



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

220798
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 29 H 19/00

(22) Přihlášeno 29 12 79
(21) [PV 9588-79]

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 12 85

(72) Autor vynálezu MARKVIK NILS EDVARD, TRELLEBORG (Švédsko)

(73) Majitel patentu TRELLEBORG AB, TRELLEBORG (Švédsko)

(54) Způsob regenerace kaučuku

1

Vynález se týká způsobu regenerace kaučuku, při němž se mletý nebo rozdrcený kaučukový odpad v podobě částic o velikosti nanejvýš 1 mm, s výhodou nanejvýš 0,8 mm, který byl prakticky zbaven své textilní nebo kovové složky, odbourá pomocí chemických regeneračních činidel, která zahrnují redukční činidlo, chlorid oxidovatelného kovu skupinu železa a změkčovač, a při němž se regenerace provádí v tuhé fázi v plynu obsahujícím kyslík nebo sestávajícím z volného kyslíku při teplotě nanejvýš 100 °C mícháním v mísiči práškových látek tak dlouho, že redukční činidlo prakticky úplně zreaguje s dvojnými vazbami v kaučuku.

V gumárenském průmyslu se používá velkých množství regenerovaného kaučuku, který se získává odbouráním kaučukového odpadu, například starých pneumatik. Odbourání kaučukového odpadu se provádí v běžných případech působením tepla, mechanickým zpracováním a působením chemikálií, při kterémžto postupu se textilní a kovové materiály, obsažené v kaučuku, odstraňují mechanicky nebo chemicky. Podobně jako surový kaučuk je i regenerovaný kaučuk plastickým materiálem, který je možno zpracovávat a vulkanizovat tímž způsobem jako surový kaučuk.

Existuje šest různých běžných postupů pro

2

regeneraci kaučukového odpadu. Nejstarší metodou je kotlový nebo autoklávový postup, při němž se kaučukový odpad zahřívá párou. Při autoklávovém postupu se používá vysokotlaké páry o teplotě přibližně 200 stupňů Celsia. Jiným běžným postupem je kyselinový postup, při němž se veškerý textilní materiál, obsažený v kaučukovém odpadu, rozpustí varem v kyselinách, načež se zbytek plastifikuje párou a rozválcuje na kalandru. Třetí metodou je alkalická metoda, při níž se k rozpuštění textilního materiálu místo kyseliny používá roztoku hydroxidu sodného. Tato metoda má rovněž za následek odstranění volné síry.

Tato metoda není vhodná ve spojení s chemickými regeneračními činidly a ztratila proto nyní na významu se vzrůstajícím výskytem syntetického kaučuku v kaučukovém odpadu. Čtvrtou metodou je neutrální postup, při němž se k rozpuštění textilního materiálu používá místo alkálií chloridů kovů. Tento neutrální postup se zpravidla provádí ve velkých kotlech vodou, která se zahřívá párou, (při teplotě přibližně 200 °C), přičemž se textilní materiál zpravidla rozpouští působením chloridu vápenatého. Pátou metodou je termomechanický nebo termochemický způsob, při němž se po mechanickém odstranění textilního materiálu kau-

čukový odpad zpracuje při vysoké teplotě v uzavřeném mísiči, zpravidla v mísiči s vrtulovým míchadlem nebo ve vytlačovacím stroji.

V časopisu Chemical Abstracts, sv. 84 (1976), sl. 45783h je popsána šestá metoda k regeneraci kaučukového odpadu. Tuto metodu je možno popsat jako přímou regeneraci v tuhé fázi; zahrnuje dva stupně, z nichž v prvním se směs odpadu přírodního kaučuku v práškové podobě, regeneračního oleje, fenyldiazinu, chloridu železnatého a metylalkoholu míchá po 4 hodiny, a v druhém stupni se takto vzniklá směs zahřívá 60 minut při teplotě 100 °C. Tato šestá známá regenerační metoda tedy vyžaduje poměrně dlouhou dobu zpracování, tj. 5 hodin.

O všech těchto známých způsobech regenerace kaučuku lze říci, že se surovina (kaučukový odpad) nejprve drtí a jemně mele. Při autoklávovém postupu, termochemickém postupu a neutrálním postupu se materiál po tepelném zpracování musí též podrobit intenzivnímu mechanickému zpracování v kalandru a ve vytlačovacím stroji, kteréžto zpracování se nazývá „rafinace“. Toto zpracování spotřebuje mnoho energie a práce, poněvadž se materiál během zpracování v rafinačním zařízení a ve vytlačovacím stroji intenzivně zahřívá. Musí se proto odvést velké množství tepelné energie chlazením vodou. Rafinační zařízení musí rovněž být pod dozorem, což vyžaduje velkou zkušenost při seřizování zařízení, aby se dosáhlo nejlepších výsledků.

V dalším vývoji známého neutrálního způsobu se kaučukový materiál po zpracování v autoklávu a po vysušení horkým vzduchem potom místo obvyklého dalšího postupu zpracuje za nízkých teplot, například ve vibračním nebo v rotačním lopatkovém mísiči, v němž se materiál podrobí teplotám pod -60 °C, kterýchžto teplot se dosahuje přívodem chladiva, zejména kapalného dusíku nebo tuhým kysličníkem uhlíčitým. Je pravda, že zpracováním za nízkých teplot se dosáhne značné úspory energie, avšak i tato známá varianta neutrálního způsobu zahrnuje vysokou spotřebu energie.

Nevýhodami, kterými se vyznačuje uvedených pět známých regeneračních postupů, jsou tedy především vysoké výrobní náklady v podobě mezd spotřeby energie. Jinou nevýhodou, vlastní těmto postupům, je, že se kaučukový odpad po vlastní regeneraci, tj. po odbourání dvojných vazeb v kaučukovém materiálu, musí podrobit speciálnímu rafinačnímu zpracování, aby jej bylo možno použít jako suroviny pro nové výrobky z vulkanizovaného kaučuku.

Je pravda, že přímá regenerace podle výše zmíněné šesté metody, popsané v časopisu Chemical Abstracts, sv. 84, představuje zlepšení oproti ostatním známým regeneračním postupům, přesto však vyžaduje po-

měrně dlouhou dobu zpracování a řadu zbytečných pracovních operací.

Vynález spočívá na objevu, že je možno se obejít bez nákladné a energeticky náročné rafinace a nadto v podstatné míře zjednodušit a zlevnit regenerační postup, provede-li se přímá regenerace vulkanizovaného odpadního kaučuku za použití speciálních změkčovadel a speciální redoxové soustavy se speciálním katalyzátorem, v kterémžto případě se regenerace může provést rychle v normálním mísicím zařízení za nízké teploty, často při teplotě místnosti. Vynález se tedy odlišuje od výše uvedeného šestého způsobu, popsaného v časopisu Chemical Abstracts, sv. 84.

