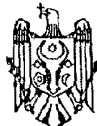




MD 1369 C2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1369⁽¹³⁾ C2
(51) Int. Cl.⁷: B 29 B 17/00, 17/02

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 95-0371
(22) Data depozit: 1995.06.26
(31) Nr.: PI 9401654
(32) Data: 1994.06.25
(33) Țara: MY
(41) Data publicării cererii:
1996.02.29, BOPI nr. 2/96

(44) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului cu
examinarea in fond:
1999.12.31, BOPI nr. 12/99

(71) Solicitant: STI-K POLYMERS Sdn Bhd, MY
(72) Inventatori: SEKHAR, Balachandra, MY; KORMER, Vitaly, RU; SOTNIKOVA, Evelina, RU;
MIRONIYUK, Vladimir, RU; TRUNOVA, Liudmila, RU; NIKITINA, Natalya, RU
(73) Titular: STI-K POLYMERS Sdn Bhd, MY
(74) Mandatar: Babak Alexandr, MD

(54) Procedeu și compoziție pentru regenerarea materialelor elastomerice,
procedeu de fabricare a articolelor din aceste materiale
(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la regenerarea articolelor
uzate din materiale elastomerice vulcanizate cu
sulf, cum ar fi anvelopele automobilelor, articolele
din cauciuc, îmbrăcămintea rutieră, confecționate
din cauciuc natural sau sintetic, sau din
amestecurile lor, vulcanizate prin metode obișnuite
cu sulf, în așa fel încât materialele elastomerice
regenerate pot fi utilizate repetat.

5
10
15
Esența invenției constă în deschiderea și
scindarea la temperaturi sub 70°C a legăturilor
rețelei vulcanizate a cauciucului uzat, utilizând o
compoziție de scindare a legăturilor cauciucului,
formată din unul sau câțiva acceleratori de
scindare, activatori, glicol și, eventual, sulf. Ca
rezultat se obține un material elastomeric folosit
pentru revulcanizarea ulterioară. În calitate de

2
acceleratori sunt propuși tiocarbamați sau
dialchiltiofosfați de zinc, 2-mercaptobenzotiazoli,
tiurami, guanidine, sulfenamide, iar în calitate de
activatori - oxid de zinc și/sau acid stearic.

5
10
15
Alte obiecte ale invenției prezintă o compoziție
de scindare a legăturilor cauciucului bazată pe
ingredientele sus-menționate și un procedeu de
confecționare a articolelor din elastomer regenerat,
care include tratarea la rece, fasonarea și/sau vul-
canizarea. Articolele obținute posedă proprietăți
fizice și dinamice îmbunătățite.

Rezultatul constă în scindarea legăturilor
rețelei de vulcanizare la temperaturi sub 70°C sub
acțiunea combinată a acceleratoarelor și activatorilor
chimici.

Revendicări: 18

MD 1369 C2

MD 1369 C2

3

Descriere:

Invenția se referă la regenerarea articolelor uzate din materiale elastomerice vulcanizate cu sulf, cum ar fi anvelopele automobilelor, articolele din cauciuc, îmbrăcămintea rutieră, confecționate din cauciuc natural sau sintetic, sau din amestecurile lor, vulcanizate prin metode obișnuite cu sulf, în așa fel încât materialele elastomerice regenerare pot fi utilizate repetat.

Utilizarea repetată a cauciucului obținut din articole uzate de cauciuc este răspândită în industrie, utilizandu-se anual cca 200000 tone de acest cauciuc regenerat.

Este cunoscut un procedeu obișnuit de regenerare a cauciucului care se produce la temperaturi înalte și în prezența catalizatorilor devulcanizării materialelor elastomerice supuse regenerării [1]. Procedul solicită un consum mare de energie și conduce la înrăutățirea esențială a proprietăților materialului elastomeric după regenerarea lui. Astfel, de exemplu, utilizarea unui asemenea cauciuc regenerat este limitată de proprietățile fizice nesatisfăcătoare ale lui. Cauciucul regenerat obișnuit are o rezistență la rupere de 5-6 mPa, în timp ce cauciucul natural cu aceleași componente posedă o rezistență ce depășește 20 mPa. Procedul obișnuit mai solicită un volum mare de muncă, este complicat și prezintă dificultăți în dirijarea calității și obținerea parametrilor standard. Procedul obișnuit de regenerare constă în obținerea granulelor de cauciuc vulcanizat, la care se adaugă un catalizator și menținerea acestui amestec în devulcanizator pentru mai mult de 4-6 h la o temperatură de peste 170°C. Materialul obținut se supune apoi plastificării până la transformarea lui în foaie. Asemenea articole din cauciuc sunt utilizate ulterior în proporții nu prea mari în calitate de adaosuri sau solvenți la prelucrarea componentelor proaspete ale cauciucului. Prezența în amestec a cauciucului regenerat are un impact negativ asupra proprietăților fizice și dinamice ale vulcanizării finale.

