



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195596

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 77/04

/22/ Přihlášeno 27 02 78  
/21/ /PV 1229-78/

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 04 82

(75)

Autor vynálezu

HEIDINGSFELDOVÁ MARTA ing. CSc., HRON PETR ing.  
a SCHÄTZ MIROSLAV doc. ing. CSc., PRAHA

## (54) Způsob regenerace vulkanizátů polysiloxanových kaučuků a jejich směsí

1

Vynález se týká způsobu regenerace vulkanizátů polysiloxanových kaučuků a jejich směsí. Regeneraci podle vynálezu je možno z vulkanizátů silikonového kaučuku nebo směsí silikonového kaučuku s obvyklými přísadami a plnivými získat monomerní sloučeniny vhodné pro přípravu polysiloxanů.

V současné době se regenerace vulkanizátů silikonového kaučuku provádí mechanochemickým způsobem, kdy získaný regenerát je přidáván jako přísada do čerstvých směsí. Dále je známo použití mechanických drtí vulkanizátů jako plniv kaučukových směsí a jako separačních činidel při výrobě lisovaného zboží.

U jmenovaných postupů se nejedná o regeneraci v pravém slova smyslu, to je o znovuzískání čistého polymeru nebo monomeru, ale o využití odpadu při výrobě silikonových pryží. Jedná se tedy o speciální využití získaných regenerátů.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob regenerace vulkanizátů polysiloxanových kaučuků a jejich směsí. Jeho podstata spočívá v tom, že se vulkanizáty, výhodně ve formě drti, rozpouštějí v aminech při současném ohřevu aminu až k bodu varu a míchání a za přídavku od jednoho do deseti hmotnostních procent hydroxidů alkalických kovů, kvarterních amoniových a fosfoniových bází, dále se destilací a případným snížením tlaku odstraní amin a katalýzou hydroxidů alkalických kovů vznikající nízkomolekulární podíly.

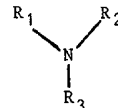
Účinek regenerace podle vynálezu spočívá v získání směsí monomerů z vulkanizátů i nevulkanizovaných směsí silikonového kaučuku,

2

kterou je po úpravě možno použít jako výchozí surovinu pro přípravu polysiloxanů. Způsob zároveň umožňuje regeneraci plniv obsažených v původní směsi. Po vhodné úpravě jsou plniva znovu použitelná.

Při regeneraci dochází k chemickému odbourávání polysiloxanového řetězce ve směsi polymer-plniva přísady nebo u neplněného vulkanizátu, popřípadě u nevulkanizovaných směsí. Způsob lze použít pro vulkanizáty peroxidické, radiační, polykondenzační, a to jednosložkové i dvousložkové a vulkanizáty adiční.

Podle vynálezu bylo zjištěno, že vulkanizáty siloxanových polymerů, směsí polymerů s plnivými a běžnými přísadami ve vulkanizovaném i nevulkanizovaném stavu se rozpouštějí v aminech typu:



kde

R <sub>1</sub>	H	H	alif.,"	H	H
R <sub>2</sub>	H	alif.,"	alif.,"	H	H
R <sub>3</sub>	alif.,"	alif.,"	alif.,"	cyklo-	fenyl
				hexyl	

alif.,"	.....C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>
alif.,"	.....C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
alif.,"	.....C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>

Rozpouštění v aminech lze vysvětlit jako nukleofilní substituci dusíku z aminu na křemík siloxanového řetězce. Reakce má

reverzibilní průběh, po odstranění aminu dojde k obnovení původního charakteru látky.

Přídavkem hydroxidu alkalického kovu se značně urychlí rozpouštění látky v aminech a dojde zároveň ke vzniku aktivních center na řetězci štěpných produktů, čímž se rozpouštění stane irreverzibilní. Po odstranění aminu nevznikne původní materiál, ale za vhodných podmínek dochází k depolymeraci, která je podporována odstraňováním vznikajících nízkomolekulárních podílů.

Získané nízkomolekulární podíly lze známým procesem depolymerace v přítomnosti 1 až 2 hmot. % hydroxidu alkalického kovu a za vhodných podmínek převést na monomery, použitelné pro přípravu siloxanových polymerů.

Výtěžek nízkomolekulárních podílů vzniklých regenerací se pohybuje v závislosti na účinnosti chemicko-inženýrského procesu v rozmezí 70 až 85 % hm., počítáno na původní obsah polymeru.

Amin použitý k regeneraci je recyklován v plném rozsahu.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na příkladu provedení.

#### P ř í k l a d

300 g plněného polykondenzačního vulkanizátu ve formě drti bylo smícháno se 750 g di-n-butylaminu ve vytápěné reakční nádobě, opatřené účinným míchadlem, teploměrem a hlavou rektifikační kolony. Směs byla zahřívána na teplotu bodu varu aminu při současném míchání. Zároveň bylo přidáno 2,5 hm.% tetrametylamoniumhydroxidu, čímž se podstatně zkrátila doba rozpouštění vulkanizátu.

Po dokonalém rozpuštění bylo přidáno

ještě 7,5 hm. % tetrametylamoniumhydroxidu a prostou destilací byl odstraněn amin. Zbytky aminu byly odstraněny snížením tlaku, cca 26,7 kPa.

Složení destilátu bylo kontrolováno měřením hodnoty  $n_D^{20}$ .

Dalším zvýšením vakua došlo k oddestilování směsi nízkomolekulárních siloxanů.

Směs uvedených nízkomolekulárních siloxanů byla dávkována do vařáku rektifikační kolony spolu s 1,5 hm. % disperze KOH v oktametylcyklotetrasiloxanu. Zařízení bylo evakuováno na cca 26,7 kPa, vařák vyhřát na 150 °C. Posléze byla teplota vařáku zvýšena na 165 °C, teplota hlavy kolony na 130 °C při refluxním poměru 4:1.

Tlakovým a teplotním režimem depolymerace jsou ovlivněny poměry cyklických složek o počtu křemíku v cyklu 3,4,5.

Získané cyklické monomery byly použity jako surovina pro přípravu polysiloxanového kaučuku. Polymerace byla prováděna aniontovým způsobem za katalýzy 0,005 hm. % KOH s patřičným množstvím vinylového komonomeru a regulátoru molekulové hmotnosti. Reakční průběh odpovídal běžně prováděným polymeracím. Byl získán čirý polymer o hmotnosti 550 000. Po deaktivaci byly odstraněny nízkomolekulární podíly na zbytkový obsah 3 %. Ze získaného polymeru byla namíchána standardní směs s aktivním plnivem. Fyzikálně-mechanické vlastnosti vulkanizátu této směsi byly srovnatelné s hodnotami identické směsi, připravené na bázi komerčního siloxanového polymeru.

Úpravou reakčního zbytku po odstranění aminu a siloxanové složky lze promytím, neutralizací, sušením a mletím získat směsné plnivo, vhodné pro použití do kaučukových směsí, případně tmelů, past a podobně.

#### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob regenerace vulkanizátů polysiloxanových kaučuků a jejich směsí, vyznačený tím, že se vulkanizáty výhodně ve tvaru drtě rozpouštějí v aminech při současném ohřevu aminu až k bodu varu a míchání a za přídavku od 1 do 10 hmot. % hydroxidu alkalických ko-

vů, kvarterních amoniových a fosfoniových bází, načež se destilací a případným snížením tlaku odstraní amin a katalýzou alkalických kovů vznikající nízkomolekulární podíly.