

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234660**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422758**

(22) Data zgłoszenia: **06.09.2017**

(51) Int.Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 11/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08K 3/011 (2018.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

(54) **Sposób sieciowania i modyfikacji mieszanin kauczuku chloroprenowego
z kauczukiem butadienowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
11.03.2019 BUP 06/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ALEKSANDRA SMEJDA-KRZEWICKA,
Łódź, PL**

ANNA OLEJNIK, Sudół, PL

KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL

PIOTR KOBĘDZA, Bogusławice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Marcin Wróblewski

PL 234660 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób sieciowania i modyfikacji mieszanin kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowym.

W dzisiejszych czasach przedmiotem wielu badań jest poszukiwanie materiałów stabilnych termicznie, odpornych na ogień, niepodatnych na zapłon, emitujących niewiele ciepła oraz niewielką ilość toksycznych gazów i dymów podczas spalania. Tylko niektóre polimery należą do grupy materiałów trudnopalnych lub niepalnych.

W artykule zawartym w czasopiśmie *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2009, 6, 24 przedstawiono podstawy metod uniepalniania materiałów polimerowych z uwzględnieniem mechanizmów uniepalniania oraz rodzajów antypirenów z uwagi na pierwiastek inhibitujący palenie. Budowa oraz odmienny sposób działania antypirenów na materiał polimerowy powoduje, że nie istnieje uniwersalny antypiren, który mógłby być wykorzystywany do każdego polimeru. W przypadku wyrobów gumowych ograniczenie palności wymaga wprowadzenia znacznych ilości antypirenu, zwykle powyżej 20 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Wadą takiej ilości antypirenu wprowadzonego do kompozycji elastomerowej jest zwiększenie kosztów wytwarzania kompozycji elastomerowej, a często także pogorszenie właściwości mechanicznych wytwarzanych produktów. Dodatkowo antypiren nie wiąże się w sposób trwały z matrycą elastomerową, przez co występuje możliwość jego migracji na powierzchnię wyrobu. Prowadzi to do niekorzystnych i nieakceptowalnych zmian we właściwościach użytkowych i estetycznych otrzymanych produktów. Stąd wynikają poszukiwania takich materiałów gumowych, które będą charakteryzować się podwyższoną odpornością na palenie bez konieczności stosowania antypirenów.

Na podstawie polskiego zgłoszenia patentowego PL 416236 znany jest sposób wytwarzania mieszanin elastomerowych o zwiększonej odporności na palenie, zawierających 20–60 części wagowych kauczuku butadienowego oraz 80–40 części wagowych kauczuku chloroprenowego, sieciowanych za pomocą tlenku żelaza(III) w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków. Wytworzone wulkanizaty charakteryzują się znacznym stopniem usieciowania, rosnącym wraz z ilością kauczuku chloroprenowego w mieszaninach. Produkty usieciowania mieszanin odznaczają się dobrymi właściwościami mechanicznymi, ale nie wykazują dużej odporności na starzenie termooksydacyjne. Palność nienapełnionej, jak i napełnionej kaolinem kompozycji określona wartością wskaźnika tlenowego wynosi 37%, co świadczy o tym, że wytworzony materiał gumowy można zaliczyć do materiałów niepalnych.

Informacje zawarte w zgłoszeniu patentowym PL 418098 przedstawiają sposób modyfikacji kauczuku chloroprenowego i jego sieciowania zmniejszoną ilością tlenku cynku. Modyfikacji i sieciowaniu poddaje się mieszaninę zawierającą 80–40 części wagowych kauczuku chloroprenowego, 20–60 części wagowych kauczuku butadienowego, stosując jako substancję sieciującą tlenek cynku w ilości 1–3 części wagowych na 100 części wagowych kauczków. Napełnienie takich kompozycji krzemionką lub kaolinem zwiększa ich odporność na palenie. Palność wytworzonych napełnionych kompozycji, określona wartością wskaźnika tlenowego OI, wynosi 37%, co pozwala zaklasyfikować tak przygotowane wyroby gumowe do materiałów niepalnych.

Sposób sieciowania i modyfikacji mieszanin kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowym, na drodze ogrzewania tych mieszanin z tlenkiem metalu oraz ze zmiękcaczem w temperaturze powyżej 423 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych według wynalazku charakteryzuje się tym, że stosuje się mieszaninę zawierającą 80–20 części wagowych kauczuku chloroprenowego i 20–80 części wagowych kauczuku butadienowego, jako tlenek metalu stosuje się tlenek miedzi(II) w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków oraz jako zmiękcacz kwas stearynowy w ilości od 0,5 do 2,5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków, przy czym sieciowanie i modyfikację prowadzi się w temperaturze co najmniej 423 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych. Korzystnie mieszanina zawiera napełniacz w ilości co najmniej 30 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków. Możliwe jest stosowanie napełniacza aktywnego, półaktywnego lub nieaktywnego. Jako napełniacz można zastosować kredę, krzemionkę, kaolin. Korzystnie kwas stearynowy stosuje się w ilości 1 część mm wagowa na 100 części wagowych mieszaniny kauczków. Pożądanym jest by mieszaninę ogrzewać w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych.