Anvelopele uzate și alte articole din cauciuc au început să prezinte un pericol global pentru mediul ambiant. Există o necesitate stringentă de creare a unui procedeu de revulcanizare satisfăcător, care ar putea soluționa problema tot mai acută a protecției mediului ambiant. Munți de pneuri uzate, care s-au acumulat până în prezent pe întreg globul pământesc, prezintă un mare pericol de incendii. Au fost propuse numeroase soluții și s-au întreprins multiple încercări de a diminua impactul lor asupra mediului. S-ar putea de evidențiat utilizarea granulelor din anvelopele de cauciuc în calitate de îmbrăcămintă rutieră, arderea acestor granule în scopul obținerii energiei termice și electrice etc.

Este cunoscut de asemenea un procedeu de regenerare a elastomerilor care adițional la catalizatorul de devulcanizare mai include și activatori de regenerare [2].

Se mai cunoaște un procedeu care implică utilizarea hexametilentetraminei și resorcinei [3]. Acest procedeu este denumit în continuare "procedeu cehoslovac". Însă imposibilitatea controlului asupra procesului și dirijării lui, conduce la devieri și la degradarea cauciucului regenerat final. Deși în literatura de specialitate mecanismul acestei reacții nu este descris detaliat, se poate presupune că în acest mecanism este implicată o oarecare formă de reacție însoțită de transportul protonilor.

Astfel, nici unul din procedeele sau soluțiile cunoscute nu permite obținerea unui progres real în soluționarea acestei probleme globale nefaste.

În legătură cu aceasta există necesitatea elaborării unui procedeu eficient și econom de reciclare a articolelor uzate de cauciuc, procedeu care ar permite deschiderea sau scindarea legăturilor transversale ale structurii rețelei vulcanizate în granule de cauciuc uzat fără a admite degradarea bazei polimerice. De reușita asigurării menținerii în cauciucul regenerat, în mare măsură, a caracteristicilor mecanice și dinamice ale cauciucurilor naturale și sintetice inițiale, depinde amploarea domeniului de utilizare a unui asemenea cauciuc regenerat în procesul ulterior de producție a cauciucului.

Autorul a reușit să elaboreze un procedeu, în care se realizează, în special, transformarea articolelor uzate din cauciuc, de preferință în formă de granule, într-un material elastomeric cu proprietăți similare proprietăților elastomerilor proaspeți cu o componentă similară. Acest procedeu este simplu, nu solicită cheltuieli mari de muncă și nici consum mare de energie.

S-a realizat o investigație repetată a "procedurii cehoslovac", în baza căruia a fost elaborat un sistem completamente nou de realizare a reacției cu transport de protoni, care poate fi considerat drept principal. În acest procedeu, însă, este exclusă utilizarea hexaminei, substanței chimice nocive în lucru. Autorii au substituit-o cu substanțe chimice utilizate deja în procedul obișnuit de producere a cauciucului.

MD 1369 C2

4

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în asigurarea unor procedee și compoziții pentru regenerarea materialelor elastomerice și unor procedee de fabricare a articolelor din aceste materiale.

5 Procedeu de regenerare a materialului elastomeric din material elastomeric vulcanizat cu sulf, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că materialul menționat este prelucrat cu unul sau câțiva acceleratori de scindare a cauciucului și cu ajutorul unui sau a câtorva activatori capabili să inițieze schimbul de protoni la temperaturi sub 70°C și prin mijlocirea lor să deschidă sau să scindeze rețeaua vulcanizată a materialului elastomeric vulcanizat cu sulf în scopul obținerii unui material elastomeric regenerat vulcanizabil cu sulf.

