

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245249 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435391**

(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 9/06 (2006.01)

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

KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL

(74) Pełnomocnik:

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

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z mieszaniny kauczuku chloroprenowego i kauczuku butadienowo-styrenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie

PL 245249 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z mieszaniny kauczuku chloroprenowego i kauczuku butadienowo-styrenowego, 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, takie jak taśmy przenośnikowe, gumowe pasy napędowe i rozrządu, uszczelniania amortyzatorów, osłony drutu i kabli, powleczenia tkanin.

Kauczuk chloroprenowy (CR) jest syntetycznym elastomerem specjalnym, stosowanym do produkcji między innymi elementów odzieży ochronnej, uszczelek, uszczelnień przegubów homokinetycznych i zawieszek silników czy też elementów posadowień mostów. Znaczną ilość kauczuku chloroprenowego zużywa się do produkcji klejów, co wynika z jego znacznej tendencji do krystalizowania pod wpływem naprężenia. Lateksy kauczuku chloroprenowego są stosowane do pokrywania folii laminowanych, łączenia okładzin oraz wytwarzania spoiw, powłok i elementów uelastyczniających. Wulkanizaty tego kauczuku cechują się dobrą wytrzymałością oraz odpornością na zginanie i rozdzieranie. 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 butadienowo-styrenowy (SBR) jest elastomerem ogólnego stosowania, wykorzystywanym głównie do produkcji opon samochodowych. Ponadto SBR stosuje się do wytwarzania artykułów technicznych, takich jak otuliny kabli, taśmy przekątnikowe, wykładziny, czy też uszczelki. Szerokie i powszechne zastosowanie kauczuku butadienowo-styrenowego wynika z niskiego kosztu wytworzenia wyrobów gumowych zawierających ten kauczuk. Jednakże wadą SBR oraz jego wulkanizatów jest brak odporności na palenie. Dla wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego wartość indeksu tlenowego wynosi tylko 18%.

Znane jest sieciowanie mieszanek kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowo-styrenowym w wyniku ogrzewania tych mieszanek z tlenkami metali.

W opisie patentowym PL 229694 przedstawiono sposób sieciowania i modyfikacji mieszanin kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowo-styrenowym, na drodze ogrzewania mieszanin zawierających 90–50 części wagowych kauczuku chloroprenowego oraz 10–50 części wagowych kauczuku butadienowo-styrenowego, z tlenkiem cyny(II) stosowanym w ilości 0,33–2,4 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku chloroprenowego, oraz ze zmiękcaczem i ewentualnie napełniaczem, w obecności katalizatora w postaci kwasu Lewisa powstającego *in situ* z kauczuku zawierającego chlor oraz tlenku metalu, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych.

Znany jest także, z opisu patentowego PL 231634, sposób otrzymywania kompozycji elastomerowych o zwiększonej odporności na palenie, polegający na sporządzeniu mieszaniny kauczuku butadienowo-styrenowego z kauczukiem chloroprenowym, zawierającej 80–10 części wagowych kauczuku chloroprenowego na 20–60 części wagowych kauczuku butadienowego, z tlenkiem metalu w postaci tlenku miedzi(I) użytego w ilości 2–5 części, korzystnie 3 części wagowe na 100 części wagowych mieszaniny kauczków, zmiękcaczem w postaci kwasu stearynowego stosowanego w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych mieszaniny kauczków oraz napełniaczem, jak krzemionka strącana, kaolin, użyty w ilości 30 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków, a następnie na ogrzewaniu tej mieszaniny w obecności kwasu Lewisa jako katalizatora powstającego *in situ* z kauczuku chloroprenowego oraz tlenku metalu, pod ciśnieniem w prasie w temperaturze nie niższej niż 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych. Jako napełniacz stosuje się także kredę oraz warstwowy bentonit modyfikowany IV-rzędową solą amoniową, przy czym kredę stosuje się w ilości 30 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków, zaś warstwowy bentonit modyfikowany IV-rzędową solą amoniową w ilości 5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków.

W opisie patentowym PL 232547 ujawniono sposób otrzymywania kompozycji elastomerowych o zwiększonej odporności na palenie, polegający na sporządzeniu mieszaniny zawierającej 90–60 części wagowych kauczuku chloroprenowego, 10–40 części wagowych kauczuku butadienowo-styrenowego, a nadto tlenek cynku w ilości 5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuku

chloroprenowego i butadienowo-styrenowego, zmniejszacz i ewentualnie napelniazacz i ogrzewaniu tej mieszaniny pod ciśnieniem w prasie w temperaturze nie niższej niż 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych. Stosuje się aktywne napelniazacze krzemionkowe lub napelniazacze półaktywne, w ilości nie mniejszej niż 20 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków.

Z opisu patentowego PL 233308 jest znany sposób sieciowania mieszaniny kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowo-styrenowym, polegający na ogrzewaniu mieszaniny zawierającej 75 części wagowych kauczuku chloroprenowego na 25 części wagowych kauczuku butadienowo-styrenowego, z tlenkiem cyny(IV) stosowanym w ilości 0,15–1,25 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków oraz ze zmniejszaczem i ewentualnie napelniazaczem aktywnym lub półaktywnym, w obecności katalizatora w postaci kwasu Lewisa powstającego in situ z kauczuku chloroprenowego oraz tlenku metalu, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych. Jako napelniazacze stosuje się krzemionkę lub kaolin, w ilości co najmniej 20 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków.

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

Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z mieszaniny kauczuku chloroprenowego i kauczuku butadienowo-styrenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie, polegający na sporządzeniu mieszaniny kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowo-styrenowym, tlenkiem metalu jako substancją sieciującą, kwasem stearynowym jako zmniejszaczem oraz ewentualnie krzemionką strącaną, kaolinem lub talkiem jako napelniazaczem, a następnie ogrzewaniu tej mieszaniny w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że ogrzewaniu poddaje się mieszaninę zawierającą 80–20 części wagowych kauczuku chloroprenowego, 20–80 części wagowych kauczuku butadienowo-styrenowego, tlenek srebra jako substancję sieciującą w ilości co najmniej 2,5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków, kwas stearynowy w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych mieszaniny kauczków oraz korzystnie krzemionkę strącaną jako napelniazacz w ilości 30 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczków.

Szybkość i postęp sieciowania sposobem według wynalazku reguluje się, zmieniając ilość wprowadzonego tlenku metalu.

Wulkanizaty z kompozycji otrzymanej sposobem według wynalazku charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu o 10% większą w porównaniu z wytrzymałością na rozciąganie wulkanizatów otrzymanych z kompozycji kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowo-styrenowym, zawierających tlenek miedzi(I) stosowany jako substancję sieciującą (opis patentowy PL 231634) oraz wartością wskaźnika tlenowego klasyfikującą je jako materiały niepalne i samogasnące. Zastosowanie tlenku srebra(I) pozwala zmniejszyć ilość wprowadzanej substancji sieciującej, co przyczynia się do obniżenia kosztów wytworzenia kompozycji. Ponadto dzięki zawartości tlenku srebra(I) wykazują zwiększoną odporność na działanie mikroorganizmów.

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

Przykład I

Sporządzono mieszaniny elastomerowe zawierające 80–20 części kauczuku chloroprenowego (CR) marki Baypren®216, 20–80 części kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) marki KER® 1502, 2,5 części Ag_2O i 1 część kwasu stearynowego. Mieszaninę prasowano pod ciśnieniem w prasie i ogrzewano w temperaturze 433 K przez 10 minut.

Wulkanizaty otrzymane po ogrzewaniu przygotowanych mieszanek charakteryzowały się: naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300% (S_{e100} , S_{e200} , S_{e300}) równym od 0,70 do 3,83 MPa, wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) równą od 4,32 do 9,99 MPa, wydłużeniem względnym przy zerwaniu (E_b) równym od 322 do 600% oraz objętościowym pęcznieniem równowagowym w toluenie (Q_v^T) równym od 4,47 do 6,24 ml/ml. Stopień usieciowienia (α_c) był równy od 0,16 do 0,22. Indeks tlenowy (OI), będący miarą odporności na palenie, wynosił od 29,2 do 32,8%, zaś czas spalania w powietrzu nie przekraczał 5 s, co wskazywało na materiały niepalne i samogasnące.

Właściwości otrzymanych wulkanizatów przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

CR [części wagowe]	80	75	60	40	20
SBR [części wagowe]	20	25	40	60	80
kwas stearynowy [części wagowe]	1	1	1	1	1
Ag ₂ O [części wagowe]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
OI [%]	32,8	32,2	31,6	30,4	29,2
S _{e100} [MPa]	0,85±0,07	1,04±0,09	0,70±0,02	0,86±0,10	1,27±0,27
S _{e200} [MPa]	1,32±0,15	1,88±0,27	1,11±0,06	1,67±0,35	2,72±0,60
S _{e300} [MPa]	1,96±0,27	2,90±0,52	1,80±0,15	2,66±0,61	3,83±0,74
TS _b [MPa]	10,0±1,8	9,4±1,6	7,3±0,4	4,2±0,6	4,3±0,7
E _b [%]	600±55	514±139	574±37	423±72	322±21
Q _v ^T [ml/ml]	5,09±0,28	4,47±0,16	5,34±0,25	6,24±0,47	5,93±0,44
α _c [-]	0,20	0,22	0,19	0,16	0,17

Otrzymane wulkanizaty kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowo-styrenowym charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi i znacznym stopniem usieciowania. Główną zaletą kompozycji CR/SBR/Ag₂O jest wyraźnie krótki czas sieciowania (10 minut), co przekłada się na obniżenie kosztów wytwarzania takich materiałów gumowych. Dla porównania kompozycje CR/SBR/Cu₂O charakteryzują się 2-krotnie dłuższym czasem sieciowania (20 minut), wartościami równowagowego pęcznienia objętościowego w toluenie w przedziale 6,85–11,71 ml/ml, wytrzymałością w przedziale 1,77–9,46 MPa. Wulkanizaty otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się więc lepszymi właściwościami niż właściwości kompozytów zawierających tlenek miedzi(II), a nadto także lepszymi właściwościami niż właściwości kompozytów zawierających tlenek cyny(IV).

Przykład II

Sporządzono kompozycję elastomerową zawierającą 80 części CR marki Baypren®216, 20 części SBR marki KER® 1502, 2,5 części Ag₂O, 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 wartościami wskaźnika tlenowego (OI) równymi od 37 do 37,5% oraz czasem spalania w powietrzu poniżej 5 s, co klasyfikuje wytworzone materiały jako niepalne i samogasnące. Ponadto wulkanizaty charakteryzowały się S_{e100}-S_{e300} równym od 1,8 do 10,2 MPa, TS_b równym od 7,4 do 17,4 MPa, E_b równym od 319 do 446% oraz Q_v^T równym od 2,39 do 2,94 ml/ml. Stopień usieciowania (α_c) był równy od 0,34 do 0,42.

Właściwości otrzymanych wulkanizatów przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

CR [cz. wag.]	80	80	80
SBR [cz. wag.]	20	20	20
kwasy stearynowe [cz. wag.]	1	1	1
Ag ₂ O [cz. wag.]	2,5	2,5	2,5
krzemionka [cz. wag.]	30	-	-
kaolin [cz. wag.]	-	30	-
talk [cz. wag.]	-	-	30
OI [%]	37	37,5	37,5
S _{c100} [MPa]	3,14±0,46	2,00±0,28	1,80±0,20
S _{c200} [MPa]	6,74±0,84	3,24±0,49	3,38±0,46
S _{c300} [MPa]	10,2±0,8	5,58±0,77	6,15±0,97
TS _b [MPa]	17,4±2,2	11,5±1,4	7,4±1,1
E _b [%]	446±16	398±28	319±25
Qv ^T [ml/ml]	2,39±0,21	2,94±0,09	2,43±0,08
α _c [-]	0,42	0,34	0,41

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z mieszaniny kauczuku chloroprenowego i kauczuku butadienowo-styrenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie, polegający na sporządzeniu mieszaniny kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowo-styrenowym, tlenkiem metalu jako substancją sieciującą, kwasem stearynowym jako zmiękcaczem oraz ewentualnie krzemionką strącaną, kaolinem lub talkiem jako napętniaczem, a następnie ogrzewaniu tej mieszaniny w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **znamienny tym**, że ogrzewaniu poddaje się mieszaninę zawierającą 80–20 części wagowych kauczuku chloroprenowego, 20–80 części wagowych kauczuku butadienowo-styrenowego, tlenek srebra jako substancję sieciującą w ilości co najmniej 2,5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków, kwas stearynowy w ilości 1 część wagowa na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków oraz korzystnie krzemionkę strącaną jako napętniacz w ilości 30 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny kauczuków.