Způsob podle vynálezu k regeneraci kaučuku, při němž se mletý nebo rozdrčený kaučukový odpad v podobě částic o velikosti nanejvýš 1 mm, s výhodou nanejvýš 0,8 mm, který byl prakticky zbaven své textilní nebo kovové složky, odbourá pomocí chemických regeneračních činidel, která zahrnují redukční činidlo, chlorid oxidovatelného kovu skupiny železa a změkčovadlo, a při němž se regenerace provádí v tuhé fázi v plynu obsahujícím kyslík nebo sestávajícím z volného kyslíku při teplotě nanejvýš 100 °C, s výhodou nanejvýš 80 °C, mícháním v mísiči práškových látek tak dlouho, až redukční činidlo prakticky úplně zreaguje s dvojnými vazbami v kaučuku, se vyznačuje tím, že jako redukční činidlo se přidá buď fenyldiazin v hmotnostním množství 0,2 až 1 % nebo difenyldiazin v hmotnostním množství 0,2 až 0,8 %, chlorid kovu skupiny železa se přidá v hmotnostním množství 0,1 až 0,4 %, jako změkčovadlo se přidá alespoň jedna látka ze skupiny zahrnující pryskyřici talového oleje a dipenten, popřípadě ve směsi s jiným změkčovadlem, a míchání, jímž se dosáhne regenerace, se nechá probíhat po dobu nanejvýš 30 minut, přičemž celkové hmotnostní množství změkčovadla činí nanejvýš 17,5 % a hmotnostní množství dipentenu činí nanejvýš 5 %, hmotnostní množství pryskyřic talového oleje činí nanejvýš 17,5 %, hmotnostní množství dipentenu v případě, že se jej použije jako jediného změkčovadla nebo ve směsi s jiným změkčovadlem, činí 0,5 až 5 %, hmotnostní množství pryskyřic talového oleje v případě, jestliže se použijí jako jediného změkčovadla nebo ve směsi s jiným změkčovadlem než s dipentem, činí 7 až 17,5 %, hmotnostní množství změkčovadla, jiného než je pryskyřice talového oleje a dipenten, činí nanejvýš 10 % a hmotnostní množství pryskyřic talového oleje v případě, že se použijí spolu s dipentem, se mění v opačném poměru k hmotnostnímu množství dipentenu a činí 8 až 16 % při hmotnostním množství dipentenu 5 až 0,5 %, přičemž veškeré výše uvedené procentové údaje se vztahují na celkové hmotnostní množství směsi kaučukového od-

padu, redukčního činidla, chloridu kovu skupiny železa a změkčovadla.

Výhodně se míchání provádí při teplotě nanejvýš 80 °C, zejména pak nanejvýš 60 stupňů Celsia. Velikost částic kaučukového odpadu je s výhodou nanejvýš 0,8 mm, zejména pak nanejvýš 0,4 mm. Míchání se provádí zpravidla po dobu 3 až 15 minut. Jakožto chlorid oxidovatelného kovu skupiny železa se výhodně přidává chlorid železnatý. Jakožto redukční činidlo se s výhodou přidává difenylguanidin v hmotnostním množství 0,3 až 0,5 %.

Velkou výhodou způsobu podle vynálezu je, že se regenerace může provádět v mísiči práškových látek obvyklého typu. Je možno použít mísičů práškových látek s alespoň jedním míchadlem, které se zde výhodně pohání obvodovou rychlostí řádově 2000 m/min. Při výrobě v průmyslovém měřítku bylo velmi dobrých výsledků rovněž dosaženo s korytovými mísiči s míchadly vytvořenými z pásy. Důležitější však je opatrné a přesné mísení spíše než rychlé a intenzivní mísení během míchací fáze.

Rozemletý nebo rozdrcený práškový kaučuk, který byl prakticky zbaven textilních a kovových složek, se tak po vsázkách vnáší přímo do zásobníku mísiče práškových látek spolu s chemikáliemi a změkčovadly, načež se vsázka mísí a míchá po poměrně krátkou dobu. Zpravidla je zapotřebí 3 až 10 minut a často celková doba mísení může trvat i jen 4 až 7 minut. Nicméně míchání musí pokračovat, dokud prakticky celé množství fenyldrazinu nebo difenylguanidinu nezreagovalo s dvojnými vazbami v kaučuku.

Takto regenerovaného práškového kaučukového odpadu je možno použít přímo bez jakékoliv následné obvyklé rafinace. To má za následek podstatné snížení nákladů na regeneraci; rovněž je možno snížit počet obsluhujících pracovníků ve značné míře, přibližně až o 50 %, přičemž současně může klesnout spotřeba energie při regeneračním postupu až o 40 až 50 %. Rovněž jsou u tohoto nového způsobu regenerace podstatně nižší investiční náklady ve srovnání s většinou až dosud známých regeneračních způsobů, které vyžadují rafinaci v nákladných rafinačních zařízeních.

Novým způsobem regenerace kaučuku se získá lepší výsledný produkt, jak je to patrné z připojených příkladů provedení. Poměrně malou nevýhodou způsobu podle vynálezu však je, že kaučukový odpad, použitý jako surovina pro regeneraci, se před regenerací musí rozemlít na částice menší velikosti, než jakých je třeba u uvedených pěti známých regeneračních postupů. Náklady navíc na toto jemné mletí je však nutno pokládat za malé ve srovnání s výhodami, jichž se na druhé straně tímto novým způsobem dosáhne.

Při způsobu regenerace kaučuku podle vynálezu se jako soustavy pro chemické

odbourání, která působí společně se vzdušným kyslíkem, používá fenyldrazinu nebo difenylguanidinu a oxidovatelného chloridu kovu. Fenyldrazin nebo difenylguanidin působí jako peptizační činidlo. Fenyldrazin se může přidat jako takový nebo jako prekursor, například hydrazinhydrochlorid, který se během regeneračního postupu přemění na fenyldrazin.

Regenerace se podle vynálezu provádí při neobvykle nízkých teplotách, pod 100 °C, zatímco většina běžných známých způsobů, při nichž se používá pro regeneraci chemikálií, pracuje zpravidla při teplotách nad 150 °C a normálně při teplotách až 200 °C. Jiná peptizační činidla, která jsou známa například pro odbourání surového kaučuku, působí tedy zprvu při vyšších teplotách než 100 °C a v tomto případě se peptizační činidla rozpouštějí v kaučukovém materiálu. Pokusy ukázaly, že nelze dosáhnout regenerace vulkanizovaného kaučukového odpadu metodou podle vynálezu pomocí známého peptizačního činidla RENASID 4 (výrobek fy Bayer AG), které sestává ze zinkové soli pentachlorthiofenolu. Toto známé peptizační činidlo nepůsobí tedy při teplotách nižších než 100 °C. V žádném případě neskýtá takovéto známé peptizační činidlo průmyslově použitelný regenerovaný produkt.

