brak (próbka ref.)	-	-	1,78
nasiona	młynek kulowy	10	2,11
		20	2,14
		30	2,25
liście	młynek kulowy	10	1,97
		20	2,03
		30	2,04
łodygi	młynek kulowy	10	2,18
		20	2,22
		30	2,40
korzenie	młynek kulowy	10	2,07
		20	2,12
		30	2,53

Tablica 2.

Część pokrzywy zwyczajnej w kauczuku naturalnym	Metoda rozdrobnienia	Pokrzywa zwyczajna [cz.wag./100 cz. wag. kauczuku]	Eb [%]	Eb _{Term} [%]	Eb _{UV} [%]
brak (próbka ref.)	-	-	640,05	543,17	578,38
nasiona	młynek kulowy	10	677,80	657,28	761,47
		20	645,83	625,02	750,37
		30	679,85	614,94	724,66
liście	młynek kulowy	10	697,40	726,70	809,49
		20	723,27	716,44	781,61
		30	744,43	691,45	757,11
łodygi	młynek kulowy	10	679,16	673,90	788,07
		20	733,04	675,95	765,25
		30	718,16	665,38	704,45
korzenie	młynek kulowy	10	738,07	665,91	776,27
		20	700,51	628,26	717,73
		30	713,07	643,15	668,58

Zastrzeżenie patentowe

1. Kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, przeznaczona na wyroby gumowe o dobrych właściwościach mechanicznych i barierowych oraz o trwałej barwie, zawierająca kauczuk naturalny, siarkowy zespół sieciujący zawierający 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu, 2 części wagowe siarki, 5 części wagowych tlenku cynku i 1 część wagową stearyny na 100 części wagowych kauczuku, a nadto zawierająca wypełniacz pochodzenia roślinnego, **znamienna tym**, że jako wypełniacz zawiera nasiona, liście, łodygi lub korzenie pokrzywy zwyczajnej, rozdrobnione mechanicznie na cząstki o rozmiarach mniejszych niż 1 mm, w ilości 10–30 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

