

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238429**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417420**

(51) Int.Cl.

**C08L 89/06 (2006.01)**

**C08L 13/00 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **03.06.2016**

(54) **Napełniacz mieszanki kauczuku butadienowo - styrenowego oraz sposób otrzymywania proekologicznej kompozycji elastomerowej kauczuku butadienowo - styrenowego zawierającej ten napełniacz**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**04.12.2017 BUP 25/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**23.08.2021 WUP 21/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MIROSŁAWA PROCHOŃ, Łódź, PL**

**MICHAŁ KURCZEWSKI, Łódź, PL**

**MONIKA ŻYGO, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

**recz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska**

**PL 238429 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest napełniacz mieszanki kauczuku butadienowo-styrenowego oraz sposób otrzymywania proekologicznej kompozycji elastomerowej zawierającej ten napełniacz.

Z racji dużej ilości niezagospodarowanej biomasy pochodzenia zwierzęcego, powstającej między innymi w procesie garbowania skór, wykorzystanie tych surowców w produkcji proekologicznych wulkanizatów gumowych jest rozwiązaniem o dużym potencjale aplikacyjnym.

Kolagen to białko o strukturze włóknistej, budujące wiele tkanek zwierzęcych, w tym wchodzące w skład skóry, nadające jej odpowiednią elastyczność i wytrzymałość. Polipeptyd ten charakteryzuje się dużą wytrzymałością na rozciąganie oraz stabilnością termiczną z racji swojej regularnej budowy i silnych oddziaływań pomiędzy poszczególnymi łańcuchami białkowymi.

Przygotowanie skór z wykorzystaniem garbników pochodzenia roślinnego, między innymi kory drzew i wyciągów roślinnych, poprawia stabilność produktu (zapobiega procesom gnilnym) nadając mu odpowiednie właściwości użytkowe. Garbniki wykorzystywane w tym procesie łączą się z kolagenem budującym skórę zwierząt nie naruszając jednocześnie jego włóknistej struktury odpowiedzialnej za wytrzymałość surowca. W czasie późniejszej obróbki skór, powstają różnego rodzaju odpady, które w chwili obecnej nie znajdują potencjalnego zastosowania i są składowane najczęściej na wysypiskach.

Dotychczas znane jest wykorzystanie zawierającego kolagen produktu odpadowego po procesie garbowania skór zwierzęcych metodą chromową jako napełniacza mieszanek kauczukowych.

Z artykułu zamieszczonego w czasopiśmie *Journal of Applied Polymer Science* 114, 1984–1991, 2009 znany jest napełniacz mieszanek polimerowych zawierających różnego rodzaju elastomery (na przykład kauczuki nitrylowe, izoprenowe), w postaci odpadowej biomasy zwierzęcej – kolagenu po garbowaniu metodą chromową.

Z czasopisma *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 41636, 2015 znane jest zastosowanie proszku skórzanego z garbowania chromowego do spienionego kauczuku naturalnego (NR).

W czasopiśmie *Journal of Hazardous Materials*, 141, 1, 2007 ujawniono napełniacz kompozytów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR i XNBR) w postaci proszku skórzanego : garbowanego chromowo.

Z publikacji umieszczonej w czasopiśmie *Polymer Composites*, 36, 12, 2015 znany jest napełniacz mieszanki zawierającej NR, w postaci odpadów garbarskich z procesu garbowania skór metodą chemiczną. W publikacji tej stwierdzono dodatkowo, że napełniacz ten silnie oddziałuje z matrycą polimerową i jest kompatybilny także z kauczukami chloroprenowymi i nitrylowymi oraz chlorowanymi kauczukami butylowymi.

Z opisu patentowego PL 210955 znane jest zastosowanie do mieszanki kauczukowej XNBR napełniacza kolagenowego w postaci produktu odpadowego przemysłu skórzanego po garbowaniu chromowym skór, wysuszonego i rozdrobnionego na cząstki o średnicy 0,2 mm.

Z kolei z opisu patentowego PL 214972 jest znane zastosowanie strużyn chromowych stanowiących odpad przemysłu skórzanego jako napełniacza mieszanek zawierających XNBR.