Jiným známým peptizačním činidlem, které je použitelné při známých způsobech regenerace kaučuku, je kyselina hydrazinsulfonová. Bylo však zjištěno, že ani toto peptizační činidlo není použitelné při způsobu podle vynálezu.

Fenyldrazin je velmi agresivním činidlem vůči organickým látkám s dvojnými vazbami. Fenyldrazin však má velkou výhodou v tom, že produkty degradace fenyldrazinu při reakci s dvojnými vazbami kaučukového odpadu budou zahrnovat pouze několik málo desetin procenta benzenu a plynného dusíku, což je vysoce výhodné z hlediska čistoty okolního prostředí, i když se způsob podle vynálezu výhodně provádí v uzavřené mísičí soustavě.

Jak již bylo výše uvedeno, je možno místo fenyldrazinu použít difenylguanidinu. Z pokusů vyplynulo, že výsledky regenerace jsou stejné, jestliže se použije přibližně stejného množství difenylguanidinu.

V porovnání s nákladným, nepříjemným a pokožku napadajícím fenyldrazinem je použití difenylguanidinu podstatně jednodušší a příjemnější, mezi jiným proto, že difenylguanidin je práškový. Difenylguanidin je možno použít v množství od 0,2 do 0,8 hmotnostního %, výhodně se však používá v množství od 0,3 do 0,5 hmotnostního %, poněvadž difenylguanidin je rovněž urychlovačem vulkanizace a může proto, použít ve větším množství, ovlivňovat vulkanizační pochod v kaučukových směsích, které se připravují z regenerátu.

Je známo, že kaučuk obsahuje velmi vysoký podíl dvojných vazeb, z něhož pouze asi 2 až 3 % zreagovala se sírou při vulkanizaci, avšak zbývající dvojně vazby jsou stále dostupné pro rozrušení regeneračním postupem. Při regeneraci způsobem podle vynálezu rozruší fenyldiazin a popřípadě difenylguanidin několik málo procent dvojných vazeb v kaučukovém odpadu a po skončení regeneračního postupu nezůstává v materiálu prakticky žádný fenyldiazin nebo difenylguanidin. To znamená, že každá částice kaučuku se při regeneraci regeneruje do určité hloubky, která je dána poměrem množství fenyldiazinu a popřípadě difenylguanidinu k množství kaučukového materiálu ve vsázce, vnesené do mísiče práškových látek.

Jak již bylo výše uvedeno, přidává se kaučukový odpad v podobě částic o velikosti nanejvýš 1 mm. Výhodně se však používá kaučukového odpadu o velikosti částic například nanejvýš 0,8 mm. Nicméně bylo zjištěno, že obecně se dosáhne lepších výsledků, jestliže částice kaučuku mají ještě menší velikost, přičemž nejvýhodnější velikost částic je do 0,4 mm. Je nepochybné, že hrubší částice kaučuku budou rovněž uspokojivě regenerovány, avšak vzhledem k pozdějšímu použití regenerovaného materiálu je výhodnější, je-li velikost částic menší.

Menší velikost částic, nanejvýš 0,4 mm, je tedy velmi výhodná z hlediska použití a též z hlediska jakosti výsledného produktu z vulkanizovaného kaučuku, který se vyrobí za použití regenerovaného práškového kaučuku.

Regenerace se nechá probíhat po dostatečně dlouhou dobu, aby přidaný fenyldiazin nebo popřípadě difenylguanidin mohl prakticky úplně zreagovat s kaučukovým odpadem. Toto nejčastěji znamená, že regenerace musí probíhat po dobu nanejvýš 15 minut, zpravidla po dobu od 3 do 10 minut nebo od 4 do 7 minut.

Jak již bylo výše uvedeno, má se změkčovaadlo přidávat spolu s práškovým kaučukem, redukčním činidlem a chloridem oxidovatelného kovu skupiny železa.

Změkčovaadlo může sestávat pouze z dipentenu nebo pouze z pryskyřic talového oleje, je však též možné (a v mnoha případech i výhodné), použít dipentenu a pryskyřic talového oleje ve vzájemné kombinaci nebo v kombinaci s některým jiným změkčovaadlem, například s regeneračním olejem.

Bylo zjištěno, že dipenten, o kterém by se mohlo zdát, že slouží zčásti jako změkčovaadlo a zčásti jako povrchově aktivní látka a tím udržuje ostatní složky směsi v rozptýlení, vyvolává velmi rychlost plastifikaci povrchů kaučukových částic a tím umožňuje vnikání redukčního činidla do kaučuku, aby v něm mohlo reagovat s dvojitými vazbami.

Jak rovněž již bylo uvedeno, je možné použít dipentenu pouze jako změkčovaadla při

regeneraci, a zde je možno jej použít v množství od 1 do 5 hmotnostních %, vztaženo na hmotnostní množství směsi redukčního činidla, chloridu kovu skupiny železa, práškového kaučukového odpadu a změkčovaadla. I když je technicky použitelný i vyšší obsah než 5 hmotnostních %, měl by maximální obsah být z důvodu bezpečnosti okolím omezen na 5 hmotnostních %.

Má-li se dosáhnout výraznějšího změkčování nebo je-li žádoucí dipenten nastavit, je možno jej použít v kombinaci s některým jiným obvyklým změkčovaadlem. Takovým použitelným změkčovaadlem je aromatický minerální olej typu větrenového oleje. Doplnkové změkčovaadlo, například větrenový olej, je možno přidat v takovém množství, že změkčovaadlo bude působit též při použití regenerovaného produktu při výrobě nových kaučukových výrobků.

Použije-li se dipentenu v kombinaci s jiným změkčovaadlem, může být obsah dipentenu v řadě případů snížen na 0,5 hmotnostního %.

Kromě dipentenu nebo místo něho je možno jako změkčovaadla při regeneraci použít pryskyřic talového oleje. Pryskyřice talového oleje jsou samy o sobě známy jako změkčovaadlo kaučukových směsí na bázi regenerovaného kaučuku, avšak odborníkům bylo proti mysli, použít pryskyřic talového oleje ve vysoké koncentraci nad 10 hmotnostních %, poněvadž pro zpracování na zpracovatelském zařízení to mělo za následek špatnou zpracovatelnost, lepkavou konsistenci, ulpívání na válciích a příliš měkký výsledný produkt. Je proto nutno považovat za překvapující okolnost, že vysoký obsah pryskyřic talového oleje skýtá velmi dobré výsledky při regeneraci kaučuku přímým regeneračním postupem v tuhé fázi. Obsah pryskyřic talového oleje až do 17,5 hmotnostního % byly zkoušeny s kladnými výsledky, avšak při obsahu pod 7 hmotnostních % je nutné přidat další změkčovaadlo.

Tímto změkčovaadlem může být dipenten nebo například regenerační olej. Množství jiného změkčovaadla než pryskyřic talového oleje nebo dipentenu by však nemělo přesáhnout 10 hmotnostních %, má-li se zabránit migračním problémům v produktech, zhotovených z regenerovaného kaučuku.

