

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234167**  
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421002**

(22) Data zgłoszenia: **27.03.2017**

(51) Int.Cl.  
**C08J 3/24 (2006.01)**  
**C08L 9/00 (2006.01)**  
**C08L 11/00 (2006.01)**  
**C08K 3/22 (2006.01)**  
**C08K 13/06 (2006.01)**

(54)

**Sposób sieciowania i modyfikacji kauczuku butadienowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**08.10.2018 BUP 21/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.01.2020 WUP 01/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANNA OLEJNIK, Sudół, PL**  
**ALEKSANDRA SMEJDA-KRZEWICKA,**  
**Łódź, PL**  
**PIOTR KOBĘDZA, Bogusławice, PL**  
**KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL**  
**MONIKA DZBIK, Skoczylasy, PL**

(74) Pełnomocnik:

**recz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska**

**PL 234167 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób sieciowania i modyfikacji kauczuku butadienowego.

Duża regularność budowy makrocząsteczek i giętkość łańcuchów kauczuku butadienowego (BR) powoduje, że jego wulkanizaty odznaczają się znaczną odpornością na ścieranie i na powstawanie spękań, co zostało opisane między innymi w podręcznikach: „Rubber Technologist's Handbook”, Rapra Technology Ltd., Shawbury 2001; „Chemia i technologia elastomerów”, Wyższa Szkoła Inżynierska im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Radom 1987, s. 187. Dodatkowo wulkanizaty kauczuku butadienowego odznaczają się doskonałą elastycznością w szerokim zakresie temperatury, dobrymi właściwościami dynamicznymi i zadowalającą odpornością na starzenie. Natomiast niezbyt duża wytrzymałość na rozciąganie i rozdzieranie, zła przyczepność do wilgotnej powierzchni ułatwiająca poślizg opon, mała stabilność kształtów półwyrobów oraz łatwopalność to podstawowe wady wyrobów wykonanych z kauczuku butadienowego. Dość trudne przetwórstwo, spowodowane małą kleistością mieszanek, powoduje, że z przyczyn technologicznych i technicznych konieczne jest mieszanie tego typu kauczuków z innymi kauczukami odznaczającymi się łatwym przetwórstwem. Dlatego najczęściej kauczuk butadienowy miesza się z kauczukiem butadienowo-styrenowym, naturalnym lub izoprenowym. W ten sposób wytworzone wulkanizaty odznaczają się większą ścieralnością i histerezą, co zostało opisane między innymi w podręcznikach „Chemia elastomerów”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1976, s. 328; „Guma, poradnik inżyniera i technika”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973, s. 46 oraz „Ogólna technologia gumy”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1972, s. 40.

Kauczuki butadienowe znalazły zastosowanie przede wszystkim w przemyśle oponiarskim – do produkcji bieżników, nakładów i podkładów. Mniejsze ilości kauczuku butadienowego stosowane są do produkcji taśm przenośnikowych, elementów amortyzujących i tłumiących drgania, obuwia gumowego, artykułów odpornych na działanie niskiej temperatury. Znacznym ograniczeniem stosowania wyrobów z kauczuku butadienowego jest jednak brak ich odporności na palenie.

Sieciowanie kauczuku butadienowego prowadzi się standardowo za pomocą siarki w obecności aktywatorów i przyspieszaczy z grupy sulfonamidów. Gęstość usieciowania można regulować w zależności od ilości siarki i przyspieszaczy zastosowanej w mieszkankach, co zostało opisane w podręczniku „Ogólna technologia gumy”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1972, s. 40.

Z podręcznika „Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlutki”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974 wiadomo, że kauczuk butadienowy łatwo ulega sieciowaniu w obecności nadtlutków organicznych. Większa zawartość merów o addycji 1,2 w makrocząsteczce kauczuku butadienowego poprawia skuteczność sieciowania, ale wówczas reakcja zależy silnie od temperatury.

Z artykułu w czasopiśmie Materials and Design 2014, 55, 664 znany jest sposób modyfikacji kauczuku butadienowego poprzez zmieszanie go z kauczukiem butadienowo-styrenowym i sieciowanie za pomocą standardowego zespołu sieciującego czyli siarką w obecności N-cykloheksylo-2-benzotiazylsulfenamidu jako przyspieszacza i tlenku cynku jako aktywatora.

Z publikacji w czasopiśmie Journal of Applied Polymer Science 1999, 71, 215 wiadomo, że wprowadzenie kopolimeru styren-butadien-styren do termodynamicznie niemieszanej mieszaniny kauczuku butadienowego z kauczukiem chloroprenowym sprzyja poprawie jej homogeniczności, a wulkanizaty wytworzone z mieszanin zawierających kauczuk butadienowy, kauczuk chloroprenowy i kopolimer styren-butadien-styren odznaczają się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz dużą gęstością usieciowania.