W opisie patentowym PL 214972 ujawniono napełniacz mieszanki XNBR w postaci adduktu wysuszonego i rozdrobnionego hydrolizatu enzymatycznego strużyn chromowych i stearyny.

W czasopiśmie *Journal of Hazardous Materials*, 151, 2–3, 2008 wykazano, że skórzany pył szlifierski uzyskany z przerobu skór garbowanych metodą chromową stanowi napełniacz aktywny mieszanki kauczukowej.

Z opisu zgłoszenia patentowego US 5302636 A jest znane zastosowanie proszku skórzanego z procesu garbowania chemicznego skór, o średnicy cząstek do 300  $\mu\text{m}$  jako dodatku do kompozytu kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) zawierającego do 18% wagowych styrenu.

W japońskim patencie JP 55144041 ujawniono kompozyty NR i SBR zawierające włókna kolagenowe garbowane chromowo w ilości od 10 do 60 części wagowych na 100 części wagowych.

W opisie patentowym GB 1010097 ujawniono zastosowanie odpadów skórzanych z procesu garbowania chromowego w produkcji kompozytów gumowych zawierających kauczuk NBR.

Znany jest z opisu patentowego CN 103013816, materiał gumowy zawierający dodatek 0,5–2,4% hydrolizatu kolagenu.

W opisie patentowym DE 4005493 ujawniono mieszankę kauczukową zawierającą proszek skórzany z procesu chemicznego garbowania skór i żelatynę w postaci proszku o średnicy cząstek poniżej 500  $\mu\text{m}$ .

Napełniacz mieszanki kauczuku butadienowo-styrenowego, który stanowi napełniacz kolagenowy w postaci produktu odpadowego z obróbki skór zwierzęcych po procesie ich garbowania, rozdrobniony i wysuszony, **według wynalazku** stanowi napełniacz kolagenowy w postaci produktu odpadowego z obróbki skór zwierzęcych po ich garbowaniu garbnikami roślinnymi, rozdrobniony na cząstki o wymiarach poniżej 0,125 mm, korzystnie w młynku kulowym i wysuszony w temperaturze nie wyższej niż 75°C w czasie od 12 do 72 godzin, korzystnie w czasie 48 godzin.

Sposób otrzymywania proekologicznej kompozycji elastomerowej kauczuku butadienowo-styrenowego, polegający na sporządzeniu mieszanki zawierającej kauczuk butadienowo-styrenowy, aktywator w postaci tlenku cynku, siarkę, przyspieszacz, w postaci dwusiarczku 2-merkaptobenzotiazolu, stearynę techniczną oraz napełniacz, a następnie na ogrzewaniu tej mieszaniny pod ciśnieniem w prasie w temperaturze 150°C w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że na 100 części wagowych kauczuku stosuje się do 5 części wagowych aktywatora, do 2,5 części siarki, do 1,5 części przyspieszacza, do 2 części wagowych stearyny technicznej oraz 10–20 części wagowych napełniacza określonego powyżej. Przygotowując mieszankę ewentualnie najpierw miesza się aktywator z napełniaczem, a następnie dodaje pozostałe składniki mieszanki.

Napełniacz według wynalazku dodany do mieszanki kauczukowej powoduje, że uzyskane wulkanizaty charakteryzują się większą twardością i wytrzymałością na zerwanie, wyższą odpornością na utlenienie i działanie podwyższonej temperatury, w porównaniu z wulkanizatami otrzymanymi z mieszanki nie zawierającej napełniacza, a ponadto zwiększoną podatnością na działanie mikroorganizmów przyczyniającą się do szybszego biorozkładu wulkanizatów oraz większym wydłużeniem przy zerwaniu, w porównaniu z wulkanizatami otrzymanymi z mieszanki zawierającej napełniacz w postaci produktu odpadowego z obróbki skór po ich garbowaniu chromowym. W rozwiązaniu według wynalazku wykorzystuje się odpady z procesów obróbki skór po ich garbowaniu garbnikami pochodzenia roślinnego, dotąd nie wykorzystywane i składowane na wysypiskach. Napełniacz według wynalazku nie zawiera potencjalnie szkodliwych soli chromu. Nadto używa się go w mieszance kauczukowej w większej ilości niż napełniacz kolagenowy w postaci produktu odpadowego z obróbki skór po garbowaniu chromowym, co umożliwi zagospodarowanie większej ilości materiału odpadowego z obróbki skór po garbowaniu garbnikami roślinnymi niż materiału odpadowego z obróbki skór po garbowaniu chromowym.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

#### P r z y k ł a d I

Produkt odpadowy zawierający kolagen, stanowiący produkt odpadowy z procesu obróbki skór zwierzęcych po ich garbowaniu garbnikami roślinnymi, rozdrobniono w młynku kulowym. Proces rozdrobnienia prowadzono z użyciem dwóch stalowych kriolitów wyposażonych w kulki stalowe, w ciągu 1 minuty przy częstotliwości drgań równej 30 Hz. Uzyskany proszek suszono w cieplarni w temperaturze 50°C przez 48 godzin. Wysuszony proszek o średnim rozmiarze cząstek poniżej 0,125 mm, zastosowano jako napełniacz mieszanki kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR).

Przygotowano mieszankę kauczukową o składzie w częściach wagowych:

kauczuk SBR	–	100,0	części
przygotowany napełniacz	–	10,0	części
ZnO	–	5,0	części
siarka	–	2,5	części
dwusiarek 2-merkaptobenzotiazolu (MBTS)	–	1,5	części
stearyna	–	2,0	części.

Składniki mieszanki zmieszano za pomocą walcarki, po czym sporządzoną mieszankę wulkanizowano w temperaturze 150°C.

Uzyskany wulkanizat charakteryzował się wytrzymałością na rozciąganie 4,1 MPa, wydłużeniem względnym w chwili zerwania 435%, twardością Shore'a A: 55 [°Sh] oraz wzrostem wytrzymałości na zerwanie w wyniku starzenia termooksydacyjnego o 19% w odniesieniu do próbki nie zawierającej napełniacza. Po inkubacji próbek wulkanizatów w glebie uniwersalnej ich wytrzymałość spadła o 10%. Uzyskany wulkanizat charakteryzował się większą biodegradowalnością oraz większym wydłużeniem przy zerwaniu w porównaniu z wulkanizatem zawierającym produkt odpadowy z procesu obróbki skór zwierzęcych po ich garbowaniu chromowym. Dodatkowo otrzymany wulkanizat nie zawierał szkodliwych soli chromu, które mogłyby migrować na jego powierzchnię.

### Przykład II

Produkt odpadowy zawierający kolagen, stanowiący produkt odpadowy z procesu obróbki skór zwierzęcych po ich garbowaniu garbnikami roślinnymi, rozdrobniono w młynku kulowym. Proces rozdrobnienia prowadzono z użyciem dwóch stalowych kriolitów wyposażonych w kulki stalowe, w ciągu 1 minuty przy częstotliwości drgań równej 30 Hz. Uzyskany proszek suszono w cieplarni w temperaturze 50°C w czasie 48 godzin. Wysuszony proszek o średnim rozmiarze cząstek poniżej 0,125 mm, zastosowano jako napelniaz mieszanki kauczuku SBR.

Przygotowano mieszankę kauczukową o składzie w częściach wagowych:

kauczuk SBR	–	100,0	części
przygotowany napelniaz	–	20,0	części
ZnO	–	5,0	części
siarka	–	2,5	części
MBTS	–	1,5	części
stearyna	–	2,0	części.

Składniki mieszanki zmieszano za pomocą walcarki, po czym sporządzoną mieszankę wulkanizowano w temperaturze 150°C.

Uzyskany wulkanizat charakteryzował się wytrzymałością na rozciąganie 4,8 MPa, wydłużeniem względnym w chwili zerwania 381%, twardością Shore'a A: 62 [°Sh] oraz wzrostem wytrzymałości na zerwanie w wyniku starzenia termooksydacyjnego o 69% w odniesieniu do próbki nie zawierającej napelniacza. Po inkubacji próbek wulkanizatów w glebie uniwersalnej ich wytrzymałość spadła o 1%. Uzyskany wulkanizat charakteryzował się większą biodegradowalnością oraz większym wydłużeniem przy zerwaniu w porównaniu z wulkanizatem zawierającym produkt odpadowy z procesu obróbki skór zwierzęcych po ich garbowaniu chromowym. Dodatkowo otrzymany wulkanizat nie zawierał szkodliwych soli chromu, które mogłyby migrować na jego powierzchnię.

### Przykład III

Produkt odpadowy zawierający kolagen, uzyskany z procesu obróbki skór zwierzęcych po ich garbowaniu z wykorzystaniem garbników pochodzenia roślinnego, rozdrobniono w młynku kulowym. Proces rozdrobnienia prowadzono z użyciem dwóch stalowych kriolitów wyposażonych w kulki stalowe, w ciągu 1 minuty przy częstotliwości drgań równej 30 Hz. Uzyskany proszek suszono w cieplarni w temperaturze 50°C w czasie 48 godzin. Wysuszony proszek o średnim rozmiarze cząstek poniżej 0,125 mm, zastosowano jako napelniaz mieszanki kauczuku SBR.

Przygotowano mieszankę kauczukową o składzie w częściach wagowych:

kauczuk SBR	–	100,0	części
przygotowany napelniaz	–	10,0	części
ZnO	–	5,0	części
siarka	–	2,5	części
MBTS	–	1,5	części
stearyna	–	2,0	części.

Przygotowując mieszankę najpierw zmieszano przygotowany napelniaz z ZnO, a następnie z pozostałymi składnikami mieszanki. Składniki mieszanki zmieszano za pomocą walcarki, po czym sporządzoną mieszankę wulkanizowano w temperaturze 150°C. Uzyskany wulkanizat charakteryzował się wytrzymałością, na rozciąganie 47 MPa, wydłużeniem względnym w chwili zerwania 607%, twardością Shore'a A: 61 [°Sh] oraz wzrostem wytrzymałości na zerwanie w wyniku starzenia termooksydacyjnego o 60% w odniesieniu do próbki nie zawierającej napelniacza. Po inkubacji próbek wulkanizatów w glebie uniwersalnej wytrzymałość ich spadła o około 7,0%. Uzyskany wulkanizat charakteryzował się większą biodegradowalnością oraz większym wydłużeniem przy zerwaniu w porównaniu z wulkanizatem zawierającym produkt odpadowy z procesu obróbki skór zwierzęcych, po ich garbowaniu chromowym i nie zawierał szkodliwych soli chromu, które mogłyby migrować na jego powierzchnię.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Napelniaz mieszanki kauczuku butadienowo-styrenowego, który stanowi napelniaz kolagenowy w postaci produktu odpadowego z obróbki skór zwierzęcych po procesie ich garbowania, rozdrobniony i wysuszony, **znamienny tym**, że stanowi napelniaz kolagenowy w postaci pro-

duktu odpadowego, z obróbki skór zwierzęcych po ich garbowaniu garbnikami roślinnymi, rozdrobniony na cząstki o wymiarach poniżej 0,125 mm, korzystnie w młynku kulowym i wysuszony w temperaturze nie wyższej niż 75°C w czasie od 12 do 72 godzin.

2. Sposób otrzymywania proekologicznej kompozycji elastomerowej kauczuku butadienowo-styrenowego, polegający na sporządzeniu mieszanki zawierającej kauczuk butadienowo-styrenowy, aktywator w postaci tlenku cynku, siarkę, przyspieszacz w postaci dwusiarczku 2-merkaptobenzotiazolu, stearynę techniczną oraz napełniacz, a następnie na ogrzewaniu tej mieszaniny pod ciśnieniem w prasie w temperaturze 150°C w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **znamienny tym**, że na 100 części wagowych kauczuku stosuje się do 5 części wagowych aktywatora, do 2,5 części siarki, do 1,5 części przyspieszacza, do 2 części wagowych stearyny technicznej oraz 10–20 części wagowych napełniacza określonego w zastrz. 1, przy czym przygotowując mieszankę ewentualnie najpierw miesza się aktywator z napełniaczem, a następnie dodaje pozostałe składniki mieszanki.