Avšak při společném použití s dipentem musí být kromě toho zajištěno, aby obsah pryskyřic talového oleje byl v nepřímém poměru k obsahu dipentenu v rozmezí od 8 do 16 hmotnostních % při obsahu dipentenu v rozmezí od 5 do 0,5 hmotnostního %, neboť jinak by se dosáhlo zcela nedostatečné a měkké konsistence kaučukových směsí, které se připravují z regenerovaného kaučuku.

Velkou výhodou způsobu regenerace podle vynálezu je, že se regenerace může provádět při nízkých teplotách pod 100 °C. Nejčastěji je možno pracovat při teplotě míst-

nosti. Během regeneračního postupu teplota kaučukového materiálu vzrůstá zčásti jako následek reakce redukčního činidla s kaučukem a zčásti jako následek přivádění mechanické energie během míchací fáze; při použití pomalých způsobů míchání, například u korytového míšiče s míchadlem vytvořeným z pásky s rychlostí otáčení 20 ot./min., nebude vzrůst teploty následkem míchání tak velký, zatímco vzrůst teploty při použití míšičů s rychloběžnými míchadly může činit 20 až 25 °C při vysoké rychlosti míchadla. Vzrůst teploty následkem vlastní reakce fenyldiazinu s kaučukem může činit několik stupňů Celsia, například o 15 do 20 °C při obsahu fenyldiazinu 0,7 hmotnostního %.

Při způsobu regenerace podle vynálezu je nutné použít pouze malého množství fenyldiazinu; jeho výhodný obsah je v rozmezí od 0,2 do 1 hmotnostního %. Často může být nejvýhodnější obsah v rozmezí od 0,2 do 0,8 hmotnostního %.

Použitý chlorid kovu skupiny železa musí mít oxidovatelný kov, tj. kov skupiny železa má být v nižším oxidačním stupni, než je maximální u příslušného kovu. I když je možno použít všech tří kovů skupiny železa, tj. železa, niklu a kobaltu, je výhodný chlorid železnatý. Chlorid kovu skupiny železa může být obsažen v malém množství, s výhodou od 0,1 do 0,4 hmotnostního %. Během regenerace je chlorid kovu skupiny železa obsažen v redoxové soustavě, kde se například železnaté ionty oxidují na železité.

Při způsobu regenerace podle vynálezu se jednotlivé složky mají k dosažení nejlepších výsledků přidávat do míšiče v určitém pořadí. Nejprve se vnese práškový kaučuk, pak dipenten následován fenyldiazinem a nakonec chlorid kovu skupiny železa. Dodržením tohoto pořadí při přidávání se dosáhne lepšího rozptýlení fenyldiazinu před přidáním chloridu kovu skupiny železa, kterýžto chlorid zahájí vlastní regenerační reakci, pro níž je nutný přívod kyslíku ze vzduchu do míšiče.

K usnadnění přidavku a distribuce nebo rozptýlení chloridu kovu skupiny železa se tento může před přidáním rozpustit v malém množství methylalkoholu. Avšak celkový obsah methylalkoholu by měl být nízký kvůli nezávadnosti okolního prostředí. Většina methylalkoholu se během míchání vypaří. Vhodné množství methylalkoholu je v rozmezí od 0,5 do 1,5 hmotnostního %, vztaženo na celkové hmotnostní množství směsi práškového kaučuku, změkčovadla, redukčního činidla a chloridu kovu skupiny železa.

Při použití difenyldiazinu místo fenyldiazinu je vhodnější přidat jednotlivé složky v jiném pořadí. Po vnesení práškového kaučukového odpadu se přidá práškový difenyldiazin, načež následuje přidávek změkčovadla, například pryskyřic talového oleje, a nakonec se přidá chlorid kovu sku-

piny železa, který může být rozpuštěn v methanolu. Avšak chlorid kovu skupiny železa může být nejprve rozpuštěn ve změkčovadle a v tomto případě se přidá společně se změkčovadlem.

Ke konci míšící a míchací fáze může být výhodné přidat prostředek proti lepivosti, například obyčejný kaolin, mastek apod. Následkem přidání prostředku proti lepivosti nebudou jednotlivé částice regenerátu lnout k sobě, což usnadní budoucí použití regenerátu a rovněž jeho skladování a manipulaci.

Regenerovaný kaučukový materiál, vyrobený způsobem podle vynálezu může být po přimísení kyslíčnicku zinečnatého, kyseliny stearové, síry a urychlovače vulkanizován a ve vulkanizovaném stavu se vyznačuje vlastnostmi zpravidla v těchto mezích:

tvrdost, °Shore	60 až 66
pevnost v tahu, MPa	7,0 až 9,0
prodloužení při přetržení, %	190 až 230
hustota, g/cm ³	1,18 až 1,22
stárnutí	na stejné úrovni jako nově vyrobená běžná směs na běhouny

Bylo zjištěno, že regenerovaný kaučukový materiál vyrobený způsobem podle vynálezu může po smísení s menším množstvím surového kaučuku, obvykle asi 6 %, a obvyklými vulkanizačními činidly být přímo použit pro výrobu jednoduchých výrobků s plně uspokojivými fyzikálními vlastnostmi (například rohože na čištění obuvi, rohože pro autobusové podlahy, pryžové šlapky pedálů, protiprašné kryty atd.). V této souvislosti je jakožto surového kaučuku možno použít přírodního kaučuku nebo butadienstyrenového kaučuku.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady. V těchto příkladech se používá komerčně dostupného kaučukového odpadu, získaného z ojetých pneumatik běžného složení. Práškový kaučukový odpad se vyrobí běžným způsobem rozdrcením a oddělením prakticky veškerých kovových a textilních složek od pryže. Předpisy na regenerační směsi z příkladů 1 až 4 jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 1

V tomto příkladu se použije práškového kaučukového odpadu o velikosti částic nanejvýš 0,8 mm. Míchání se provádí v míšiči na práškové látce, opatřené v dolní části válcové nádoby oběžným míchadlem. Míchadlo se otáčí obvodovou rychlostí přibližně 2000 m/min. Nejprve se do míšiče s míchadlem vnese vsázka práškového kaučukového odpadu, k němuž se pak přidá dipenten a pryskyřice talového oleje, načež se, po určité době míchání, přidá fenyldiazin. Chlorid železnatý se přidá ve směsi s methylalkoholem.

Po přidání chloridu železnatého se v míchání pokračuje po dobu 7 minut. Mísení tak probíhá v tuhé fázi za intenzivního míchání materiálu ve vzduchu přítomném v mísičích nádobě. Bylo dokázáno, že během mísení se působením fenyldrazinu spolu se vzdušným kyslíkem dosáhne degradace částic kaučuku do takové míry, že je možno pak práškového kaučuku přímo použít k výrobě vulkanizovaných předmětů. Teplota na počátku mísení byla teplotou místnosti, i když je možno použít teplot až do 100 °C.