W opisie zgłoszenia patentowego PL416236 ujawniono sposób sieciowania i modyfikacji mieszanin kauczuku butadienowego z kauczukiem chloroprenowym, polegający na ogrzewaniu mieszaniny zawierającej 20–60 częściami wagowych kauczuku butadienowego i 80–40 części wagowych kauczuku chloroprenowego, z tlenkiem żelaza (III) użytym w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków, napelniaczem aktywnym lub biernym użytym w ilości co najmniej 20 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków oraz zmiękcaczem w postaci kwasu stearynowego lub stearyny technicznej użytym w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych. Produkty usieciowania tych mieszanin odznaczają się dobrymi właściwościami mechanicznymi, ale nie wykazują dużej odporności na starzenie termooksydacyjne.

Z opisu zgłoszenia patentowego PL418098 jest znany sposób modyfikacji i sieciowania mieszanin kauczuku butadienowego z kauczukiem chloroprenowym, polegający na sporządzeniu mieszaniny zawierającej 20–60 części wagowych kauczuku butadienowego i 80–40 części wagowych kauczuku

chloroprenowego i ogrzewaniu tej mieszaniny z tlenkiem cynku użytym w ilości 1–3 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków, zmiękcaczem w postaci kwasu stearynowego użytym w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków i ewentualnie z napętniaczem aktywnym lub biernym użytym w ilości co najmniej 20 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych.

Sposób sieciowania i modyfikacji kauczuku butadienowego, w drodze ogrzewania jego mieszaniny z kauczukiem chloroprenowym zawierającej 20–60 części wagowych kauczuku butadienowego i 80–40 części wagowych kauczuku chloroprenowego, z tlenkiem metalu, zmiękcaczem w postaci kwasu stearynowego użytym w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych kauczuków oraz ewentualnie napętniaczem biernym lub aktywnym, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek miedzi(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków. Stosuje się napętniacz w postaci kaolinu lub krzemionki w ilości 30 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków lub napętniacz w postaci warstwowego bentonitu modyfikowanego IV-rzędową solą amoniową, w ilości 5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków.

Szybkość i postęp sieciowania w sposobie według wynalazku reguluje się zmieniając ilość wprowadzonego tlenku miedzi(I).

Zaletą stosowania tlenku miedzi(I) w procesie sieciowania jest wyeliminowanie szkodliwego dla organizmów wodnych tlenku cynku oraz możliwość prowadzenia procesu sieciowania bez użycia przyspieszaczy, których użycie może niejednokrotnie prowadzić do powstawania niebezpiecznych produktów ich rozpadu.

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

#### Przykład I

Przygotowano mieszaniny elastomerowe zawierające od 20 do 60 części kauczuku butadienowego (BR) marki SYNTECA®44, od 80 do 40 części kauczuku chloroprenowego (CR) marki Baypren®216, 3 części rozdrobnionego tlenku miedzi(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i 1 część kwasu stearynowego. Mieszaniny prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w temperaturze 433 K przez 30 minut.

Usieciovane mieszaniny charakteryzowały się właściwościami zależnymi od proporcji zastosowanych kauczuków:

naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100% ( $\text{Se}_{100}$ ) równym od 0,40 do 1,22 MPa, naprężeniem przy wydłużeniu względnym 200% ( $\text{Se}_{200}$ ) równym od 0,52 do 1,97 MPa, naprężeniem przy wydłużeniu względnym 300% ( $\text{Se}_{300}$ ) równym od 0,59 do 2,57 MPa, wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu ( $\text{TS}_b$ ) równą od 2,25 do 6,92 MPa, wydłużeniem względnym przy zerwaniu ( $\text{E}_b$ ) wynoszącym od 523 do 820% oraz objętościowym pęcznieniem równowagowym w toluenie ( $\text{Q}_v$ ) równym od 5,29 do 10,96 ml/ml.

Dla porównania sporządzono mieszaninę zawierającą 100 części BR marki SYNTECA®44, 3 części rozdrobnionego  $\text{Cu}_2\text{O}$  i 1 część kwasu stearynowego. Mieszaninę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w temperaturze 433 K przez 30 minut. Stwierdzono, że ogrzewanie BR w obecności  $\text{Cu}_2\text{O}$  i kwasu stearynowego nie prowadzi do jego usieciovania nawet w minimalnym stopniu.

#### Przykład II

Sporządzono mieszaniny elastomerowe zawierające 25 części BR marki SYNTECA®44, 75 części CR marki Baypren®216, 1 część kwasu stearynowego oraz 1, 1,5, 2, 2,5, 3,5, 4 lub 5 części rozdrobnionego  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Mieszaniny prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w temperaturze 433 K przez 30 minut.

Stwierdzono, że ogrzewane mieszaniny uległy usieciovaniu i otrzymane wulkanizaty charakteryzowały się następującymi właściwościami:

$\text{Se}_{100} = 0,46\text{--}0,97$  MPa,  $\text{Se}_{200} = 0,62\text{--}1,73$  MPa,  $\text{Se}_{300} = 0,79\text{--}2,60$  MPa,  $\text{TS}_b = 6,16\text{--}9,25$  MPa,  $\text{E}_b = 533\text{--}842\%$ ,  $\text{Q}_v = 5,44\text{--}17,02$  ml/ml.

#### Przykład III

Przygotowano mieszaninę elastomerową zawierającą 25 części BR marki SYNTECA®44, 75 części CR marki Baypren®216, 1 część kwasu stearynowego, 2,5 części rozdrobnionego  $\text{Cu}_2\text{O}$  oraz 30 części kaolinu. Próbkę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w temperaturze 433 K przez 30 minut.

Stwierdzono, że wulkanizat z tej mieszaniny charakteryzował się następującymi właściwościami:  $\text{Se}_{100} = 1,21$  MPa,  $\text{Se}_{200} = 1,93$  MPa,  $\text{Se}_{300} = 2,57$  MPa,  $\text{TS}_b = 11,50$  MPa,  $\text{E}_b = 715\%$ ,  $\text{Q}_v = 3,96$  ml/ml

oraz znaczną odpornością na palenie, co potwierdziła wartość indeksu tlenowego (OI) 37,5% oraz czas spalania w powietrzu wynoszący 5 s, klasyfikujące wytworzony materiał jako niepalny i samogasnący.

#### Przykład IV

Przygotowano mieszaninę elastomerową zawierającą 25 części BR marki SYNTECA®44, 75 części CR marki Baypren®216, 1 część kwasu stearynowego, 2,5 części rozdrobnionego  $\text{Cu}_2\text{O}$  oraz 30 części krzemionki. Próbkę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w temperaturze 433 K przez 30 minut.

Stwierdzono, że wulkanizat z tej mieszaniny charakteryzował się następującymi właściwościami:  $\text{Se}_{100} = 3,96 \text{ MPa}$ ,  $\text{Se}_{200} = 6,21 \text{ MPa}$ ,  $\text{Se}_{300} = 8,19 \text{ MPa}$ ,  $\text{TS}_b = 8,36 \text{ MPa}$ ,  $E_b = 713\%$ ,  $Q_v = 2,65 \text{ ml/ml}$  oraz znaczną odpornością na palenie, co potwierdziły wartość OI równa 33,8% oraz czasu spalania w powietrzu wynoszącego 5 s, klasyfikujące wytworzony materiał jako niepalny i samogasnący.

#### Przykład V

Sporządzono mieszaninę elastomerową zawierającą 25 części BR marki SYNTECA®44, 75 części CR marki Baypren®216, 1 część kwasu stearynowego, 2,5 części  $\text{Cu}_2\text{O}$  oraz 5 części wagowych ZS-1 (bentonitu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową). Mieszaninę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w czasie 30 minut w temperaturze 433 K.

Stwierdzono, że wulkanizat z tej mieszaniny charakteryzował się następującymi właściwościami:  $\text{Se}_{100} = 0,68 \text{ MPa}$ ,  $\text{Se}_{200} = 0,93 \text{ MPa}$ ,  $\text{Se}_{300} = 1,17 \text{ MPa}$ ,  $\text{TS}_b = 8,93 \text{ MPa}$ ,  $E_b = 744\%$ ,  $Q_v = 6,30 \text{ ml/ml}$  oraz znaczną odpornością na palenie, co potwierdziły wartość OI równa 30,1% oraz czasu spalania w powietrzu poniżej 10 s, klasyfikujące wytworzony materiał jako niepalny i samogasnący.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sieciowania i modyfikacji kauczuku butadienowego, w drodze ogrzewania jego mieszaniny z kauczukiem chloroprenowym zawierającej 20–60 części wagowych kauczuku butadienowego i 80–40 części wagowych kauczuku chloroprenowego, z tlenkiem metalu, zmiękcaczem w postaci kwasu stearynowego użytym w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych kauczuków oraz ewentualnie napelniaczem biernym lub aktywnym, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **znamienny tym**, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek miedzi(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków.
2. Sposób sieciowania i modyfikacji kauczuku butadienowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się napelniacz w postaci kaolinu lub krzemionki w ilości 30 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków, lub w postaci warstwowego bentonitu modyfikowanego IV-rzędową solą amoniową, w ilości 5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków.