

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239014**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426382**

(22) Data zgłoszenia: **20.07.2018**

(51) Int.Cl.

B29B 17/04 (2006.01)

B29B 7/94 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

(54) **Sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku
etylenowo-propylenowo-dienowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.01.2020 BUP 03/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
25.10.2021 WUP 30/21

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

**STANKIEWICZ JAN ZAKŁAD PRZEMYSŁU
GUMOWEGO STARGUM JAN WINCENTY
STANKIEWICZ, Stargard, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN STANKIEWICZ, Stargard, PL
ELŻBIETA PIESOWICZ, Szczecin, PL
IZABELA IRSKA, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Monika Wielecka

PL 239014 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku etyleno-propylenowo-dienowego do wykorzystania na wyroby techniczne. Kauczuk uzyskany według wynalazku może być stosowany przy wytwarzaniu pełnowartościowych materiałów elastomerowych, w tym zwłaszcza przy produkcji wulkanizatów termoplastycznych tj. mieszanin elastomer/termoplast, w których faza elastomerowa jest dynamicznie wulkanizowana w obecności odpowiedniego zespołu sieciującego, a fazę plastomeru stanowi polipropylen (PP), polietylen (PE) lub kopolimer etylenu z octanem winylu (EVA).

Terpolimer etyleno-propylenowo-dienowy (EPDM) to syntetyczny kauczuk zawierający w składzie mery: etylenu, propylenu oraz nienasyconego dienu (np. 1,4-heksadien (1,4-HD), etylidenonorbomen (ENB), dicyklopentadien (DCPD)). Dostępna szeroka gama kauczuków EPDM różni się między sobą masą cząsteczkową, stosunkiem zawartości etylenu do propylenu oraz ilością i rodzajem dienu w łańcuchu terpolimeru. Kauczuki EPDM dzięki obecności wiązań podwójnych mogą być wulkanizowane przy użyciu nadtlenków np. nadtlenek dikumylu jak i siarki. Odpowiednio przygotowane wulkanizaty EPDM dzięki obecności nasyconego głównego łańcucha etyleno-propylenowego mogą wykazywać doskonałe właściwości, takie jak: odporność na działanie ozonu, podwyższonej temperatury, niektórych substancji chemicznych czy promieniowania UV. Posiadają przy tym dobre właściwości wytrzymałościowe i elektryczne oraz zachowują dużą elastyczność nawet w niskich temperaturach. Wszystkie te właściwości czynią elastomery na bazie EPDM atrakcyjnym materiałem dla przemysłu maszynowego, motoryzacyjnego, elektrycznego, budownictwa, a także w przedmiotach codziennego użytku. Przy produkcji tak wyselekcjonowanych materiałów powstaje jednak produkt, który jest tzw. produktem pozagatunkowym. Są to najczęściej partie przejściowe materiału, powstające np. podczas zmiany produkcji poszczególnych typów kauczuku, rozruchu procesu lub czyszczenia instalacji. Produkt pozagatunkowy możliwy jest do wykorzystania tylko po wcześniejszym przygotowaniu go do potrzeb przyszłego wyrobu.

Nie są znane opisy patentowe, mówiące o sposobach uzdatniania pozagatunkowego kauczuku EPDM. Dotychczas nieliczne doniesienia literaturowe, jakie można przedstawić w tej tematyce, dotyczą jedynie osuszania i odgazowania kauczuku jako sposobu przygotowania do dalszej produkcji. Novozhilova, Zemskii i Kuryland wykorzystali pozagatunkowy kauczuk pozyskany od dwóch różnych dostawców [Novozhilova A.I. i inn., *International Polymer Science and Technology*, Vol. 43, No. 5, 2016], Ze względu na niesatysfakcjonujące właściwości fizykochemiczne, porowatą strukturę i dużą zawartość wilgoci, pozagatunkowy kauczuk pochodzący bezpośrednio od producentów nie został dopuszczony do wykorzystania w produkcji mieszanek kauczukowych. Próbkę poddano odgazowaniu i osuszeniu, zależnie od materiału zanotowano 27% (próbka 1) i 33% (próbka 2) spadek masy. Zawartość wody w oczyszczonym kauczuku wynosiła odpowiednio 0,2% i 0,4% wag. Wulkanizaty otrzymane na podstawie tak uzdatnionych kauczuków wykazywały dobre właściwości mechaniczne ($TS_1 = 14,2$ MPa, $TS_2 = 15,5$ MPa, EB = 340%, EB = 420%). Autorzy omawianej pracy nie podają informacji co do zastosowanych urządzeń i warunków prowadzenia procesów odwadniania i odgazowania.

W kauczukach wytwarzanych metodą polimeryzacji emulsyjnej, około 60% wag. stanowi faza ciągła/wodna, często zaokludowana w całej masie materiału, a tym samym niemożliwa do usunięcia prostą metodą filtracji. W technologii otrzymywania kauczuków syntetycznych opracowano różne sposoby suszenia materiału. W opisie wynalazku US3145088 przedstawiono sposób osuszania kauczuku wg którego wstępnie odwodniona wstęga materiału, korzystnie o grubości 0,25–2,5 mm, przenoszona jest do promieniowej strefy ogrzewania i wystawiona na promieniowanie ze źródła generującego temperaturę w zakresie 315°C – 1926°C przez 0,5 s – 10 min, przy czym połowa energii wypromieniowanej ze źródła jest generowana przez fale o długości od 1–7 mikrona. Dodatkowo metodę zmodyfikowano poprzez odfiltrowanie podczas ogrzewania fal generowanych przez źródło w zakresie 3–4 mikrona. Kauczuk osuszony opisaną metodą charakteryzował się zawartością wody 0,00–2,42% wag. Wadą tego typu rozwiązania jest ekspozycja materiału na wysoką temperaturę, która może prowadzić do degradacji kauczuku.

W opisie wynalazku US3499878 zaproponowano sposób dwuetapowego odwadniania elastomeru. W pierwszym etapie woda jest odciskana np. w prasie ślimakowej, następnie wstępnie odwodniony kauczuk o zawartości 12% wag. wody jest kierowany do komory osuszania. Wg opisu patentowego korzystne jest wprowadzenie do ogrzewanej komory (120°C – 150°C) Suchego Lodu (stały CO₂). Uwalniany dwutlenek węgla prowadzi do zmniejszenia ciśnienia pary wodnej w komorze, a tym

samym stale obniża poziom wody w kauczuku. Ostatecznie materiał przepuszczany jest przez ogrzewaną do 150°C dyszę wyprowadzającą gdzie zaokludowana woda gwałtownie przechodzi w stan gazowy. W tak osuszonym kauczuku zawartość wody jest nie wyższa niż 0,75% wag.

W polskim opisie patentowym PL 62853B1 przedstawiono sposób suszenia kauczuków syntetycznych w suszarce dwuślimakowej o specjalnej konstrukcji. Według tego opisu urządzenie do odwadniania zbudowane jest z dwóch równoległych ślimaków, pracujących w korpusie, podzielonym na strefy: załadowniczo-odwadniająca, odwadniająca, grzewczą, odparowania, powtórnego ogrzewania i granulacji. Woda i para wodna są odprowadzane poprzez żebrowane dno w strefach odwadniających i system szczelin w strefach odparowania. Kauczuk o zawartości 10–60% wody na kolejnych strefach ślimaka poddaje się procesom odwadniania przez prasowanie, następnie podgrzewanie do temperatury nie wyższej niż 165°C, kolejno przez odparowanie, materiał ponownie podgrzewa się do temperatury nie wyższej niż 185°C i granuluje. Sposób i projekt urządzenia dedykowany jest szczególnie do suszenia kauczuków polibutadienowych, modyfikowanych olejem, które należą do elastomerów najtrudniejszych do wysuszenia.

Zastosowanie olejów w modyfikacji kauczuków jest szeroko opisane w literaturze patentowej. Zmiękczenie olejem wpływa na poprawę właściwości przetwórczych kauczuku, obniżenie stopnia krystaliczności, a tym samym wzrost wydłużenia przy zerwaniu. Kauczuki EPDM można olejować w zakresie od 5 phr do 200 phr, stosując olej parafinowy, naftalenowy lub aromatyczny. Według opisu wynalazku US4128523A w celu poprawy właściwości przetwórczych kompozycji opartej na kauczuku EPDM stosuje się nie więcej niż 75 phr oleju, korzystnie 5 phr – 35 phr. Inny opis wynalazku US20050159513A1 dotyczy olejowania kauczuku policyklicznym aromatycznym (11–17% jednostek aromatycznych) olejem o temperaturze zeszczenia w granicach -80°C – (-40°C). Według tego ujawnienia zmiękczacze stosuje się w ilości 5–75 phr.

Celem wynalazku jest opracowanie metody przygotowania pozagatunkowego kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego do wykorzystania w dalszej produkcji, charakteryzującego się dobrymi parametrami przetwórczymi.

Sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że pozagatunkowy kauczuk rozdrabnia się i pozbawia zanieczyszczeń stałych, a następnie pozbawia się go wilgoci znanymi metodami. Rozdrabnianie można prowadzić urządzeniem tnącym, korzystnie gilotyną lub rozdrabniaczem mechanicznym. Wilgoć z kauczuku usuwa się do jej zawartości w kauczuku nie większej niż 5% wagowych, korzystnie 2–3% wagowych. Wilgoć z kauczuku można usuwać na bębnowym mechanicznym separatorze wody, w którym można wyróżnić strefy załadunku, sprężania (odwadniania) i rozdrabniania, z możliwością zasilania materiałem w trybie ciągłym lub okresowym, korzystnie w trybie ciągłym, najkorzystniej ze 100% wypełnieniem komory. Na efektywność odwadniania kauczuku ma wpływ stopień zawilgoceń materiału przed rozpoczęciem procesu. Pozbawiony wilgoci kauczuk miesza się z olejem mineralnym, który stosuje się jako zmiękczacze. Olej mineralny stosuje się w ilości od 5 do 50 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Mieszanie prowadzi się do uzyskania jednolitej lepkości. Tak zmodyfikowany kauczuk można stosować na wyroby techniczne.

Jako olej mineralny stosuje się olej parafinowy albo parafinowo-naftalenowy.

Mieszanie kauczuku z olejem mineralnym prowadzi się w mieszalniku zamkniętym. Stosuje się mieszalnik z rotorami stycznymi albo zazębiającymi się.

Mieszanie kauczuku z olejem mineralnym prowadzi się w temperaturze 90–100°C. Korzystnie olej mineralny dodaje się do kauczuku partiami, po nie więcej niż 10 części wagowych oleju na 100 części wagowych kauczuku w partii.

Zaletą rozwiązania jest to, że umożliwia efektywne zagospodarowanie nienadających się do recyklingu i trudnych do utylizacji kauczukowych odpadów poprodukcyjnych. Oprócz pozytywnego wpływu na środowisko, zaletą uzdatniającej modyfikacji kauczuku według wynalazku jest również to, że produkt otrzymujemy bez konieczności stosowania wysoko energochłonnych operacji technologicznych ujednoczenia materiału.

Sposób według wynalazku jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania, przy czym przykład I dotyczy procesu odwadniania, natomiast przykłady od II do V dotyczą olejowania odwodnionego kauczuku.