10 Acceleratorii de scindare a cauciucului sunt selectați din orice clasă sau mai multe clase de acceleratori, cum ar fi sărurile de zinc ale tiocarbamaților, de exemplu dimetilditiocarbamat de zinc, dietilditiocarbamat de zinc, dipropilditiocarbamat de zinc, dibutilditiocarbamat de zinc și dibenzilditiocarbamat de zinc; 2-mercaptobenzotiazol sau derivații lui, cum ar fi 2-mercaptobenzotiazolat de zinc sau disulfura de benzotiazil; sulfenamidele, cum ar fi N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida sau N-terț-butil-benzotiazol sulfenamida; tiuramele, cum ar fi tetraetiltiuram, disulfura de tetraetiltiuram, disulfura de tetrabenziltiuram; acceleratorii vulcanizării pe bază de azot, cum ar fi guanidinele, N,N-difenilguanidina, di-orto-tolilguanidina și 4,4-ditiomorfolina; dialchil ditiofosfații de zinc, de exemplu, dibutil ditiofosfat de zinc. De obicei acceleratorul de scindare a cauciucului conține amestec de sare de zinc a tiocarbamatului, de exemplu dimetilditiocarbamat de zinc, dietilditiocarbamat de zinc, dipropilditiocarbamat de zinc, dibutilditiocarbamat de zinc și dibenzilditiocarbamat de zinc și 2-mercaptobenzotiazol sau derivații lui, cum ar fi 2-mercaptobenzotiazol de zinc sau disulfura de benzotiazil și cei doi acceleratori indicați se află în raportul molecular, respectiv, de la 1:1 până la 1:2.

25 Asocierea 2-mercaptobenzotiazolului sau derivaților lui sau a altor acceleratori ai vulcanizării în raportul molecular menționat inițiază schimbul de protoni în mod controlabil la temperaturi sub 50°C.

În calitate de activator în procedeul, conform prezentei invenții, se utilizează acidul stearic și/sau oxidul de zinc, procedeul realizându-se în prezența sulfului.

30 De obicei amestecul-mamă conține un amestec de acceleratori și de activatori și materiale elastomerice uzate, raportul sumei acceleratoarelor și activatoarelor față de materialele elastomerice aflându-se în intervalul de la 40:60 până la 90:10.

Amestecul de acceleratori și de activatori fuzionat cu materialul elastomeric menționat în raport de 6 părți de amestec la 100 părți de materiale elastomerice scindează în mod eficient rețeaua vulcanizată și face ca elastomerul regenerat vulcanizat cu sulf să fie gata pentru modelare în forme și vulcanizare.

35 În procedeul, conform invenției, în calitate de material elastomeric vulcanizat cu sulf se utilizează material uzat, materialul elastomeric fiind un derivat al cauciucului natural, cauciucului sintetic sau al amestecului lor, iar însuși materialul elastomeric vulcanizat cu sulf are formă de granule.

40 Prezenta invenție mai prevede un procedeu de fabricare a articolelor din material elastomeric regenerat, obținut conform procedeului examinat mai sus, în care materialul elastomeric regenerat este prelucrat pentru formarea articolului elastomeric prin tratare la rece, fasonare și/sau vulcanizare, iar articolul indicat poate să reprezinte, de exemplu, anvelope de automobil, covorașe pentru salonul automobilului, urzeală de covor, articole sau straturi electroizolante, bandaje industriale, conducte și protectoare de anvelopă.

45 Prezenta invenție mai asigură o compoziție de scindare care este capabilă să deschidă sau să scindeze rețeaua vulcanizată a materialului elastomeric vulcanizat cu sulf și care conține un activator ce reprezintă acid stearic și/sau oxid de zinc, unul sau câțiva din acceleratorii următori: săruri de zinc ale tiocarbamaților, de exemplu, dimetilditiocarbamat de zinc, dietilditiocarbamat de zinc, dipropilditiocarbamat de zinc, dibutilditiocarbamat de zinc și dibenzilditiocarbamat de zinc; 2-mercaptobenzotiazol sau derivații lui, cum ar fi 2-mercaptobenzotiazolat de zinc sau disulfura de benzotiazil; sulfenamidele, cum ar fi N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida sau N-terț-butil-benzotiazol sulfenamida; tiuramele, cum ar fi tetraetiltiuram, disulfura de tetraetiltiuram sau disulfura de tetrabenziltiuram; acceleratorii de scindare pe bază de azot, cum ar fi guanidinele, N,N-difenilguanidina, di-orto-tolilguanidina și 4,4-ditiomorfolina; dialchil ditiofosfații de zinc, de exemplu, dibutilditiofosfat de zinc.