Rysunki

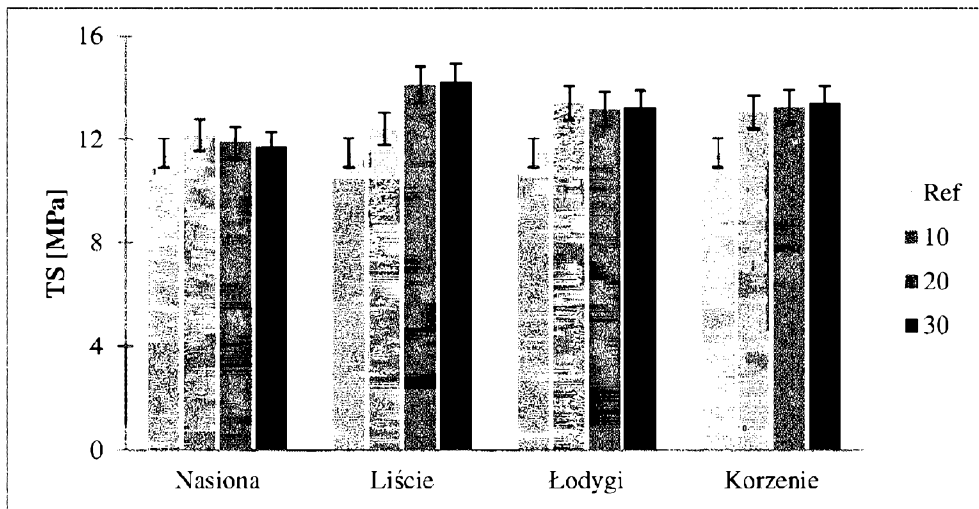


Fig. 1

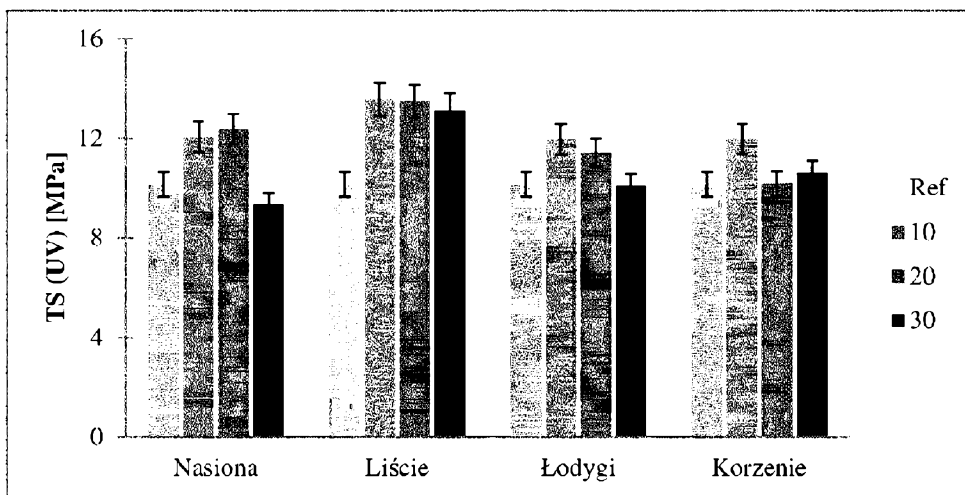


Fig. 2

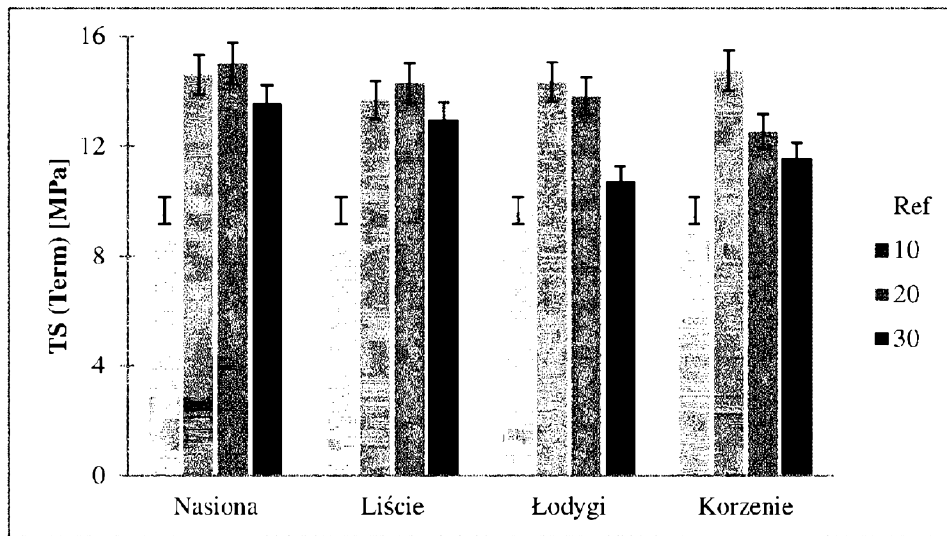


Fig. 3

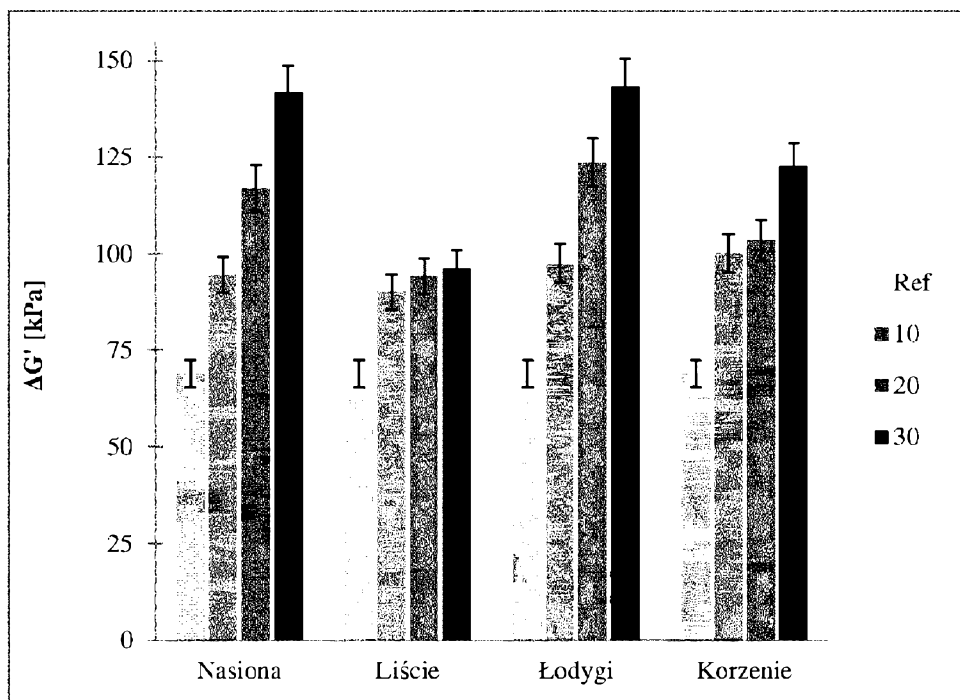


Fig. 4