

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245250 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435392**

(22) Data zgłoszenia: **2020.09.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.03.28 BUP 13/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.06.10 WUP 24/2024**

(51) MKP:

C08L 11/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ALEKSANDRA SMEJDA-KRZEWICKA, Łódź, PL

PIOTR KOBĘDZA, Bogusławice, PL

ANNA SŁUBIK, Sudół, PL

KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL

(74) Pełnomocnik:

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

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z kauczuku chloroprenowego,
o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie**

PL 245250 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z kauczuku chloroprenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie. Wulkanizaty z tej kompozycji znajdują zastosowanie na wyroby gumowe o przeznaczeniu specjalnym lub specjalistycznym, pracujące pod dużymi obciążeniami, w środowisku o podwyższonym ryzyku wystąpienia pożaru.

Kauczuk chloroprenowy (CR) jest elastomerem specjalnym, stosowanym do produkcji między innymi uszczelek, odzieży ochronnej, amortyzatorów czy też elementów posadowień mostów. Ponadto, nieusieczony kauczuk chloroprenowy stosowany jest do produkcji klejów, co wynika z jego dużej podatności do krystalizacji. Wulkanizaty tego kauczuku cechują się dobrą odpornością na czynniki środowiskowe oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Jest to związane z podatnością do krystalizacji kauczuku chloroprenowego. Ponadto standardowe wulkanizaty kauczuku chloroprenowego są zwykle odporne na starzenie, co wynika z obecności elektroujemnego atomu chloru przy wiązaniach podwójnych w łańcuchu elastomeru. Zawartość chloru powoduje również, że wyroby z kauczuku chloroprenowego mają zmniejszoną palność. Wartość indeksu tlenowego (OI), będącego podstawowym oznaczeniem odporności materiałów gumowych na palenie, dla wulkanizatów kauczuku chloroprenowego wynosi 26%, co pozwala na sklasyfikowanie ich do produktów trudnopalnych.

Kauczuk chloroprenowy sieciuje się w konwencjonalny sposób za pomocą tlenku cynku (ZnO) w obecności tlenku magnezu (MgO), co opisano między innymi w czasopiśmie „*Rubber Chemistry and Technology*”, 1986, 59, 722–739. Standardowy zespół sieciujący składa się z 5 części wagowych tlenku cynku i 4 części wagowych tlenku magnezu, co zostało opisane w podręczniku „*Chemia elastomerów*”, WNT, Warszawa, 1976, 345. Obecnie ogranicza się stosowanie ZnO ze względu na jego szkodliwe działanie na organizmy wodne. Ponadto, wykorzystanie ZnO może prowadzić do podwulkanizacji. Przyspieszaczem stosowanym w takim układzie jest etylenotiomocznik. Jednakże jego zastosowanie powoduje pogorszenie odporności na starzenie wulkanizatów, a samej substancji przypisywana jest toksyczność.

W czasopiśmie „*Journal of Applied Polymer Science*”, 2004, 91, 1913–1919, opisano zastosowanie dwóch disiarczków tiofosforu jako substancji sieciujących kauczuk chloroprenowy. Disiarczki tiofosforu, które oprócz funkcji sieciującej, mogą również pełnić rolę przyspieszaczy, pozwalają na uzyskanie wulkanizatów o dobrych właściwościach mechanicznych. Niedogodnością stosowania tych disiarczków jest długi czas wulkanizacji kompozycji z ich udziałem.

Z opisu patentowego PL 216835 znane jest sieciowanie kauczuku chloroprenowego w drodze ogrzewania tego kauczuku z tlenkiem żelaza(III) (Fe_2O_3) lub tlenkiem żelaza(II,III) (Fe_3O_4) oraz zmiękczaczem i ewentualnie napełniaczem, w prasie, w temperaturze ≥ 423 K. Stosuje się napełniacze aktywne lub bierne, korzystnie o obojętnym lub lekko kwaśnym charakterze. Niedogodnością wulkanizatów wytworzonych z wykorzystaniem tlenków żelaza jest duża sztywność oraz niewielka odporność na starzenie.

Do sieciowania kauczuku chloroprenowego stosuje się także tlenki miedzi, to jest tlenek miedzi(I) (Cu_2O) lub tlenek miedzi(II) (CuO) – opis patentowy PL 231597. Sposób sieciowania kauczuku chloroprenowego ujawniony w tym opisie polega na ogrzewaniu tego kauczuku z tlenkiem miedzi oraz ze zmiękczaczem i ewentualnie napełniaczem, w prasie w temperaturze > 423 K. Stosuje się napełniacz aktywny w postaci krzemionki w ilości nie mniejszej niż 10 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Niedogodnością wulkanizatów otrzymanych z kompozycji zawierających tlenki miedzi jest niewielka odporność na starzenie oraz długi czas ich wulkanizacji.

Z opisu patentowego PL 215569 znany jest sposób sieciowania i modyfikacji kauczuków chloroprenowych, w drodze ogrzewania tych kauczuków z tlenkiem cyny(II) (SnO), użytej w ilości 1–5, korzystnie 1–2, części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz ze zmiękczaczem i ewentualnie napełniaczem, w prasie w temperaturze > 423 K. Stosuje się napełniacze aktywne lub bierne, w ilości wynikającej z wymagań stawianych modyfikowanemu kauczukowi, korzystnie w ilości nie mniejszej niż 20 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Wulkanizaty otrzymane z kompozycji zawierających tlenek cyny charakteryzują się mniejszym stopniem usieczowania niż wulkanizaty otrzymane z mieszanek konwencjonalnych zawierających tlenek cynku.

Niniejszy wynalazek rozwiązuje problem polepszenia właściwości mechanicznych oraz zwiększenia odporności na palenie wulkanizatów otrzymywanych na drodze sieciowania kauczuku chloroprenowego z udziałem tlenku metalu jako środka sieciującego.

Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z kauczuku chloroprenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie, na drodze ogrzewania tego

kauczuku z tlenkiem metalu jako środkiem sieciującym, kwasem stearynowym jako zmiękcaczem oraz ewentualnie krzemionką strącaną, kaolinem lub talkiem jako napelniaczem, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek srebra(I) w ilości 1–5, korzystnie 2,5 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, zmiękcacz stosuje się w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych kauczuku oraz jako napelniacz korzystnie stosuje się krzemionkę strącaną w ilości 30 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Szybkość i postęp sieciowania sposobem według wynalazku reguluje się zmieniając ilość wprowadzonego tlenu metalu.

Wulkanizaty z kompozycji otrzymanej sposobem według wynalazku charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu o 15% większą w porównaniu z wytrzymałością na rozciąganie wulkanizatów otrzymanych z kompozycji kauczuku chloroprenowego zawierających standardowy układ sieciujący tj. mieszaninę tlenu cynku oraz tlenu magnezu, oraz wartością wskaźnika tlenowego klasyfikującą je jako materiały niepalne i samogasnące. Zastosowanie tlenu srebra(I) pozwala zmniejszyć ilość wprowadzanej substancji sieciującej, co przyczynia się do wytworzenia kompozycji bezpiecznych środowiskowo. Ponadto dzięki zawartości tlenu srebra(I) wykazują zwiększoną odporność na działanie mikroorganizmów.

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

Przykład 1

Przygotowano mieszanki zawierające 100 części wagowych kauczuku chloroprenowego (CR) marki Baypren@216, 1 część kwasu stearynowego i odpowiednio 1, 2, 2,5, 3, 4 lub 5 części tlenu srebra(I) (Ag_2O). Mieszanki kauczukowe prasowano pod ciśnieniem w prasie i ogrzewano w temperaturze 433 K przez 30 minut. Ogrzewane w ten sposób mieszaniny charakteryzowały się właściwościami zależnymi od ilości zastosowanego tlenu metalu. Usieciowane wulkanizaty, otrzymane po ogrzewaniu przygotowanych mieszanek charakteryzowały się: naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300% 10 (S_{e100} , S_{e200} , S_{e300}) równym od 1,16 do 3,17 MPa, wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) równą od 9,4 do 14,9 MPa oraz objętościowym pęcznieniem równowagowym w toluenie (Q_v^T) równym od 4,15 do 20,44 ml/ml. Stopień usieciowania (α_c) wulkanizatów był równy od 0,05 do 0,24. Indeks tlenowy (OI) będący miarą odporności wulkanizatów na palenie był równy od 34,2 do ponad 37,5%, a czas ich spalania w powietrzu nie przekroczył 5 s, co pozwoliło sklasyfikować wytworzone materiały jako niepalne i samogasnące.