Bylo zjištěno, že přidání fenyldrazinu zreaguje prakticky úplně s práškovým kaučukem, přičemž vzniká několik málo desetin procenta benzenu a plynného dusíku, které se nacházejí v atmosféře v mísiči práškových látek.

Po přibližně 1 dnu se takto vyrobený práškový kaučkový regenerát podrobí testům a porovná se známými, komerčně dostupnými regenerovanými kaučukovými materiály. Pro účely těchto testů se použije receptu na kaučuk, uvedeného v tabulce II.

Jako srovnávacího materiálu se použije komerčně dostupného regenerovaného kaučukového materiálu z Polska a komerčně dostupného regenerovaného kaučukového materiálu z Německé spolkové republiky. Po zpracování těchto tří kaučukových směsí se tyto vyválcují na kalandru na listy o tloušťce 2 mm, které se vulkanizují po dobu 10 minut při teplotě 160 °C. Po vulkanizaci se zkouší tvrdost, pevnost v tahu, prodloužení při přetržení, pevnost v roztržení a hustota uvedených tří materiálů. Výsledky těchto testů jsou uvedeny v tabulce III.

Příklad 2

Tento příklad se provede v laboratorním měřítku. Použitým mísičem je běžný domácí šlehač se dvěma v opačném smyslu proti sobě se otáčejícími šlehačmi křídly a rotující miskou šlehače (Philips „5 Electronics“). Šlehač se otáčí svou maximální rychlostí. V tomto případě je velikost částic práškového kaučuku nanejvýš 0,4 mm. Pořadí přísady jednotlivých složek je toto: práškový kaučuk, dipenten, fenyldrazin, chlorid železnatý a posléze prostředek proti lepivosti. Tento se přidává až 12 minut po přidání chloridu železnatého. Celková doba mísení, počítaná od přidání chloridu železnatého, je 15 minut. Mísení se provádí při teplotě místnosti a během reakce se teplota směsi zvýší. I po skončení míchání se teplota mírně zvyšuje po dobu přibližně 1 hodiny.

Po přibližně jednodenním skladování se regenerát smísí s vulkanizačním činidlem podle předpisu, uvedeného v tabulce II, a vulkanizuje se v podobě listů o tloušťce 2 milimetry po dobu 10 minut při teplotě 160 stupňů Celsia. Vulkanizované listy mají tvrdost 62° Shore, pevnost v tahu 6,8 MPa a prodloužení při přetržení 230 %.

Tento příklad dokazuje, že je možno po-

užít dipentenu jakožto jediného změkčovadla.

Příklad 3

Tento příklad se rovněž provádí v laboratorním měřítku podle postupu, popsaného v příkladu 2. V tomto případě se však použije dvou změkčovadel, totiž dipentenu a regeneračního oleje, tj. aromatického minerálního oleje typu vřetenového oleje (ESL 385). Získaný regenerát se vulkanizuje a zkouší stejně jako regenerát z příkladu 2. Vulkanizované listy mají tvrdost 65° Shore, pevnost v tahu 6,3 MPa a prodloužení při přetržení 190 %.

Příklad 4

Tento příklad se provádí v širokém měřítku v korytovém mísiči s míchadlem vyrobeným z pásy; doba míchání činí 15 minut. Práškový kaučuk má velikost částic nanejvýš 0,6 mm. Pořadí přísady jednotlivých složek je stejné jako v příkladu 1. Takto získaný regenerát se zkouší ve směsi podle následujícího předpisu:

hmotnostní díly

práškový regenerát	100
kysličník zinečnatý	2
kyselina stearová	0,80
síra	1
urychlovač	0,60
regenerační olej	2

V tomto případě je urychlovačem SULFENAX CB (cyklohexylbenzothiazylsulfenamid) a regeneračním olejem je výše uvedený aromatický minerální olej ESL 385.

Po zpracování na kalandru na listy o tloušťce 2 mm a po vulkanizaci po dobu 10 minut při teplotě 160 °C se naměří tyto hodnoty mechanických vlastností: tvrdost 60° Shore, pevnost v tahu 7,0 MPa, prodloužení při přetržení 260 % a hustota 1,18 g/cm³.

Příklady 5 až 7

V těchto příkladech se použije laboratorního zařízení jako v příkladu 2; příklady se provedou k doložení vlivu dipentenu v porovnání s minerálním olejem (regeneračním olejem) jakožto změkčovadlem.

Za tímto účelem se použije kaučukového odpadu, získaného pouze z ojetých pneumatik, který obsahuje přibližně 50 % sazí a který byl rozmělněn na velikost částic pod asi 0,59 mm (30 mesh síťové řady USA). Jednotlivé složky podle předpisu se vnesou do mísiče v pořadí, uvedeném v tabulce IV, přičemž chlorid železnatý se přidává v podobě roztoku v methanolu. Doba přidávání činí 5 minut, načež se mísič nechá běžet po

dalších 30 minut. Ke konci mísení se každý ze získaných práškových regenerátů nechá stát přes noc, načež se regenerát použije podle předpisu uvedeného v tabulce IV.

Z výsledků, uvedených rovněž v tabulce IV je zřejmé, že jedině při použití minerálního oleje v množství přibližně 4,7 hmotnostního % (vztaženo na celkové množství materiálu, vneseného do mísiče) nebo-li 5 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku se získá práškový regenerát velmi špatné zpracovatelnosti v mísicím zařízení. Takovýto práškový regenerát není použitelný při komerční výrobě, poněvadž zpracovatelnost v mísicím zařízení má rozhodující důležitost, aby bylo dosaženo racionálního a vysoce jakostního zpracování kaučukové směsi. Mooneyho viskozita je vyšší než 200.

I když množství minerálního oleje se v příkladu 6 značně zvýší na přibližně 12,1 hmotnostního % (14 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku), je zpracovatelnost v mísicím zařízení stále velmi špatná a získá se křehký nevulkanizovaný list, se kterým se jen nesnadno manipuluje, aniž by se rozpadl na kusy. Zvýšením množství změkčovadla se však sníží Mooneyho viskozita, avšak celkem vzato je nutno tento práškový regenerát rovněž považovat za nepoužitelný z komerčního hlediska.

Přidá-li se malé množství dipentenu (přibližně 2,75 hmotnostního % neboli 3 hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů kaučuku) jakožto změkčovadlo kromě minerálního oleje (regeneračního oleje) jako v příkladu 5, dosáhne se výrazného zlepšení zpracovatelnosti v mísicím zařízení. Toto je zřejmé z příkladu 7, který tím dokládá zřejmý vliv dipentenu jakožto změkčovadla při přímém regenerování kaučukového odpadu v tuhé fázi.

Příklady 8 až 10

V těchto příkladech se použije téhož laboratorního zařízení, kaučukového odpadu, předpisu, doby přidávání, další doby běhu mísiče a stárnutí regenerátu jako v příkladech 5 až 7.