P r z y k ł a d I

Do leja zasypowego mechanicznego separatora wody, w trybie ciągłym przy pomocy transportera taśmowego ze zbierakami wprowadza się kauczuk pozagatunkowy, o zawartości wilgoci

20–29% wagowych, oczyszczony z zanieczyszczeń stałych i rozdrobniony do postaci kęsów o średnicy 7–10 cm. Ze strefy załadunku urządzenia materiał grawitacyjnie opada do bębna separatora (strefa sprężania), dalej przenoszony jest przy pomocy przenośnika ślimakowego obracającego się z prędkością 20 obr./min, na skutek spiętrzania materiału w końcowej strefie cylindra nadmiar wilgoci jest odciskany i odprowadzany na zewnątrz przez poziome szczeliny o prześwicie 0,5–2,0 mm, rozmieszczone równomiernie na całym obwodzie bębna. Ciepło, które wydziela się na skutek tarcia, podnosi temperaturę w układzie do 40–50°C, wpływając pozytywnie na przebieg procesu. W ostatniej strefie odwodniony materiał cięty jest na kęsy o średnicy 7 cm.

Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci w granicach 2–3% wag. i lepkością 40–50 ML (1+4) w 125°C.

Przykład I

Sposób realizowany jak w Przykładzie I, przy czym oczyszcza się kauczuk o zawartości wilgoci 30–35% wagowych.

Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci powyżej 3 do 5% wag. i lepkością 40–50 ML (1+4) w 125°C.

Przykład II

Pozagatunkowy kauczuk rozdrobniony i pozbawiony wilgoci jak w przykładzie I, w ilości 100 kg, wprowadza się do mieszalnika zamkniętego z rotorami stycznymi i homogenizuje się w temperaturze 70°C, przy prędkości obrotów rotora 20 obr./min. Następnie do miksera wprowadza się olej parafinowy, w ilości 5 kg (5 cz. wag. kauczuku) i miesza przez 10 min, w temperaturze 90–100°C, do momentu uzyskania jednolitej lepkości materiału.

Otrzymuje się kauczuk olejowany, przy czym na 100 cz. wag. kauczuku przypada 5 cz. wag. oleju. Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci w granicach 2–3% wag. i lepkością 40±2 ML (1+4) w 125°C.

Przykład IIa

Sposób realizowany jak w Przykładzie II, przy czym stosuje się pozagatunkowy kauczuk rozdrobniony i pozbawiony wilgoci jak w przykładzie I.

Otrzymuje się kauczuk olejowany, przy czym na 100 cz. wag. kauczuku przypada 5 cz. wag. oleju. Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci powyżej 3 do 5% wag. i lepkością 40±2 ML (1+4) w 125°C.

Przykład IIb

Sposób realizowany jak w Przykładzie II albo Przykładzie IIa, przy czym zamiast oleju parafinowego stosuje się olej parafinowo-naftalenowy.

Przykład III

Pozagatunkowy kauczuk rozdrobniony i pozbawiony wilgoci jak w przykładzie I, w ilości 100 kg, wprowadza się do mieszalnika zamkniętego z rotorami stycznymi i homogenizuje się w temperaturze 70°C, przy prędkości obrotów rotora 20 obr./min. Następnie do miksera wprowadza się olej parafinowy w ilości 10 kg (10 cz. wag.) i miesza przez 15 min, w temperaturze 90–100°C, do momentu uzyskania jednolitej lepkości materiału.

Otrzymuje się kauczuk olejowany, przy czym na 100 cz. wag. kauczuku przypada 10 cz. wag. oleju. Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci w granicach 2–3% wag. i lepkością 37±2 ML (1+4) w 125°C.

Przykład IIIa

Sposób realizowany jak w Przykładzie III, przy czym stosuje się pozagatunkowy kauczuk rozdrobniony i pozbawiony wilgoci jak w przykładzie I.

Otrzymuje się kauczuk olejowany, przy czym na 100 cz. wag. kauczuku przypada 10 cz. wag. oleju. Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci powyżej 3 do 5% wag. i lepkością 37±2 ML (1+4) w 125°C.

Przykład IIIb

Sposób realizowany jak w Przykładzie III albo w Przykładzie IIIa, przy czym zamiast oleju parafinowego stosuje się olej parafinowo-naftalenowy.

Przykład IV

Pozagatunkowy kauczuk rozdrobniony i pozbawiony wilgoci jak w przykładzie I, w ilości 100 kg, wprowadza się do mieszalnika zamkniętego z rotorami ząbującymi się i homogenizuje się w temperaturze 70°C, przy prędkości obrotów rotora 20 obr./min. Następnie do miksera wprowadza się olej parafinowy, w ilości 10 kg (10 cz. wag.) i miesza przez 15 min, w temperaturze 90–100°C, po czym

dozuje się kolejną porcję oleju mineralnego, w ilości 5 kg (5 cz. wag.) i miesza przez 10 min, do momentu uzyskania jednolitej lepkości materiału.

Otrzymuje się kauczuk olejowany, przy czym na 100 cz. wag. kauczuku przypada 15 cz. wag. oleju. Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci w granicach 2-3% wag. i lepkością 36 ± 2 ML (1+4) w 125°C.

Przykład IVa

Sposób realizowany jak w Przykładzie IV, przy czym stosuje się pozagatunkowy kauczuk rozdrobniony i pozbawiony wilgoci jak w przykładzie la.

Otrzymuje się kauczuk olejowany, przy czym na 100 cz. wag. kauczuku przypada 15 cz. wag. oleju. Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci powyżej 3 do 5% wag. i lepkością 36 ± 2 ML (1+4) w 125°C.

Przykład IVb

Sposób realizowany jak w Przykładzie IV albo w Przykładzie IVa, przy czym zamiast oleju parafinowego stosuje się olej parafinowo-naftalenowy.

Przykład V

Postępując jak w przykładzie IV albo IVb, do wstępnie olejowanego kauczuku dozuje się kolejne porcje oleju do momentu uzyskania założonego stosunku wagowego, nie więcej niż po 10 kg (10 cz. wag.) oleju w jednej porcji, sumarycznie nie więcej niż 50 kg (50 cz. wag.) na 100 kg kauczuku (100 cz. wag.).

Otrzymuje się kauczuk olejowany, przy czym na 100 cz. wag. kauczuku przypada od 20 do 50 cz. wag. oleju. Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci w granicach 2–3% wag. i lepkością 20-36 ML (1+4) w 125°C (w zależności od końcowego udziału oleju).

Przykład VI

Postępując jak w przykładzie IVa albo IVb, do wstępnie olejowanego kauczuku dozuje się kolejne porcje oleju do momentu uzyskania założonego stosunku wagowego, nie więcej niż po 10 kg (10 cz. wag.) oleju w jednej porcji, sumarycznie nie więcej niż 50 kg (50 cz. wag.) na 100 kg kauczuku (100 cz. wag.).

Otrzymuje się kauczuk olejowany, przy czym na 100 cz. wag. kauczuku przypada od 20 do 50 cz. wag. oleju. Produkt otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się zawartością wilgoci powyżej 3 do 5% wag. i lepkością 20-36 ML (1+4) w 125°C (w zależności od końcowego udziału oleju).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego, **znamienny tym**, że pozagatunkowy kauczuk rozdrabnia się i pozbawia zanieczyszczeń stałych, a następnie pozbawia się go wilgoci znanymi metodami do zawartości nie większej niż 5% wagowych, po czym pozbawiony wilgoci kauczuk miesza się z olejem mineralnym w ilości od 5 do 50 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku do uzyskania jednolitej lepkości.
2. Sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako olej mineralny stosuje się olej parafinowy albo parafinowo-naftalenowy.
3. Sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie kauczuku z olejem mineralnym prowadzi się w mieszalniku zamkniętym.
4. Sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się mieszalnik z rotorami stycznymi albo zazębającymi się.
5. Sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie kauczuku z olejem mineralnym prowadzi się w temperaturze 90–100°C.
6. Sposób zagospodarowania pozagatunkowego kauczuku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że olej mineralny dodaje się do kauczuku partiami, po nie więcej niż 10 części wagowych oleju na 100 części wagowych kauczuku w partii.