Właściwości otrzymanych wulkanizatów przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

CR [części wagowe]	100	100	100	100	100	100
kwas stearynowy [części wagowe]	1	1	1	1	1	1
Ag_2O [części wagowe]	1	2	2,5	3	4	5
OI [%]	34,2	36,0	37,0	37,5	>37,5	>37,5
S_{e100} [MPa]	1,16±0,02	1,25±0,09	1,16±0,03	1,21±0,04	1,32±0,09	1,19±0,02
S_{e200} [MPa]	1,36±0,01	1,68±0,14	1,48±0,05	1,73±0,12	2,02±0,22	1,75±0,05
S_{e300} [MPa]	1,70±0,06	2,37±0,17	2,01±0,08	2,59±0,28	3,17±0,44	2,65±0,10
TS_b [MPa]	9,4±0,5	13,9±1,4	14,9±0,4	14,6±1,5	12,5±0,2	12,5±1,3
Q_v^T [ml/ml]	20,44±0,53	7,52±0,16	6,34±0,22	5,77±0,05	4,59±0,11	4,15±0,02
α_c [-]	0,05	0,13	0,16	0,17	0,22	0,24

Otrzymane wulkanizaty charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi i znaczącym stopniem usieciowania. Zastosowanie tlenu srebra(I) w podanej ilości umożliwiło zmniejszenie ilości wprowadzanych substancji sieciujących, co powoduje obniżenie kosztów wytworzenia materiału.

Stopień usieciowania wulkanizatów zawierających tlenek srebra(I) w ilości co najmniej 2 części wagowych jest większy niż dla kauczuku chloroprenowego usieciowanego konwencjonalnym zespołem sieciującym. Przekłada się to na właściwości wulkanizatów CR zawierających Ag_2O , które są lepsze niż właściwości konwencjonalnie usieciowanego kauczuku chloroprenowego. Stopień usieciowania wulkanizatów kauczuku chloroprenowego zawierających standardową mieszaninę tlenku cynku i tlenku magnezu jest równy 0,15, zaś wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu jest równa 13,1 MPa.

Przykład II

Przygotowano mieszkankę kauczukową zawierającą CR marki Baypren®216, 2,5 części Ag_2O , 1 część kwasu stearynowego oraz 30 części krzemionki strącanej Arsil, technicznego kaolinu lub talku KCNAP-400. Kompozycję prasowano pod ciśnieniem w prasie i ogrzewano w temperaturze 433 K przez 30 minut. Stwierdzono, że wulkanizaty otrzymane po ogrzewaniu przygotowanych mieszanek charakteryzowały się wartością wskaźnika tlenowego (OI) większą niż 37,5% oraz czasem spalania w powietrzu poniżej 5 s, co klasyfikowało je jako niepalne i samogasnące. Nadto charakteryzowały się S_{e100} - S_{e300} równym od 1,78 do 9,94 MPa, TS_b równą od 5,9 do 19,9 MPa, E_b równym od 277 do 554%, Q_v^T równym od 2,08 do 2,34 ml/ml oraz stopniem usieciowania (α_c) równym od 0,43 do 0,48.

Właściwości otrzymanych wulkanizatów przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

CR [części wagowe]	100	100	100
kwas stearynowy [części wagowe]	1	1	1
Ag_2O [części wagowe]	2,5	2,5	2,5
krzemionka [części wagowe]	30	-	-
kaolin [części wagowe]	-	30	-
talk [części wagowe]	-	-	30
OI [%]	>37,5	>37,5	>37,5
S_{e100} [MPa]	2,89±0,13	2,35±0,11	1,78±0,08
S_{e200} [MPa]	6,02±0,24	3,68±0,23	3,02±0,20
S_{e300} [MPa]	9,94±1,14	7,80±0,62	-
TS_b [MPa]	19,9±1,6	16,2±1,0	5,9±2,4
E_b [%]	554±166	374±11	277±42
Q_v^T [ml/ml]	2,34±0,13	2,22±0,13	2,08±0,13
α_c [-]	0,43	0,45	0,48

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z kauczuku chloroprenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie, na drodze ogrzewania tego kauczuku z tlenkiem metalu jako środkiem sieciującym, kwasem stearynowym jako zmiękcaczem oraz ewentualnie krzemionką strącaną, kaolinem lub talkiem jako napelniaczem, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **znamienny tym**, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek srebra(I) w ilości 1–5, korzystnie 2,5 części wagowych na, 100 części wagowych kauczuku, zmiękcacz stosuje się w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych kauczuku, jako napelniacz korzystnie stosuje się krzemionkę strącaną w ilości 30 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.