Zaletą stosowania tlenku miedzi(II) jako substancji sieciującej mieszaniny kauczuków chloroprenowego i butadienowego w porównaniu do wcześniej stosowanego tlenku cynku jest osiągnięcie większego stopnia usieciowania kompozycji, a także lepszych właściwości mechanicznych otrzymanych wulkanizatów.

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

Przykład I

Przygotowano mieszaniny elastomerowe zawierające od 75 do 20 części kauczuku chloroprenowego (CR) marki Baypren®216, 25 do 80 części kauczuku butadienowego (BR) marki SYNTECA®44, 3 części rozdrobnionego tlenku miedzi(II) (CuO) i 1 część kwasu stearynowego. Mieszaniny prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut i w temperaturze 433 K.

Ogrzewane mieszaniny charakteryzowały się, w zależności od ich składu, następującymi parametrami: naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100% (S_{e100}) równym od 0,33 do 0,80 MPa, naprężeniem przy wydłużeniu względnym 200% (S_{e200}) równym od 0,41 do 1,39 MPa, naprężeniem przy wydłużeniu względnym 300% (S_{e300}) równym od 0,48 do 2,14 MPa, wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) równą od 1,68 do 10,56 MPa, wydłużeniem względnym przy zerwaniu (E_b) wynoszącym od 830 do 1036%, objętościowym pęcznieniem równowagowym w toluenie (Q_v) równym od 5,45 do 16,93 ml/ml, według poniższej tabeli:

CR [cz. wag.]	80	75	60	40	20
BR [cz. wag.]	20	25	40	60	80
CuO [cz. wag.]	3	3	3	3	3
kwas stearynowy [cz. wag.]	1	1	1	1	1
S_{e100} [MPa]	0,80±0,16	0,48±0,03	0,59±0,06	0,44±0,02	0,33±0,02
S_{e200} [MPa]	1,39±0,40	0,68±0,03	0,96±0,19	0,64±0,03	0,41±0,03
S_{e300} [MPa]	2,14±0,64	0,91±0,07	1,36±0,31	0,80±0,03	0,48±0,03
TS_b [MPa]	9,26±0,48	10,56±0,69	6,45±0,42	2,54±0,08	1,68±0,24
E_b [%]	830±52	845±75	840±101	952±47	1036±85
Q_v [ml/ml]	5,45±0,09	7,14±0,13	7,31±0,22	10,60±0,34	16,93±0,63

Dla porównania sporządzono mieszkankę zawierającą 100 części wagowych kauczuku chloroprenowego (CR) marki Baypren®216, 3 części rozdrobnionego tlenku miedzi(II) (CuO) i 1 część kwasu stearynowego. Mieszkankę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem, w czasie 30 minut i w temperaturze 433 K.

Ogrzewana w ten sposób mieszkanka charakteryzowała się następującymi parametrami: (S_{e100}) = 1,31 MPa, (S_{e200}) = 2,21 MPa, (S_{e300}) = 3,43 MPa, TS_b = 7,81 MPa, E_b = 550%, Q_v = 4,87 ml/ml.

Dodatkowo przygotowano mieszkankę zawierającą 100 części wagowych kauczuku butadienowego (BR) marki SYNTECA®44, 3 części rozdrobnionego tlenku miedzi(II) (CuO) i 1 część kwasu stearynowego. Mieszkankę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem, w czasie 30 minut i w temperaturze 433 K.

Stwierdzono, że ogrzewanie kauczuku butadienowego w obecności tlenku miedzi(II) nie prowadzi do usieciowania tego kauczuku.

Przykład II

Sporządzono mieszaniny elastomerowe zawierające 75 części kauczuku chloroprenowego marki Baypren® 216, 25 części kauczuku butadienowego marki SYNTECA®44, 1 część kwasu stearynowego oraz od 1 do 5 części rozdrobnionego tlenku miedzi(II). Mieszaniny prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut i w temperaturze 433 K.

Ogrzewane w ten sposób mieszaniny charakteryzowały się, w zależności od ich składu, następującymi parametrami: (S_{e100}) = 0,49–0,91 MPa, (S_{e200}) = 1,14–1,45 MPa, (S_{e300}) = 0,92–2,18 MPa, TS_b = 6,97–12,27 MPa, Q_v = 6,43–13,75 ml/ml, według poniższej tabeli:

CR [cz. wag.]	75	75	75	75	75	75	75	75
BR [cz. wag.]	25	25	25	25	25	25	25	25
CuO [cz. wag.]	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5
kwask stearynowy [cz. wag.]	1	1	1	1	1	1	1	1
S_{e100} [MPa]	0,70±0,14	0,90±0,13	0,86±0,13	0,90±0,11	0,49±0,02	0,89±0,05	0,91±0,15	0,89±0,09
S_{e200} [MPa]	1,14±0,26	1,33±0,13	1,23±0,13	1,34±0,21	0,69±0,03	1,35±0,19	1,42±0,35	1,45±0,20
S_{e300} [MPa]	1,67±0,38	1,85±0,14	1,77±0,15	1,98±0,32	0,92±0,08	2,05±0,36	2,07±0,54	2,18±0,27
TS_b [MPa]	6,97±0,68	7,34±0,32	12,27±1,16	11,78±0,63	10,57±0,79	10,73±0,49	11,73±1,38	11,08±1,64
Q_v^T [ml/ml]	13,75±0,72	10,32±0,28	9,11±0,28	7,29±0,04	7,14±0,13	6,43±0,25	6,96±0,28	6,55±0,35

Przykład III

Sporządzono mieszaninę elastomerową zawierającą 75 części kauczuku chloroprenowego marki Baypren®216, 25 części kauczuku butadienowego marki SYNTECA®44 oraz 2,5 części rozdrobnionego tlenku miedzi(II) i 1 część kwasu stearynowego oraz 30 części wagowych krzemionki. Mieszaninę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut i w temperaturze 433 K.

Ogrzewana w ten sposób mieszanina charakteryzowała się następującymi parametrami: (S_{e100}) = 2,20 MPa, (S_{e200}) = 3,95 MPa, (S_{e300}) = 5,87 MPa, TS_b = 9,85 MPa, E_b = 460%, Q_v = 5,76 ml/ml. Palność wytworzonej napełnionej kompozycji, określona wartością wskaźnika tlenowego (OI), wynosiła 36%, a czas spalania w powietrzu nie przekraczał 5 s, co świadczy o otrzymaniu wyrobu gumowego niepalnego i samowypasającego.

Palność nienapełnionej kompozycji, określona wartością wskaźnika tlenowego (OI), wynosiła 33%, a czas spalania w powietrzu nie przekraczał 5 s, co również świadczy o wytworzeniu wyrobu gumowego niepalnego i samowypasającego.

Przykład IV

Przygotowano mieszaninę elastomerową zawierającą 75 części kauczuku chloroprenowego marki Baypren®216, 25 części kauczuku butadienowego marki SYNTECA®44, 1 część kwasu stearynowego, 2,5 części rozdrobnionego tlenku miedzi(II) oraz 30 części wagowych kredy. Próbkę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut i w temperaturze 433 K.

Ogrzewana w ten sposób mieszanina charakteryzowała się następującymi parametrami: (S_{e100}) = 1,51 MPa, (S_{e200}) = 2,27 MPa, (S_{e300}) = 3,07 MPa, TS_b = 11,00 MPa, E_b = 600%, Q_v = 6,47 ml/ml. Palność wytworzonej kompozycji, określona wartością wskaźnika tlenowego wynosiła 31,6%, a czas spalania w powietrzu był równy 11 s. Wytworzony materiał gumowy może być zaliczony do materiałów niepalnych.

Przykład V

Sporządzono mieszaninę elastomerową zawierającą 25 części kauczuku butadienowego (BR) marki SYNTECA®44, 75 części kauczuku chloroprenowego (CR) marki Baypren®216, 1 część kwasu stearynowego, 2,5 części rozdrobnionego tlenku miedzi(II) oraz 30 części wagowych kaolinu. Mieszaninę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut i w temperaturze 433 K.

Ogrzewana w ten sposób mieszanina charakteryzowała się następującymi parametrami: (S_{e100}) = 1,77 MPa, (S_{e200}) = 3,00 MPa, (S_{e300}) = 4,12 MPa, TS_b = 12,7 MPa, E_b = 577%, Q_v = 5,43 ml/ml. Wartość indeksu tlenowego określona wartością wskaźnika tlenowego przekraczała 37,5%, a czas spalania w powietrzu wyniósł poniżej 5s, co świadczy o otrzymaniu wyrobu gumowego niepalnego i samowypasającego.

Sposób według wynalazku może być wykorzystywany do wytwarzania niepalnych wyrobów gumowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sieciowania i modyfikacji mieszanin kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowym, na drodze ogrzewania tych mieszanin z tlenkiem metalu oraz ze zmiękcaczem, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę zawierającą 80–20 części wagowych kauczuku chloroprenowego i 20–80 części wagowych kauczuku butadienowego, jako tlenek metalu stosuje się tlenek miedzi(II) w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków oraz jako zmiękcacz kwas stearynowy w ilości od 0,5 do 2,5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków, przy czym sieciowanie i modyfikację prowadzi się w temperaturze co najmniej 423 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanina zawiera napelniacz w ilości co najmniej 30 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się napelniacz aktywny, półaktywny lub nieaktywny.
4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że jako napelniacz stosuje się kredę, krzemionkę, kaolin.
5. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że kwas stearynowy stosuje się w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków.
6. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych.