

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

**PL 441105 A1**

(12)

## Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441105**

(22) Data zgłoszenia: **2022.05.06**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.13 BUP 46/2023**

(51) MKP:

**C08K 9/06** (2006.01)

**C08K 3/20** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**C09C 3/12** (2006.01)

**C08L 9/02** (2006.01)

**C08L 9/06** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(-y):

**DARIUSZ M. BIELIŃSKI, Zgierz, PL**  
**WOJCIECH ORCZYKOWSKI, Bełchatów, PL**  
**RAFAŁ ANYSZKA, Łódź, PL**  
**TOMASZ GOZDEK, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

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

(54) Tytuł:

**Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych**

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych, który polega tym, że wydzieloną na sicie frakcję popiołu poddaje się, przed wprowadzeniem do mieszanki kauczukowej, modyfikacji roztworem silanu zawierającego grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub roztworem mieszaniny tych silanów, w toluenie, zawierającym nadto dodatek kwasu trójfluorooctowego, stosując 100 ml roztworu silanu zawierającego kwas trójfluorooctowy/10 g popiołu, stale mieszając roztwór w temperaturze 105°C w czasie do 5 godzin. Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych, polega także na tym, że wydzieloną na sicie frakcję popiołu poddaje się modyfikacji podczas sporządzania mieszanki kauczukowej z jego udziałem, wprowadzając, wraz z kolejnymi porcjami tego popiołu i sadzy, w trakcie mieszania mieszanki kauczukowej, także porcjami silan zawierający grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub mieszaninę tych silanów, utrzymując temperaturę sporządzania mieszanki nie wyższą niż 110°C w czasie 5 – 10 minut i w końcu mieszając ją w temperaturze 130 – 140°C w czasie 5 minut.

## **Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napęlniacz mieszanek kauczukowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napęlniacz mieszanek kauczukowych. Zwaloryzowany popiół lotny może być z powodzeniem wykorzystany jako drugorzędowy napęlniacz mieszanek kauczukowych, zastępujący stosowaną jako napęlniacz pierwszorzędowy sadzę aktywną aż w 50 % wagowych, bez znaczącego pogorszenia właściwości wytrzymałościowych wulkanizatów.

Dotychczas popioły lotne były poddawane wysokoenergetycznemu mieleniu i rozdrobnione w ten sposób były dodawane w niewielkich ilościach jako napęlniacz drugorzędowy, zastępujący w niewielkiej części (20-30% wagowych) napęlniacz pierwszorzędowy, do mieszanek kauczukowych, z których wykonywano wyroby gumowe o niezbyt wygórowanych parametrach wytrzymałościowych.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN102732063A znany jest sposób przygotowania modyfikowanego popiołu lotnego, polegający na separacji powietrznej cząstek popiołu pod ciśnieniem, ich powierzchniowo-chemicznej modyfikacji za pomocą roztworów silanów, cyrkonianów, glinianów lub estrów kwasu tytanowego, a następnie rozdzielaniu dużych, drobnych i bardzo drobnych cząstek poprzez bezpośrednie natryskiwanie środka modyfikującego.

Ze zgłoszenia patentowego KR200919565A znany jest sposób przygotowania popiołu wykorzystywanego w mieszance gumowej, polegający na odsianiu na sicie frakcji popiołu o rozmiarach ziaren poniżej 50  $\mu\text{m}$ , a następnie poddaniu jej modyfikacji za pomocą oleju zawierającego 30-50% wagowych frakcji naftenowej. Popiół wprowadza się w ilości 2-10 części wagowych/ 100 części wagowych kauczuku, jako częściowy zamiennik sadzy.

W zgłoszeniu patentowym CN111718500A przedstawiono sposób przygotowania popiołu lotnego wchodzącego w skład przedmieszki polimerowej. Popiół jest wstępnie rozdrabniany w młynie strumieniowym do rozmiaru ziarna z przedziału 800-8000 mesh. Takich przedmieszek można z powodzeniem używać jako dodatku do poliolefin w procesie wytwarzania folii i wyrobów objętościowych z tworzyw sztucznych.

W opisie zgłoszenia patentowego CN201610874130A ujawniono sposób modyfikacji cząstek bardzo rozdrobnionego popiołu lotnego (0,9-5  $\mu\text{m}$ ) za pomocą ciekłego hydroksylovanego kauczuku butadienowego. Tak przygotowany popiół, dodawany do mieszanki kauczukowej w ilości 2-10 części wagowych/100 części wagowych kauczuku, był następnie sprzęgany za pomocą silanu Si-69 z kauczukiem naturalnym na etapie sporządzania mieszanki kauczukowej napełnionej dodatkowo sadzą aktywną (20-60 części wagowych/100 części wagowych kauczuku).

Opis zgłoszenia patentowego EP2010838423A ujawnia kompozycję popiołu lotnego składającą się z popiołu lotnego oraz opcjonalnie jednego lub więcej ceramicznych dodatków i plastyfikatora, którą poddawano mieleniu w celu wytworzenia kompozycji w postaci proszku o rozmiarze cząstek nie większym jak 150  $\mu\text{m}$ , w której plastyfikator jest zdolny do wiązania cząstek popiołu lotnego i dodatków ceramicznych w procesie prasowania kompozycji, z której formuje się finalne wyroby metodą spiekania.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN107804853A jest znana metoda przygotowania tzw. białej sadzy modyfikowanej na powierzchni grupami winylowymi, polegająca na poddaniu popiołu lotnego fuzji termicznej z zasadowym węglanem sodu, przeprowadzeniu filtracji kwasowej, a następnie zastosowaniu silanu winylowego (winylotri-metoksylsilanu, winyltrietoksylsilanu lub winylotriacetoksylsilanu) jako modyfikatora, w celu otrzymania produktu krzemionkowego na drodze transformacji żol-żel.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN108410181A jest znany sposób modyfikacji popiołu z pyłu węglowego, polegający na jego emulgowaniu w roztworze silanowego środka sprzęgającego w etanolu przez 4-6 godzin w temperaturze 60-80°C, następnie poddaniu go suszeniu w temperaturze 50-60°C przez 10-15 godzin. Tak przygotowany popiół dodawano do kompozycji na bazie kauczuku fluoro-silikonowego i modyfikowanej żywicy epoksydowej w celu otrzymania elastomerów o niskiej temperaturze zeszklenia, większej wytrzymałości mechanicznej i lepszej odbojności, odpornych na ścieranie, warunki atmosferyczne.

W opisie zgłoszenia patentowego CN111635635A przedstawiono sposób modyfikacji popiołu lotnego o rozmiarze cząstek 1000-2500 mesh na drodze jego mieszania w podwyższonej temperaturze z roztworem małocząsteczkowego

polibutadienu,  $\gamma$ -metakryloxypropylotrimetoksylsilanu i nadtlenu benzoilu w ksylene. Tak przygotowany popiół dodawano do kauczuku silikonowego napełnionego krzemionką i krótkociętymi włóknami w celu uzyskania wulkanizatów zdolnych do ceramizacji wysokotemperaturowej.

W opisie patentowym CN106496698B opisano sposób modyfikacji ultradrobego popiołu lotnego (0,9-5  $\mu\text{m}$ ) przez jego mieszanie z silanowym środkiem wiążącym i ciekłym kauczukiem butadienowym terminowanym grupą hydroksylową w proporcjach wagowych (10-60):0,6:(2-10). Przygotowany w ten sposób popiół był dodawany jako drugorzędowy napełniacz mieszanek na bazie kauczuku SBR z sadzą techniczną.

W opisie patentowym CN106590066B ujawniono z kolei dwuetapowy sposób modyfikacji popiołu lotnego, polegający na mieleniu wodnym ziaren do średnicy 3  $\mu\text{m}$  z jednoczesnym wypłukiwaniem wodą pozostałości aluminium, poddaniu ich powierzchni działaniu wodnej zawiesiny zawierającej 0,5-2,5% wagowych modyfikatorów w postaci mieszaniny kwasu stearynowego, oleinowego i oleinianu sodu w proporcji wagowej 1:0,5:2. Po wysuszeniu, zmodyfikowany popiół lotny stosowano jako napełniacz mieszanek kauczukowych w ilościach 40-60 części wagowych/100 części wagowych kauczuku.

Opis zgłoszenia patentowego CN109305779A ujawnia wykorzystanie zużytego katalizatora po płynnym krakingu (FCC) i popiołu lotnego, które poddane działaniu aktywatora alkalicznego (wodorotlenku sodu, wodorotlenku potasu, metakrzemianu sodu lub szkła wodnego) w proporcji wagowej 40-60:10-20:5-15, posłużyły jako matryca kompozytu napełnionego odpadowym proszkiem gumowym.

Sposób przygotowania kulek popiołu lotnego, mogących znaleźć zastosowanie do napełniania gumy i tworzyw sztucznych, według opisu patentowego CN101348578B, polega na przesianiu popiołu lotnego celem usunięcia z niego śrutu żelaznego i cząstek węgla, mieszanii z roztworem (30-47%) kwasu fluorowodorowego (20 ml/kg popiołu lotnego) w temperaturze 50-80°C przez 5-10 minut, utwardzaniu (minimum 2 dni), przy regulacji pH do 13-13,4, 4, regulowaniu pH do 7-8 za pomocą dwutlenku węgla i nanomodyfikacji na drodze hydrofobizacji powierzchni środkiem sprzęgającym w postaci tytanianu, glinianu lub silanu (0,3-0,6% wagowych).

Opis patentowy CN102775816B dotyczy modyfikacji żuźla odpadowego pozyskiwanego w procesie ekstrakcji aluminium, który w pierwszym etapie poddawany był ługowaniu, potem mieleniu do średnicy ziaren poniżej 300 mesh, a następnie modyfikacji za pomocą silanu, kwasu oktadekanowego lub organicznej aminy (korzystnie mono-etanolaminy, dietanolaminy, trietanolaminy, 3-propanolaminy, monoizopropanoloaminy, diisopropanolaminy, trójisopropanoloaminy, N,N-dimetylo etanolaminy lub N,N-dietyletanolaminy), dodawanych w ilości 0.5-3% wagowych, szybkim mieszaniu połączonym z mieleniem, wystawieniu na starzenie w powietrzu na okres minimum 4 godzin. Tak przygotowany popiół był stosowany jako drugorzędowy napełniacz, zastępujący częściowo sadzę w technicznych mieszankach kauczukowych.

W opisie patentowym CN106633251B zaprezentowano z kolei sposób wytwarzania gumy z kauczuku butylowego, napełnionej zmodyfikowanym popiołem lotnym. Modyfikacja popiołu za pomocą silanowego środka sprzęgającego i płynnego kauczuku butadienowego zakończonego grupami hydroksylowymi, polegała na mieszaniu ich ze sobą przez około 5 minut, dodaniu do zmodyfikowanego ultradrobego popiołu lotnego proszku gumowego regenerowanego olejem aromatycznym, mieszaniu i ostrożnym mieleniu przez kolejne 5 minut. Tak przygotowany popiół można wprowadzić w ilości 10-60 części wagowych do mieszanki na bazie kauczuku butylowego, uzyskując wulkanizaty do zastosowań technicznych.

W opisie zgłoszenia patentowego EP1988730218A przedstawiono sposoby waloryzacji popiołu lotnego, polegające na jego przesiewaniu i separacji na sucho lub na mokro.

W opisie zgłoszenia patentowego US6139960A proponuje się procedurę waloryzacji popiołu lotnego, polegającą na przepuszczaniu popiołu przez sortownik w celu uzyskania 35-95% wagowych frakcji grubej i 5-65% wagowych frakcji drobnej, aby następnie po przepuszczeniu frakcji drobnej przez separator magnetyczny uzyskać napełniacz. Po przepuszczeniu frakcji gruboziarnistej przez sito o oczkach 100 mesh otrzymuje się produkt pucolanowy. W celu poprawy adhezji napełniaczy do matrycy polimerowej stosuje się na etapie sporządzania mieszanki z ich udziałem dodatki

silanów, aluminianów, tytanianów cyrkonianów (korzystnie amino tytanianów lub winylo-aminometoksy silanu) lub stearynianu wapnia.

W opisie zgłoszenia patentowego EP 2831014A1 popiół lotny ze spalania węgla brunatnego jest gaszony lub mielony przed dodaniem go do mieszanki ceramicznej.

W opisie zgłoszenia patentowego CN1508174A ujawniono sposób obróbki popiołu lotnego w celu uzyskania substytutu sadzy, polegający na modyfikacji jego powierzchni przy użyciu silanowego środka sprzęgającego, po uprzednim rozdrobnieniu i odsianiu metodą odwierania.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN111909428A jest znany sposób modyfikacji popiołu lotnego pod kątem możliwości zastosowania jako zamiennika sadzy półaktywnej w mieszankach kauczukowych na bazie kauczuków syntetycznych. Wstępnie rozdrobniony popiół lotny (60-150 mesh) poddaje się mieleniu na mokro (woda dejonizowana, w temperaturze 100-120°C) w młynie kulowym razem z aktywatorem (kwasem stearynowym) przez 5-8 godzin, po wysuszeniu poddaje się silanizacji korzystnie za pomocą merkaptosilanu rozpuszczonego w etanolu w temperaturze 110-130°C przez 10-15 minut, a następnie wymieszany z węglanowym środkiem sprzęgającym w tej samej temperaturze przez kolejne 6-10 minut.

W publikacji w czasopiśmie *Journal of Cleaner Production* 2019, 206, 374-382 opisano obróbkę popiołu lotnego w młynie kulowym, w celu zmniejszenia wielkości cząstek, jednocześnie zmieniając topografię ich powierzchni. Tak przygotowany popiół wykorzystano do napełniania mieszanek kauczukowych jako drugorzędowy napełniacz oprócz sadzy i/lub krzemionki.

Z kolei w publikacji w czasopiśmie *Sustainability* 2020, 12, 5218 przedstawiono przegląd technologii rozdrabniania cząstek popiołu lotnego do rozmiarów mikrometrycznych, wykorzystujących do tego celu metody mechaniczne i pneumatyczne oraz zaprezentowano możliwość wykorzystania rozdrobnionego popiołu lotnego jako napełniacza elastomerowych otulin ognioodpornych kabli elektrycznych średniego napięcia na bazie kauczuków SBR i EPDM.

W publikacji w czasopiśmie *Journal of Environmental Polymer Degradation* 2017, 25, 1342-1347 opisano dwustopniową procedurę waloryzacji popiołu lotnego,

przeznaczonego na napełniacz kompozytów na bazie żywicy epoksydowej. Polega ona na odsianiu frakcji popiołu o korzystnym rozmiarze cząstek i poddaniu modyfikacji powierzchni jej cząstek za pomocą [3-(2-aminoetyloamino)propylo]trimetoksyilanu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu waloryzacji popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego, umożliwiającego zastosowanie go jako drugorzędowego napełniacza mieszanek kauczukowych, zastępującego do 50% sadzy stosowanej w tych mieszankach jako napełniacz pierwszorzędowy.

Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych, z wykorzystaniem procesu jego frakcjonowania na sicie oraz procesu jego silanizacji, **według wynalazku**, polega natym, że wydzieloną na sicie frakcję popiołu o wielkości ziaren z zakresu 63-250  $\mu\text{m}$ , korzystnie 63-125  $\mu\text{m}$  poddaje się, przed wprowadzeniem do mieszanki kauczukowej, modyfikacji roztworem silanu zawierającego grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub roztworem mieszaniny tych silanów, w toluenie, zawierającym 2 ml silanu/ 100 ml toluenu, zawierającym nadto dodatek kwasu trójfluorooctowego w ilości 0,2 ml/100 ml toluenu, stosując 100 ml roztworu silanu zawierającego kwas trójfluorooctowy/10 g popiołu, stale mieszając roztwór w temperaturze 105°C w czasie do 5 godzin.

Sposób **według wynalazku** polega także na tym, że wydzieloną na sicie frakcję popiołu o wielkości ziaren z zakresu 63-250  $\mu\text{m}$ , korzystnie 63-125  $\mu\text{m}$ , poddaje się modyfikacji podczas sporządzania mieszanki kauczukowej z jego udziałem, wprowadzając, wraz z kolejnymi porcjami tego popiołu i sadzy, w trakcie mieszania mieszanki kauczukowej, także porcjami silan zawierający grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub mieszaninę tych silanów, w łącznej ilości 15-30 części wagowych silanu/100 części wagowych popiołu, utrzymując temperaturę sporządzania mieszanki nie wyższą niż 110°C w czasie 5-10 minut i w końcu mieszając ją w temperaturze 130-140°C w czasie 5 minut.

Dobór silanów do funkcjonalizacji powierzchni cząstek krzemianowych zapobiega ich wtórnej aglomeracji w matrycy kauczukowej oraz zapewnia wzrost oddziaływań międzyfazowych na granicy kauczuk-napełniacz. Frakcjonowanie, oprócz chemicznej

aktywności powierzchniowej (potwierdzenie w badaniach tensjometrycznych popiołu), zapewnia dodatkowo wzrost powierzchni właściwej cząstek popiołu (potwierdzone wynikami analizy BET). Żadne z tych zjawisk nie ma miejsca w przypadku zastosowania konwencjonalnej obróbki popiołu na drodze mechanicznego mielenia. Korzystny wpływ frakcjonowania i następującej po nim silanizacji został potwierdzony badaniami morfologii (SEM, stopień dyspersji, zawartość kauczuku związanego) oraz badaniami właściwości mechanicznych (wytrzymałość mechaniczna podczas rozciągania, twardość i efekt Payne'a) mieszanek kauczukowych i ich wulkanizatów. Sposób według wynalazku pozwala na wyeliminowanie długotrwałego i energochłonnego etapu mielenia popiołu, który został zastąpiony szybszym i bardziej efektywnym z uwagi na podatność do modyfikacji i wielkość powierzchni właściwej cząstek, jak również bardziej proekologicznym (mniejsze zużycie energii), procesem frakcjonowania na sitach. Silanizacja za pomocą odpowiednio dobranego chemicznie do składu fazowego frakcji popiołu, pozwala na uzyskanie efektu wzmocnienia kauczuku zbliżonego do efektu uzyskiwanego za pomocą aktywnych napełniaczy typu sadzy czy krzemionki.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład.

Na sitach o odpowiednio dobranych wielkości oczek wydzielono frakcje popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, o wielkości ziaren: <63, 63-125, 125-250 i >0.250., po czym zbadano zawartość tlenków i węgla w ziarnach poszczególnych frakcji. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1.

Frakcja/rozmiar ziaren [ $\mu\text{m}$ ]	Popiół lotny 1		Popiół lotny 2	
	Tlenki [% wagowe]	Węgiel [% wagowe]	Tlenki [% wagowe]	Węgiel [% wagowe]
<63	82,7	17,3	85,6	14,4
63-125	74,7	25,3	72,7	27,3
125-250	58,8	41,2	62,9	37,1
>0.250	46,9	53,1	49,1	50,9

Przedstawione wyniki wskazują na zwiększoną zawartość faz tlenkowych, przeważnie krzemoorganicznych, podatnych na modyfikację organosilanami, w drobnoziarnistych frakcjach popiołu lotnego, których rozmiar nie wpływa jeszcze negatywnie na efekt wzmacniający w wulkanizatach kauczukowych, będący efektem gorszej dyspersji cząstek napełniacza w matrycy kauczukowej.

Następnie przeprowadzono silanizację frakcji popiołu o wielkości ziaren 63-125  $\mu\text{m}$ , przy użyciu roztworów różnych funkcyjnych silanów: winylo(trimetoksy)silanu, winylo[tri(2-metoksy-etoksy)]silanu, 3-glicydoksy(propylotrimetoksy)silanu, 3-merkapt(propylotrimetoksy)silanu oraz bis(trietoksysililopropylo)polisulfidu, w toluenie, zawierających 2 ml silanu/ 100 ml toluenu, zawierających nadto dodatek kwasu trójfluorooctowego w ilości 0,2 ml/100 ml toluenu, stosując 100 ml roztworu silanu zawierającego kwas trójfluorooctowy/10 g popiołu, stale mieszając roztwór w temperaturze 105°C w czasie do 5 godzin.

Podatność frakcji popiołu lotnego o wielkości ziaren 63-125  $\mu\text{m}$  na silanizację różnego rodzaju silanami, oznaczoną termogravimetrycznie jako ubytek masy próbki popiołu po silanizacji w wyniku ogrzania go do temperatury 550°C, przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2.

Silan	Ubytek masy [% wagowe]
Frakcja niesilanizowana	3,78
Winylo(trimetoksy)silan	5,16
Winylo[tri(2-metoksy-etoksy)]silan	5,84
3-glicydoksy(propylotrimetoksy)silan	3,89
3-merkapt(propylotrimetoksy)silan	6,26
Bis(trietoksysililopropylo)polisulfid	8,04

Następnie sporządzono mieszanki kauczukowe typowych kauczuków dienowych ogólnego zastosowania tj. kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) i etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM), zawierające przygotowane wcześniej frakcje popiołu o wielkości ziaren 63-125  $\mu\text{m}$ , niesylanizowany oraz sylanizowany różnymi funkcyjnymi silanami. Popiołami zastąpiono 20% wagowych

sadzy stanowiącej aktywny napełniacz mieszanek. W tablicy 3 przedstawiono skład mieszanki kauczukowej kauczuku SBR.

Tablica 3.

<b>Składniki</b>	<b>Zawartość [części wagowe]</b>
SBR, Ker 1500	100
stearyna techniczna	3
ZnO	5
sadza, N 220	30
popiół lotny - frakcja 63-125 $\mu\text{m}$ niemodyfikowany	20
Winylo(trimetoksy)silan	3,1
Winylo[tri(2-metoksy-etoksy)]silan	5,9
3-glicydoksy(propylotrimetoksy)silan	5
3-merkapto(propylotrimetoksy)silan	4,1
Bis(trietoksylopropylo)polisulfid	5,7
siarka, S <sub>8</sub>	2
N-cykloheksylo-2-benzotiazolilo sulfenamid, CBS	1
Disiarczek tetrametylotiuramu, TMTD	1

W tablicy 4 zilustrowano wpływ frakcji popiołu o różnych rozmiarach ziaren, poddanego działaniu różnych silanów, zastępującego 20% wagowych sadzy stosowanej jako napełniacz mieszanek kauczukowych kauczuku SBR, na ich mikrodyspersję w mieszanke kauczukowej (efekt Payne'a - spadek modułu sprężystości mieszanki kauczukowej przy jej deformacji od 0 do 100 % odkształcenia względnego  $\Delta G$ ).

W tablicy 5 przedstawiono wpływ frakcji popiołu o różnych rozmiarach ziaren, poddanego działaniu różnych silanów, zastępującego 20% wagowych sadzy stosowanej

jako napełniacz mieszanek kauczukowych kauczuku SBR, na parametry wulkanizacji tych mieszanek (optymalny czas wulkanizacji –  $t_{90}$ , czas podwulkanizacji –  $t_{02}$ , i przyrost momentu wulkametrycznego -  $\Delta M$ , oznaczone wg PN-ISO 6502:2007).

W tablicy 6 zestawiono wyniki badań wytrzymałości wulkanizatów otrzymanych z mieszanek kauczukowych SBR zawierających popiół o różnych rozmiarach ziaren, poddany działaniu różnych silanów, zastępujący 20% wagowych sadzy stosowanej jako napełniacz tych mieszanek, tj. wytrzymałości na rozciąganie – TS, wielkości odkształcenia przy zerwaniu -  $E_b$  (wg PN-ISO 37:1998), twardości - H (wg PN-EN 2430:1999) oraz ścieralności (wg PN-ISO 4649:2007, met. A).

Tablica 4.

Silan \ Frakcja	$\Delta G$ [kPa]		
	<63 $\mu\text{m}$	63-125 $\mu\text{m}$	125-250 $\mu\text{m}$
Frakcja niesilanizowana	197,1	209,8	40,5
Winylotrimetoksysilan	158,7	172,5	197,2
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan	170,3	150,6	174,2
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan	148,4	161,2	172,2
3-merkaptopropylotrimetoksysilan	204,8	188,8	222,5
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid	160,8	169,9	163,2

Tablica 5.

Silan \ Frakcja	$t_{90}$ [min]		
	<63 $\mu\text{m}$	63-125 $\mu\text{m}$	125-250 $\mu\text{m}$
Frakcja niesilanizowana	10,2	11,4	10,6
Winylotrimetoksysilan	10,3	10,3	15,8
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan	10,6	10,6	7,9
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan	12,0	13,3	13,5
3-merkaptopropylotrimetoksysilan	21,4	21,1	20,8
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid	33,7	36,9	35,4
	$t_{02}$ [min]		

Silan	Frakcja	<63 $\mu\text{m}$	63-125 $\mu\text{m}$	125-250 $\mu\text{m}$
	Frakcja niesilanizowana		2,5	2,6
Winylotrimetoksysilan		1,5	1,3	1,5
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		1,8	1,6	1,0
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		2,7	1,9	2,8
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		1,4	1,6	1,6
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		1,8	2,0	2,3
$\Delta M$ [dNm]				
Silan	Frakcja	<63 $\mu\text{m}$	63-125 $\mu\text{m}$	125-250 $\mu\text{m}$
	Frakcja niesilanizowana	20,3	22,1	22,7
Winylotrimetoksysilan		14,8	14,9	13,1
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		15,4	15,9	16,1
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		26,0	25,2	27,2
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		21,5	22,3	22,0
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		25,2	27,9	27,1

Tablica 6.

Silan	Frakcja	TS [MPa]		
		<63 $\mu\text{m}$	63-125 $\mu\text{m}$	125-250 $\mu\text{m}$
Frakcja niesilanizowana		9,1	10,3	8,8
Winylotrimetoksysilan		17,0	12,0	12,0
Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan		15,4	12,7	16,1
3-glicydoksypropylotrimetoksysilan		12,0	7,9	9,2
3-merkaptopropylotrimetoksysilan		7,5	6,7	4,5
Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid		9,5	4,3	2,0
$E_b$ [%]				

<b>Frakcja</b>		<b>H [°ShA]</b>		
		<b>&lt;63 μm</b>	<b>63-125 μm</b>	<b>125-250 μm</b>
<b>Silan</b>				
	Frakcja niesilanizowana	290	330	240
	Winylotrimetoksysilan	500	245	265
	Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan	446	316	318
	3-glicydoksypropylotrimetoksysilan	220	175	190
	3-merkaptopropylotrimetoksysilan	146	149	116
	Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid	169	77	39
<b>Frakcja</b>		<b>Ścieralność [mm<sup>3</sup>]</b>		
		<b>&lt;63 μm</b>	<b>63-125 μm</b>	<b>125-250 μm</b>
<b>Silan</b>				
	Frakcja niesilanizowana	68	66	66
	Winylotrimetoksysilan	63	63	63
	Winylotri(2-metoksy-etoksy)silan	61	62	62
	3-glicydoksypropylotrimetoksysilan	74	73	74
	3-merkaptopropylotrimetoksysilan	68	67	67
	Bis(trietoksysilylopropylo)polisulfid	74	74	73

W tablicy 7 przedstawiono składy (w częściach wagowych) mieszanek kauczukowych na bazie kauczuków dienowych: SBR, NBR i EPDM, napełnionych sadzą oraz niesilanizowanym (FA) lub silanizowanym (MOD) frakcjonowanym popiołem lotnym ze

spalania węgla brunatnego, sporządzonych za pomocą mieszarki wewnętrznej (miksera), natomiast w tablicy 8 parametry wulkanizacji tych mieszanek i właściwości mechaniczne otrzymanych wulkanizatów w zestawieniu z właściwościami mieszanek i wulkanizatów napełnionych całkowicie sadzą (REF).

Tablica 7.

	NBR REF	NBR FA	NBR MOD	EPDM REF	EPDM FA	EPDM MOD	SBR REF	SBR FA	SBR MOD
Kauczuk NBR, 2645	100	100	100	-	-	-	-	-	-
Kauczuk EPDM, Keltan 4450S	-	-	-	100	100	100	-	-	-
Kauczuk SBR, Ker 1500	-	-	-	-	-	-	100	100	100
Tlenek cynku	5								
Stearyna	3								
Sadza N-220	50	30	30	50	30	30	50	30	30
Popiół lotny nie frakcjonowany	-	20	-	-	20	-	-	-	20
Popiół lotny, frak- cja 63-125 µm	-	-	20	-	-	20	-	-	20
Winylo[tri(2-me- toksy-etoksy)]silan	-	-	5,9	-	-	5,9	-	-	5,9
Siarka	2								
CBS	1								
TMTD	1								

Tablica 8.

Material Właściwości	NBR REF	NBR FA	NBR MOD	EPDM REF	EPDM FA	EPDM MOD	SBR REF	SBR FA	SBR MOD
Parametry wulkametryczne mieszanek kauczukowych									
t <sub>90</sub> [min]	7,7	8,0	7,9	38,7	32,3	28,3	7,6	10,6	10,4
t <sub>02</sub> [min]	1,9	2,6	2,1	1,2	1,2	1,1	1,3	2,1	1,6
M <sub>min</sub> [dNm]	1,8	1,5	1,2	3,3	2,5	2	2,3	2,6	2,7
M <sub>max</sub> [dNm]	31,1	27,2	27,3	37,4	32	24,1	22,9	15,8	20,6
ΔM [dNm]	29,3	25,7	26,1	34,1	29,5	22,1	20,6	13,2	17,9
Właściwości mechaniczne wulkanizatów									
TS [MPa]	16	9	8,7	9,8	4,7	9,0	16,1	13,7	14,1
Eb [%]	270	290	290	150	160	420	370	330	346
rozdzierność, TES [N/mm]	2.1	2	3,1	2,1	3	3,1	-	-	-
H [°ShA]	75	70	70	75	71	66	71	65	67
ścieralność [mm <sup>3</sup> ]	119	162	155	99	161	160	103	161	150

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastąpienia nawet do 40% wagowych napełniacza aktywnego (sadzy) w mieszankach kauczukowych frakcją popiołu lotnego, zmodyfikowaną powierzchniowo na drodze silanizacji, bez pogorszenia właściwości przerobowych mieszanek, parametrów ich wulkanizacji i właściwości mechanicznych wulkanizatów. Szczególnie korzystne efekty odnotowano w przypadku mieszanek i wulkanizatów na bazie kauczuków SBR i EPDM.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych, z wykorzystaniem procesu jego frakcjonowania na sicie oraz procesu jego silanizacji, **znamienny tym**, że wydzieloną na sicie frakcją popiołu o wielkości ziaren z zakresu 63-250  $\mu\text{m}$ , korzystnie 63-125  $\mu\text{m}$  poddaje się, przed wprowadzeniem do mieszanki kauczukowej, modyfikacji roztworem silanu zawierającego grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub roztworem mieszaniny tych silanów, w toluenie, zawierającym 2 ml silanu/ 100 ml toluenu, zawierającym nadto dodatek kwasu trójfluorooctowego w ilości 0,2 ml/100 ml toluenu, stosując 100 ml roztworu silanu zawierającego kwas trójfluorooctowy/10 g popiołu, stale mieszając roztwór w temperaturze 105°C w czasie do 5 godzin.

2. Sposób waloryzacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeznaczonego do zastosowania jako drugorzędowy napełniacz mieszanek kauczukowych, z wykorzystaniem procesu jego frakcjonowania na sicie oraz procesu jego silanizacji, **znamienny tym**, że wydzieloną na sicie frakcją popiołu o wielkości ziaren z zakresu 63-250  $\mu\text{m}$ , korzystnie 63-125  $\mu\text{m}$ , poddaje się modyfikacji podczas sporządzania mieszanki kauczukowej z jego udziałem, wprowadzając, wraz z kolejnymi porcjami tego popiołu i sadzy, w trakcie mieszania mieszanki kauczukowej, także porcjami silan zawierający grupy funkcyjne winylowe, metoksyłowe, etoksyłowe, merkaptanowe lub polisulfidowe lub mieszaninę tych silanów, w łącznej ilości 15-30 części wagowych silanu/100 części wagowych popiołu, utrzymując temperaturę sporządzania mieszanki nie wyższą niż 110°C w czasie 5-10 minut i w końcu mieszając ją w temperaturze 130-140°C w czasie 5 minut.



## SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.441105

Klasyfikacja zgłoszenia: C08K 9/06, C08K 3/20, C08K 3/04, C09C 3/12, C08L 9/02, C08L 9/06, C08L 23/16		
Podklasy, w których prowadzono poszukiwania: C08K, C09C, C08L		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Espacenet, PatentScope, Springer		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	PL213093 B1 (Evonik Degussa GmbH, DE) 2013-01-31	1-2
A	CN106496698 A (ZHEJIANG TIANDA ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD.) 2017-03-15	1-2
A	CN108410181 A (SHANDONG DONGRUI HIGH-NEW TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 2018-08-17	1-2
A	Jolanta Sroka, Andrzej Rybak, Robert Sekula, Paulina Filipczak, Marcin Kozanecki, Maciej Sitarz, „Two-Step Procedure of Fly Ash Modification as an Alternative Method for Creation of Functional Composite”, Journal of Polymers and the Environment volume 25, pages 1342–1347 (2017)	1-2
<input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,  E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,  L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,  O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,  P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,  T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,  X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,  Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,  &amp; – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonała:

Elżbieta Krupska  
Ekspert

Data:

09.01.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/  
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 2022-05-06