Příklady 8 až 10 dokládají vliv pryskyřic talového oleje jakožto změkčovadla a možnost použití difenylguanidinu místo fenyldrazinu jakožto peptizačního činidla. V příkladech 8 a 9 se fenyldrazin rozpustí v methanolu a chlorid železnatý se disperguje v pryskyřicích talového oleje; jednotlivé složky se vnesou do mísiče v tomto pořadí: kaučukový odpad, fenyldrazin (rozpuštěný v methanolu), chlorid železnatý (dispergovaný v pryskyřicích talového oleje) a nakonec (v příkladu 8) regenerační olej. V příkladu 10 se chlorid železnatý rozpustí v methanolu a pak smísí s pryskyřicemi talového oleje. Jednotlivé složky se pak vnesou do mísiče v tomto pořadí: kaučukový odpad, difenylguanidin (práškový) a směs

chloridu železnatého a pryskyřic talového oleje. Ve všech těchto případech se pryskyřice talového oleje předem zahřejí na teplotu v rozmezí 30 až 40 °C, aby s nimi bylo možno snadněji manipulovat.

Z porovnání s výsledky uvedenými v tabulkách IV a V je možno konstatovat, že pryskyřice talového oleje, buď samotné, nebo ve směsi s regeneračním olejem, skýtají použitelné regeneráty a je tudíž možné se obejít bez dipentenu. Dále je z výsledků zřejmé, že fenyldrazin by mohl být nahrazen difenylguanidinem. Toto je výhodné z několika hledisek, poněvadž fenyldrazin je nákladný, nepříjemný při manipulaci a napadá pokožku. S práškovým difenylguanidinem se pracuje mnohem snadněji a příjemněji.

Příklady 11 až 16

V těchto příkladech se použije téhož laboratorního zařízení, kaučukového odpadu a doby zrání regenerátu jako v příkladech 5 až 7. Regenerace se provádí při teplotě místnosti. Velikost vsázky činí 300 g kaučukového odpadu. Délka doby přidávání je přibližně 3 minuty a mísič se pak nechá běžet dalších 12 minut, takže celková doba setrvání v mísiči je přibližně 15 minut. Práškový regenerát se ponechá stát přes noc, načež se použije podle předpisu, uvedeného v tabulce VI; podle tohoto předpisu obsahuje přírodní kaučuk, aby se snížila Mooneyho viskozita a zlepšily podmínky použití kaučukového regenerátu až na přibližně normální.

Mísení se provádí v laboratorním mísicím zařízení a získaná nevulkanizovaná kaučuková směs se použije pro výrobu zkušebních desek, které se vulkanizují 10 minut při teplotě 160 °C. Výsledky zkoušek s jednotlivými kaučukovými směsmi jsou uvedeny v tabulce VII.

Příklady 11 až 16 dokládají vliv změkčovadla. Při použití pryskyřic talového oleje jako takových se dosáhne dobré regenerace kaučukového odpadu. Jak je zřejmé z tabulky VII, dosáhne se dobrých výsledků i tak vysokým obsahem, jako je 20 hmotnostních dílů pryskyřic talového oleje na 100 hmotnostních dílů práškového kaučukového odpadu. Při nízkém obsahu pryskyřic talového oleje, zejména při obsahu pryskyřic talového oleje pod 8 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů práškového kaučukového odpadu je nutné podpořit účinek pryskyřic talového oleje přidáním dipentenu (příklad 1). Bez dipentenu je možno se zcela obejít při obsahu pryskyřic talového oleje přibližně 10 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů práškového kaučukového odpadu. Z příkladů 15, 16 a též 3 a 7 vyplývá, že použitím dipentenu se získá dobrý regenerát, i když se ho použije spolu s jinými změkčovadly v podobě minerálního

oleje. Jednou z nevýhod použití dipentenu však je jeho nepříjemný zápach. Použití jediného změkčovadla v podobě minerálního oleje neskýtá uspokojivé výsledky, jak vyplývá z příkladů 5, 6 a 16. Zpracovatelnost, tj. zpracovatelnost v mísicím zařízení, je v tomto případě nevalná a Mooneyho viskozita bude příliš vysoká, jestliže se ke kaučukové směsi nepřidá nevulkanizovaný přírodní kaučuk. Použije-li se minerálního oleje v množství 8 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku, má i tak malý přídavek, jako je 1 hmotnostní díl dipentenu na 100 hmotnostních dílů kaučuku (příklad 15) za následek zlepšení zpracovatelnosti v mísicím zařízení. Dobrých výsledků se dosáhne přidáním 3 hmotnostních dílů dipentenu na 100 hmotnostních dílů kaučuku, jak je patrné z příkladu 16.

Příklady 17 a 18

V těchto příkladech se porovnává fenyldiazin s difenylguanidinem jakožto složky v použité redoxové soustavě. V těchto příkladech se použije totéž laboratorní zařízení, kaučukový odpad, doba zrání regenerátu, velikost vsázky, délka trvání přídavku a úhrnná doba setrvání v mísiči jako v příkladech 11 až 16. Regenerace se provádí při teplotě místnosti. Předpis, mísicí zařízení, podmínky při vulkanizaci a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce VIII.

Z výsledků v této tabulce je možno konstatovat, že fenyldiazin je možno výhodně nahradit přibližně stejným množstvím difenylguanidinu, přičemž se získají ekvivalentní výsledky. Avšak obsah difenylguanidinu by měl být s výhodou nižší než obsah fenyldiazinu, poněvadž difenylguanidin

působí kromě toho jako urychlovač vulkanizace a mohl by vykonávat tento vliv při vulkanizaci uvažovaného hotového výrobku.

Příklad 19

Tento příklad popisuje regeneraci práškového kaučukového odpadu v provozním měřítku. K tomuto účelu se použije korytového mísiče s míchadlem vyrobeným z pásy o objemu 1 m³. Velikost vsázky činí 350 kilogramů práškového kaučukového odpadu, který byl rozmělněn na velikost částic pod 0,59 mm (30 mesh podle sítové řady USA). Při vnášení vsázky do korytového mísiče má práškový kaučuk teplotu přibližně 10 °C. Pak se přidá práškový difenylguanidin, načež se mísič nechá běžet po dobu přibližně 2 minut. Pak následuje přídavek pryskyřic talového oleje, které byly předem zahřáty na teplotu přibližně 40 °C, což má za následek zvýšení teploty vsázky o přibližně 6 °C. Nakonec se přidá chlorid železnatý rozpuštěný v methanolu. Přídavek pryskyřic talového oleje a chloridu železnatého si vyžádá dobu asi 5 minut. Jakmile je přidávání chloridu železnatého skončeno, nechá se mísič běžet po dalších asi 15 minut. Před testováním se regenerát ponechá stát přes noc.

Pro zkoušení takto získaného regenerátu se použije předpisu, který je uveden v tabulce VI. Mísení se provádí v mísiči Banbury a získaná kaučuková směs se použije k výrobě zkušebních desek, které se vulkanizují 10 minut při teplotě 160 °C. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce IX; z těchto výsledků je zřejmé, že se získá dobrý regenerát při výrobě v provozním měřítku.

Tabulka I

složky	Příklad 1		Příklad 2		Příklad 3		Příklad 4	
	hmotnostní množství, kg	%	hmotnostní množství, g	%	hmotnostní množství, g	%	hmotnostní množství, kg	%
práškový kaučuk	132	91,5	190	96,57	190	94,65	260	91
dipenten	1,5	1,05	4,5	2,29	4,5	2,24	3,0	1,05
pryskyřice talového oleje	9,75	6,76	—	—	—	—	19,5	6,83
regenerační olej*)	—	—	—	—	4	1,99	—	—
fenyhydrizin	0,3	0,21	1,5	0,76	1,5	0,75	2,1	0,74
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	0,6	0,42	0,75	0,38	0,75	0,37	1,05	0,38
		100 %		100 %		100 %		100 %
methylalkohol	1,35		4		—		5,0	
prostředek proti lepivosti**)	4,5		4		4		9,0	

*) aromatický minerální olej ESL 385

**) švédský kaolin

T a b u l k a I I

Předpis pro zkoušení	hmotnostní díly
práškový regenerát	100
kysličník zinečnatý	2
kyselina stearová	0,80
síra	1
urychlovač SANTOCURE (cyklohexylbenzothiazylsulfenamid)	0,60

T a b u l k a I I I

vlastnosti	práškový regenerát podle vynálezu (příklad 1)	práškový regenero- vaný kaučuk z Polska	práškový regenero- vaný kaučuk z NSR
tvrdost, ° Shore	66	54	56
pevnost v tahu, MPa	7,6	6,9	5,4
prodloužení při přetržení, %	190	340	230
pevnost v roztržení, N	55	42	38
hustota, g/cm ³	1,22	1,16	1,20

T a b u l k a I V

	Příklad 5		Příklad 6		Příklad 7	
	hmot- nostní díly	hmot- nostní %	hmot- nostní díly	hmot- nostní %	hmot- nostní díly	hmot- nostní %
Předpis:						
kaučukový odpad	300,0	93,90	300,0	86,58	300,0	91,32
regenerační olej	15,0	4,69	42,0	12,12	15,0	4,57
dipenten	—	—	—	—	9,0	2,74
fenylhydrazin	3,0	0,94	3,0	0,87	3,0	0,91
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	1,5	0,47	1,5	0,43	1,5	0,46
	319,5	100,00	346,5	100,00	328,5	100,00
methanol	15,0		15,0		15,0	
počáteční teplota, °C	25,5		26,0		25,5	
konečná teplota, °C	25,0		26,0		28,0	
zkušební výsledky (pozn. 1):						
Mooneyho viskozita, 100 °C, ML 1 + 4	>200		100		144	
tvrdost, ° Shore	62		52		64	
pevnost v tahu, MPa	7,0		6,0		10,3	
prodloužení při přetržení, %	210		230		240	
specifická hmotnost, g/cm ³	1,17		1,16		1,17	
pozn. č.	2		2		3	

pozn. 1:

Předpis pro zkoušení	hmotnostní díly	
Práškový regenerát	100	Míchání se provádí v mísiči po 20 minut
kysličník zinečnatý	2,0	
kyselina stearová	0,9	Zkušební desky se vulkanizují 10 minut při teplotě 160 °C
síra	1,1	
urychlovač SANTOCURE (cyk- lohexylbenzothiazylsulfen- amid)	0,8	

pozn. 2:

Zpracovatelnost v mísicím zařízení je velmi špatná. Získá se křehká, nevulkanizova-
ná deska, s níž téměř nelze manipulovat.

pozn. 3:

Zpracovatelnost v mísicím zařízení je uspokojivá.

Tabulka V

	Příklad 8		Příklad 9		Příklad 10	
	hmot- nostní díly	hmot- nostní %	hmot- nostní díly	hmot- nostní %	hmot- nostní díly	hmot- nostní %
Předpis						
práškový kaučukový odpad	300,0	87,34	300,0	91,57	300,0	91,74
regenerační olej	15,0	4,37	—	—	—	—
pryskyřice talového oleje	24,0	6,99	24,0	7,33	24,0	7,34
fenylhydrazin	3,0	0,87	2,1	0,64	—	—
difenylguanidin	—	—	—	—	1,5	0,46
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	1,5	0,43	1,5	0,46	1,5	0,46
	343,5	100,00	327,6	100,00	327,0	100,00
methanol	15,0		15,0		15,0	
počáteční teplota, °C		25,5		25,5		25,5
konečná teplota, °C		32		30		28,5
Zkušební výsledky (pozn. 1):						
Mooneyho viskozita, 100 °C, ML 1 + 4		100		132		137
tvrdost, ° Shore		62		66		67
pevnost v tahu, MPa		8,4		11,3		11,8
prodloužení při přetržení, %		250		260		260
specifická hmotnost g/cm ³		1,15		1,17		1,17
pozn. č.		2		3		3

Pozn. 1: viz tabulka IV

Pozn. 2: zpracovatelnost v mísiči uspokojivá

Pozn. 3: zpracovatelnost v mísiči dobrá

Tabulka VI

Předpis pro zkoušení	hmotnostní %
práškový regenerát	89,7
přírodní kaučuk	6,0
kysličník zinečnatý	1,9
kyselina stearová	0,8
síra	1,0
urychlovač SANTOCURE (cyklohexylben- zothiazylsulfenamid)	0,6
	100,0

Tabulka VII

	Příklad 11		Příklad 12		Příklad 13	
	hmot- nostní díly	hmot- nostní %	hmot- nostní díly	hmot- nostní %	hmot- nostní díly	hmot- nostní %
Předpis:						
práškový kaučukový odpad	100	87,34	100	84,89	100	82,78
pryskyřice talového oleje	13,7	11,96	17,0	14,43	20,0	16,56
minerální olej	—	—	—	—	—	—
dipenten	—	—	—	—	—	—
chlorid železnatý	0,5	0,44	0,5	0,42	0,5	0,41
difenylguanidin	0,3	0,26	0,3	0,26	0,3	0,25
	114,5	100,00	117,8	100,00	120,8	100,00
methanol	1,0		1,0		1,0	
vzrůst teploty, °C		+4		+3		+2
Zkušební výsledky						
Mooneyho viskozita 100 °C						
ML 1 + 4		45		37		32
tvrdost, ° Shore		64		60		61
pevnost v tahu, MPa		8,2		9,1		9,0
prodloužení při přetržení, %		280		320		320
specifická hmotnost, g/cm ³		1,2		1,16		1,15
pozn. č.		4		4		3