55 Această compoziție conține un compus din fiecare din următoarele două tipuri de acceleratori: sărurile de zinc ale tiocarbamaților, cum ar fi dimetilditiocarbamat de zinc, dietilditiocarbamat de

MD 1369 C2

5

zinc, dipropilditiocarbamat de zinc, dibutilditiocarbamat de zinc și dibenzilditiocarbamat de zinc; 2-mercaptobenzotiazol sau derivații lui, cum ar fi 2-mercaptobenzotiazolat de zinc sau disulfura de benzotiazil, acestea fiind luați în raportul molecular respectiv de la 1:1 până la 1:12 și suplimentar mai conține sulf.

5 Astfel compoziția, conform prezentei invenții, reprezintă un amestec de ingrediente ale compoziției de scindare cu granule de material elastomeric uzat vulcanizat cu sulf în formă de amestec-mamă cu raportul compoziției de scindare față de materialul elastomeric de la 40:60 până la 90:10.

Rezultatul constă în scindarea legăturilor rețelei de vulcanizare la temperaturi sub 70°C sub acțiunea combinată a acceleratorilor și activatorilor chimici.

10 În continuare sunt prezentate unele variante de realizare a prezentei invenții cu referiri la exemplele, tabelele care urmează și la proprietățile compuşilor chimici obținuți, care demonstrează posibilitatea aplicării în practică a prezentei invenții.

Exemplul 1. Materialele următoare sunt amestecate în proporțiile date:

15	1.	2-Mercaptobenzotiazol	20,0
	2.	Dimetilditiocarbamat de zinc	6,0
	3.	Acid stearic	2,0
	4.	Oxid de zinc	2,0
	5.	Sulf	1,5
	6.	Dietilenglicol	12,0.

20 Prafurile se amestecă minuțios cu agitare energetică, apoi se adaugă dietilenglicol pentru a transforma compoziția de scindare a legăturilor într-o pastă omogenă.

500 g de granule din anvelope de cauciuc se triturează timp de 3 min într-un dezintegrator (moară) cu două rulouri, apoi se adaugă 15 g de amestec de scindare a legăturilor. După dezintegrarea ulterioară, timp de 2 min se mai adăunează 15 g de amestec de scindare a legăturilor. În 2 min finale dezintegrarea se realizează în joc minim. La sfârșitul acestei perioade este posibilă descărcarea compusului chimic în formă de tablă, care este gata pentru vulcanizare la temperatura de 150°C timp de 15-20 min. Proprietățile vulcanizatorilor cu utilizarea granulelor din anvelope de cauciuc din Malaysia și Europa sunt prezentate în tabelul ce urmează.

Tabelul 1

30 Caracteristica agenților de vulcanizare (vulcanizatorilor) din granule de anvelope de cauciuc din 100% cauciuc natural

Țara de origine	Malaysia		Europa	
Caracteristicile	1	2	3	4
Dimensiuni, mm	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	>1,0
Conținutul amestecului de scindare a legăturilor, părți la 100 părți de granule	6	6	6	6
Vulcanizare, °C	143	143	143	143
Viscozitate conform Mooney, M ¹⁰⁰	68	68	75	120
Tensiune la 100% alungire	3	3	3,5	5,5
Rezistență la rupere, mPa	12,1	12,7	14,5	16
Alungirea relativă la rupere, %	350	350	375	400
Alungirea restantă, %	15	15	15	12
Concentrația relativă a lanțurilor, V _{rel} ×10 ⁴ , mol/cm ³ *	1,1	1,2	1,2	1,3
Componentul elasticității sporite a fluaajului, A×10 ³ , mPa, σ ₀ =0,8 mPa**	0,5	0,5	0,4	0,4

*V_{rel} s-a calculat din ecuația lui Mooney-Rivlin:

$$V_{rel} = E/RT(\lambda - 1/\lambda^2)$$

in care

35 E este deformația;

λ - gradul de alungire;

R - constanta gazului și

T - temperatura.

**Fluaajul s-a calculat în modul ce urmează:

40
$$D(\sigma, T) = D_0(\sigma, T) + A(\sigma, T) \log \tau + \tau / \eta(\sigma, T)$$

in care

D este deformația (%), D₀ - deformația inițială la τ=1 min (%);

MD 1369 C2

6

A – constanta vitezei fluajului la deformarea de mare elasticitate (1/mPa)

η - viscozitatea (Pa.s).

- Exemplul 2. Amestecul de scindare a legăturilor, descris în exemplul 1, în acest caz se introduce în granulele din anvelope uzate de cauciuc și granule din mănuși uzate de cauciuc în proporție: amestecul menționat: granule vulcanizate - 6:100. Procesul de amestecare și introducerea amestecului de scindare a legăturilor se realizează în mod similar celui descris în exemplul 1, însă în dezintegrator nu se depășește temperatura de 70°C. Dezintegrarea completă se înregistrează în mai puțin de 10 min. În tabelul 2 sunt prezentate proprietățile materialului obținut din granulele din anvelope și mănuși de cauciuc. Pentru comparație, în tabelul 2 sunt prezentate și proprietățile generale ale cauciucului proaspăt cu materiale de umplutură (cu amestec de anvelope) și fără materiale de umplutură (amestec curat de cauciuc).

Tabelul 2

- Proprietățile deșeurilor de protectoare uzate ale anvelopelor și deșeurilor de mănuși, comparativ cu compoziții chimice pe bază de cauciuc proaspăt

Tipul materialului	Deșeuri de anvelope	Deșeuri de mănuși	Cauciuc proaspăt (cu material de umplutură pentru anvelope)	Cauciuc proaspăt (fără material de umplutură)
Rezistență la rupere, mPa	13	14,5	18-21	21-23
Alungirea, %	300	900	350-500	700-800
Alungirea restantă, %	10	15	-	-
Concentrația relativă a lanțurilor, $V_{rel} \times 10^3$, mol/cm ³	1,4	0,6	-	-

- Exemplul 3. Amestecul de scindare a legăturilor din exemplul 1 se adaugă la cauciucul proaspăt, la granulele din anvelope și mănuși de cauciuc pentru obținerea amestecului-mamă cu un conținut de 90% și 50% de amestec de scindare a legăturilor. Amestecurile-mamă, obținute astfel, se introduc apoi separat în granulele de anvelope de cauciuc și în granulele din mănuși prin procedeul descris în exemplul 1, cu deosebirea că în amestecul-mamă de 90% s-au utilizat 6,6 părți de amestec-mamă la 100 părți de granule vulcanizate, iar în amestecul de 50% - 12 părți la 100 părți de granule.

- Proprietățile care s-au înregistrat sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

- Proprietățile înregistrate la utilizarea amestecurilor-mamă cu compus de scindare a legăturilor

Tipul de amestec-mamă	Cauciuc proaspăt/amestec de scindare 10:90		Cauciuc proaspăt/amestec de scindare 50:50		Mănuși/amestec de scindare 10:90		Mănuși/amestec de scindare 50:50	
Deșeuri vulcanizate	Protectoare de anvelope	Mănuși	Protectoare de anvelope	Mănuși	Protectoare de anvelope	Mănuși	Protectoare de anvelope	Mănuși
Rezistența la rupere, mPa	11,5	17	11	10	10	13,5	12	10,5
Alungirea, %	250	860	250	610	250	780	320	600
Alungirea restantă, %	5	10	6	15	10	10	6	15
Concentrația relativă a lanțurilor, $V_{rel} \times 10^4$, mol/cm ³	1,3	0,7	1,3	0,6	1,2	0,6	1,3	0,6

- Exemplele prezentate ilustrează diversitatea posibilităților și eficiența procedurii, conform prezentei invenții, în ceea ce privește asigurarea regenerării compozițiilor chimice ai cauciucului din vulcanizatele cauciucului natural uzat, vulcanizatele cauciucului sintetic și din asocierile de vulcanizate din cauciuc natural și sintetic.

- Amestecurile de cauciuc regenerat obținute posedă caracteristici fizice și chimice satisfăcătoare. Asemenea amestecuri se pot utiliza direct pentru producerea articolelor modelate în forme sau se pot adăuga în amestecuri proaspete. La articolele, care se pot confecționa prin vulcanizarea elastomerilor regenerați prin metode tradiționale de modelare și vulcanizare, se referă anvelopele pentru

MD 1369 C2

7

automobile, covorașele pentru saloanele automobilelor, urzeala pentru covoare, articolele electroizolante stratificate, bandajele industriale, conductele de cauciuc și protectoarele.

5 Procesul de umplere a cauciucului poate fi perfecționat, substituind cauciucul natural cu cauciuc butadien-stirol. Grație unui control riguros asupra procesului de introducere a amestecului de scindare a legăturilor, procesului de triturare, temperaturii în cadrul plastificării, pot fi suplimentar amplificați parametrii fizici și dinamici ai compusului chimic regenerat final.

Exemplele prezentate în continuare ilustrează unele cazuri în care 2-mercaptobenzotiazolul este substituit cu alți acceleratori ai vulcanizării.

10 *Exemplul 4.* Materialele următoare s-au amestecat în proporțiile indicate:

Disulfură de benzotiazil	27,8
Dietilditiocarbamat de zinc	7,6
Acid stearic	5,1
Oxid de zinc	2,5.

15 Apoi 10 părți de amestec de scindare a legăturilor se adaugă la 100 părți de granule din anvelopă și la 12,5 părți de cauciuc natural brut, conform procedurii din exemplul 1. Proprietățile fizice ale amestecului obținut sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Proprietățile amestecului cu disulfură de benzotiazil cauciucul natural

Rezistența la rupere	10,0
Alungirea relativă la rupere	336
Modulul de elasticitate la alungirea de 300%, mPa	5,6

20 *Exemplul 5.* Materialele următoare s-au amestecat în proporțiile indicate:

N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamidă	27,8
Dietilditiocarbamat de zinc	7,6
Acid stearic	5,1
Oxid de zinc	2,5.

25 Apoi 10 părți de amestec de scindare a legăturilor se adaugă la 100 părți de granule din anvelopă și la 12,5 părți de cauciuc natural brut, conform procedurii din exemplul 1. Proprietățile fizice ale amestecului obținut sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Proprietățile amestecului cu N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamidă la utilizarea cauciucului natural brut

Rezistența la rupere	11,1
Alungirea relativă la rupere	369
Modulul de elasticitate la alungirea de 300%, mPa	7,9

Exemplul 6. Materialele următoare s-au amestecat în proporțiile indicate:

N-terț-butil-2-benzotiazol sulfenamidă	27,8
Dietilditiocarbamat de zinc	7,6
Acid stearic	5,1
Oxid de zinc	2,5.

40 Apoi 10 părți de amestec de scindare a legăturilor se adaugă la 100 părți de granule din anvelopă și la 12,5 părți de cauciuc natural brut, conform procedurii din exemplul 1. Proprietățile fizice ale amestecului obținut sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Proprietățile amestecului cu N-terț-butil-2-benzotiazol sulfenamidă la utilizarea cauciucului natural și a granulelor din anvelopă

Rezistența la rupere	12,0
Alungirea relativă la rupere	353
Modulul de elasticitate la alungirea de 300%, mPa	9,3

45 Evident că în procedeele examinate pot fi introduse modificări, însă astfel de modificări nu sunt considerate ca depășind limitele prezentei invenții.

MD 1369 C2

8

În prezenta invenție se examinează unele caracteristici noi care asigură avantajele înțelese de specialiștii în domeniu. Este necesar de remarcat că adițional la acidul stearic sau substituindu-l pe acesta se poate utiliza acidul metacrilic. În același mod poate fi substituit dietilenglicolul cu propilenglicol, dipropilenglicol sau tripropilenglicol, precum și alți dioli potriviți, care se pot găsi prin experimentări simple.

Adițional la amestecurile descrise anterior, capabile să realizeze funcția de acceleratori ai vulcanizării cauciucului, pentru specialiștii în domeniu este evident că compușii chimici care se utilizează de obicei sau pot fi utilizați în calitate de acceleratori ai vulcanizării cauciucului, nu depășesc de asemenea limitele prezentei invenții.

Există și aspecte independente ale prezentei invenții, indiferent de faptul dacă au fost ele incluse în revendicări sau nu. De exemplu, ingredientele "pastei" din exemplul 1 se pot modifica cu $\pm 20\%$, preponderent cu $\pm 10\%$. În mod similar, amestecul de scindare a legăturilor poate să conțină: a) ingredientul, cum ar fi dimetilditiocarbamatul de zinc în cantități de la 4,8 la 7,2 părți din greutate, și b) ingredientul 2-mercaptobenzotiazol – de la 16 la 24 părți din greutate. Potrivită este prezența în amestecul de scindare a legăturilor a acidului stearic și oxidului de zinc în cantități de la 1,6 la 2,4 părți din greutate pentru fiecare ingredient. Adițional, poate fi prezent sulful de la 1,2 la 1,8 părți din greutate și diolii de la 9 la 14,4 părți din greutate.

Este necesar de remarcat că prezenta invenție asigură și amestecurile examinate anterior, care pot avea formă de pastă sau de amestec-mamă.

(57) Revendicări:

1. Procedeu de regenerare a materialelor elastomerice din elastomer vulcanizat cu sulf, **caracterizat prin aceea că** materialul menționat este prelucrat cu unul sau câțiva acceleratori de scindare a cauciucului și cu unul sau câțiva activatori capabili să inițieze schimbul de protoni la temperaturi sub 70°C și prin mijlocirea lor să se deschidă sau să se scindeze rețeaua vulcanizată cu sulf a materialului elastomeric.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** acceleratorii de scindare a cauciucului sunt selectați din oricare clasă sau din mai multe clase de acceleratori, cum ar fi sărurile de zinc ale tiocarbamatilor, cum ar fi dimetilditiocarbamat de zinc, dietilditiocarbamat de zinc, dipropilditiocarbamat de zinc, dibutilditiocarbamat de zinc și dibenzilditiocarbamat de zinc; 2-mercaptobenzotiazil sau derivații lui, cum ar fi 2-mercaptobenzotiazol de zinc sau disulfură de benzotiazil; sulfenamidele, cum ar fi N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida sau N-terț-butil-benzotiazol sulfenamida; tiuram, cum ar fi tetraetiltiuram, disulfură de tetraetiltiuram, disulfură de tetrabenziltiuram; acceleratorii vulcanizării pe bază de azot, cum ar fi guanidinele, N,N-difenilguanidina, di-orto-tolilguanidina și 4,4-ditiomorfolina; dialchil ditiiofosfații de zinc, cum ar fi dibutil ditiiofosfat de zinc.

3. Procedeu, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** acceleratorul de scindare a cauciucului conține un amestec din două tipuri de acceleratori de scindare:

a) sare de zinc a tiocarbamatului, cum ar fi dimetilditiocarbamat de zinc, dietilditiocarbamat de zinc, dipropilditiocarbamat de zinc, dibutilditiocarbamat de zinc și dibenzilditiocarbamat de zinc;

b) 2-mercaptobenzotiazol sau derivații lui, cum ar fi 2-mercaptobenzotiazol de zinc sau disulfura de benzotiazil.

4. Procedeu, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** cele două tipuri de acceleratori indicate sunt luate în raportul molar, respectiv, de la 1:1 până la 1:12.

5. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-4, **caracterizat prin aceea că** schimbul de protoni este inițiat în mod controlabil la temperaturi sub 50°C .

6. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-5, **caracterizat prin aceea că** în calitate de activator se utilizează acidul stearic și/sau oxidul de zinc.

7. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-6, **caracterizat prin aceea că** el este realizat în prezența sulfului.

8. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-7, **caracterizat prin aceea că** amestecul-mamă conține un amestec de acceleratori și de activatori și materiale elastomerice uzate, raportul sumei acceleratoarelor și activatorilor față de materialele elastomerice aflându-se în intervalul de la 40:60 până la 90:10.

MD 1369 C2

9

9. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-8, **caracterizat prin aceea că** amestecul de acceleratori și de activatori este amestecat cu materialul elastomeric indicat în raport de 6 părți de amestec indicat la 100 părți de materiale elastomerice.

5 10. Procedeu, conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** este utilizat amestecul-mamă conform revendicării 8, iar raportul între amestecul-mamă și materialul elastomeric este stabilit în mod respectiv pentru a se obține raportul amestecului față de materialul elastomeric de 6:100.

11. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-10, **caracterizat prin aceea că** în calitate de material elastomeric vulcanizat cu sulf se utilizează material uzat, materialul elastomeric fiind un derivat al cauciucului natural, cauciucului sintetic sau al amestecului lor.

12. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-11, **caracterizat prin aceea că** materialul elastomeric vulcanizat cu sulf are formă de granule.

13. Procedeu de fabricare a articolelor din material elastomeric regenerat, obținut conform procedurii din revendicările 1-12, **caracterizat prin aceea că** materialul elastomeric regenerat este prelucrat pentru formarea articolului elastomeric prin tratare la rece, fasonare și/sau vulcanizare, iar articolul indicat poate să reprezinte, de exemplu, anvelope de automobil, preșuri de automobil, urzeală de covor, articole sau straturi electroizolante, bandaje industriale, conducte și protectoare de anvelopă.

14. Compoziție de scindare care este capabilă să deschidă sau să scindeze rețeaua vulcanizată a materialului elastomeric vulcanizat cu sulf, **caracterizată prin aceea că** ea conține un activator ce reprezintă acid stearic și/sau oxid de zinc, unul sau câțiva din următorii acceleratori: săruri de zinc ale tiocarbamaților, cum ar fi dimetilditiocarbamat de zinc, dietilditiocarbamat de zinc, dipropilditiocarbamat de zinc, dibutilditiocarbamat de zinc și dibenzilditiocarbamat de zinc; 2-mercaptobenzotiazol sau derivații lui, cum ar fi 2-mercaptobenzotiazolat de zinc sau disulfură de benzotiazil; sulfenamide, cum ar fi N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamidă sau N-terț-butil-benzotiazol sulfenamidă; tiurami, cum ar fi tetraetiltiuram, disulfura de tetraetiltiuram sau disulfura de tetrabenziltiuram; acceleratorii de scindare pe bază de azot, cum ar fi guanidine, N,N-difenilguanidină, di-ortotolilguanidină și 4,4-ditiomorfolină; dialchil ditiiofosfați de zinc, cum ar fi dibutilditiiofosfat de zinc.

15. Compoziție, conform revendicării 14, **caracterizată prin aceea că** ea conține un compus din fiecare dintre următoarele două tipuri de acceleratori: săruri de zinc ale tiocarbamaților, cum ar fi dimetilditiocarbamat de zinc, dietilditiocarbamat de zinc, dipropilditiocarbamat de zinc, dibutilditiocarbamat de zinc și dibenzilditiocarbamat de zinc; 2-mercaptobenzotiazol sau derivații lui, cum ar fi 2-mercaptobenzotiazolat de zinc sau disulfură de benzotiazil.

16. Compoziție, conform revendicării 15, **caracterizată prin aceea că** doi din acceleratorii indicați sunt luați în raportul molar, respectiv, de la 1:1 până la 1:12.

17. Compoziție, conform uneia din revendicările 14-16, **caracterizată prin aceea că** ea conține suplimentar sulf.

18. Compoziție, conform uneia din revendicările 14-17, **caracterizată prin aceea că** ea reprezintă un amestec de ingrediente ale compoziției de scindare cu granule de material elastomeric uzat vulcanizat cu sulf în formă de amestec-mamă cu raportul între compoziția de scindare și materialul elastomeric de la 40:60 până la 90:10.

(56) Referințe bibliografice:

1. SU 956297 A
2. SU 1620454 A
3. CS 160459 A

Sef. direcție:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROV Tamara

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 95-0371	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 26.06.1995	(86) Cerere internațională PCT:
(30) Priorități recunoscute :	
(31) nr.: PI 9401654 32) data : 25.06.1994 33) țara: :MY	
(54) (54) Titlul : Procedeu și compoziție pentru regenerarea materialelor elastomerice, procedeu de fabricare a articolelor din aceste materiale	
(54) Termeni caracteristici în limba română: Procedeu și compoziție pentru regenerarea materialelor elastomerice, procedeu de fabricare a articolelor din aceste materiale	
II. D O C U M E N T A R E ÎN LITERATURA DE BREVETE DE INVENȚII	
Indicii clasificărilor de brevete :	
(51) Int. Cl. : B 29 B 17/00, 17/02	
MD Perioada 1993-1995	Brevete: nu a fost selectate Cereri publicate: nu a fost selectate Cereri nepublicate: nu a fost selectate Certificate MU:
BEA Perioada:1995	Brevete: Cereri: Rapoarte de documentare
Data 05.10.1999	Examinator , Egorova Tamara