Tabulka VII — pokračování

	Příklad 14		Příklad 15		Příklad 16	
	hmot- nostní díly	hmot- nostní %	hmot- nostní díly	hmot- nostní %	hmot- nostní díly	hmot- nostní %
předpis:						
práškový kaučukový odpad	100	91,91	100	91,07	100	89,44
pryskyřice talového oleje	—	—	—	—	—	—
minerální olej	8,0	7,35	8,0	7,29	8,0	7,16
dipenten	—	—	1,0	0,91	3,0	2,68
chlorid železnatý	0,5	0,46	0,5	0,46	0,5	0,45
difenylguanidin	0,3	0,28	0,3	0,27	0,3	0,27
	108,8	100,00	109,8	100,00	111,8	100,00
methanol	1,0		1,0		1,0	
vzrůst teploty, °C		±0		+1,5		+0,5
Zkušební výsledky						
Mooneyho viskozita 100 °C,						
ML 1 + 4		68		60		49
tvrdost, ° Shore		61		60		57
pevnost v tahu, MPa		9,2		8,4		8,5
prodloužení při přetržení, %		220		230		250
specifická hmotnost, g/cm ³		1,16		1,16		1,16
pozn. č.		1		2		3

Pozn. 1:

Zpracovatelnost v mísiči velmi špatná; získá se křehká, nevulkanizovaná deska, s níž téměř nelze manipulovat, přes přídavek nevulkanizovaného přírodního kaučuku ke zkušebnímu předpisu.

Pozn. 2:

Zpracovatelnost v mísicím zařízení uspokojivá.

Pozn. 3:

Zpracovatelnost v mísicím zařízení dobrá.

Pozn. 4:

Zpracovatelnost v mísicím zařízení výborná.

Tabulka VIII

	Příklad 17		Příklad 18	
	hmotnostní díly	hmotnostní %	hmotnostní díly	hmotnostní %
Předpis:				
práškový kaučukový odpad	100	90,29	100	90,46
pryskyřice talového oleje	10	9,03	10	9,05
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	0,25	0,23	0,25	0,22
fenylhydrazin	0,50	0,45	—	—
difenylguanidin	—	—	0,30	0,27
	110,75	100,00	110,55	100,00
methanol	1,00		1,00	
vzrůst teploty, °C		+3,5		+2,9
Zkušební výsledky (pozn. 1):				
Mooneyho viskozita, 100 °C, ML 1 + 4		100		36
tvrdost, ° Shore		72		71
pevnost v tahu, MPa		70		8,3
prodloužení při přetržení, %		8,4		230
specifická hmotnost, g/cm ³		230		1,21
		1,20		
Pozn. 1:				
Předpis pro zkoušení		hmot. %		
práškový regenerát		95,2	Mísení se provádí v laborator-	
kysličník zinečnatý		2,0	ním mísicím zařízení	
kyselina stearová		0,8		
síra		1,0	Zkušební desky se vulkanizují	
urychlovač SANTOCURE Mohr (cyklohexylbenzothiazylsulfen- amid)		1,0	15 minut při teplotě 143 °C	

Tabulka IX

	Příklad 19	
	hmotnostní díly	hmotnostní %
Předpis:		
práškový kaučukový odpad	100	87,18
pryskyřice talového oleje	13,9	12,12
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	0,5	0,44
difenylguanidin	0,3	0,26
	114,7	100,00
methanol	1,0	
Zkušební výsledky:		
Mooneyho viskozita, 100 °C, ML 1 + 4		~50
tvrdost, ° Shore		64
pevnost v tahu, MPa		10,7
prodloužení při přetržení, %		310
specifická hmotnost, g/cm ³		1,19

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob regenerace kaučuku, při němž se mletý nebo rozdrčený kaučukový odpad v podobě částic o velikosti nanejvýš 1 mm, s výhodou nanejvýš 0,8 mm, který byl prakticky zbaven své textilní nebo kovové složky, odbourá pomocí chemických regeneračních činidel, která zahrnují redukční činidlo, chlorid oxidovatelného kovu skupiny železa a změkčovadlo, a při němž se regenerace provádí v tuhé fázi v plynu obsahujícím kyslík nebo sestávajícím z volného kyslíku při teplotě nanejvýš 100 °C, s výhodou nanejvýš 80 °C, mícháním v mísiči práškových látek tak dlouho, až redukční činidlo prakticky úplně zreaguje s dvojnými vazbami v kaučuku, vyznačující se tím, že se jako redukční činidlo přidá buď fenylhydrazin v hmotnostním množství 0,2 až 1 proc., nebo difenylguanidin v hmotnostním množství 0,2 až 0,8 %, chlorid kovu skupiny železa se přidá v hmotnostním množství 0,1 až 0,4 %, jako změkčovadlo se přidá alespoň jedna látka ze skupiny zahrnující pryskyřici talového oleje a dipenten, popřípadě ve směsi s jiným změkčovadlem, a míchání, jímž se dosáhne regenerace, se nechá probíhat po dobu nanejvýš 30 minut, přičemž celkové hmotnostní množství změkčovadla činí nanejvýš 17,5 %, hmotnostní množství dipentenu činí nanejvýš 5 %, hmotnostní množství pryskyřic talového oleje činí nanejvýš 17,5 %, hmotnostní množství dipentenu v případě, že se jej použije jako jediného změkčovadla nebo ve směsi s jiným změkčovadlem, činí 0,5 až 5 %, hmotnostní množství pryskyřic talového oleje v případě, jestliže se použije jako jediné změkčovadlo nebo ve směsi s jiným změkčovadlem než s dipentenem, činí 7 až 17,5 proc., hmotnostní množství změkčovadla, jiného, než je pryskyřice talového oleje a dipenten, činí nanejvýš 10 % a hmotnostní

množství pryskyřic talového oleje v případě, že se použijí spolu s dipentenem, se mění v opačném poměru k hmotnostnímu množství dipentenu a činí 8 až 16 % při hmotnostním množství dipentenu 5 až 0,5 %, přičemž veškeré výše uvedené procent. údaje se vztahují na celkové hmotnostní množství směsi kaučukového odpadu, redukčního činidla, chloridu kovu skupiny železa a změkčovadla.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se míchání provádí při teplotě nanejvýš 80 °C.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se míchání provádí při teplotě nanejvýš 60 °C.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se kaučukový odpad zpracuje v podobě částic o velikosti nanejvýš 0,8 mm.

5. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se kaučukový odpad zpracuje v podobě částic o velikosti nanejvýš 0,4 mm.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se míchání provádí po dobu 3 až 15 minut.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že jakožto chlorid oxidovatelného kovu skupiny železa se přidá chlorid železnatý.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že jakožto redukční činidlo se přidá difenylguanidin v hmotnostním množství 0,3 až 0,5 %.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že se přímá regenerace provádí za míchání v mísiči opatřeném míchadlem typu oběžného kola, které se otáčí obvodovou rychlostí řádově 2000 m/min.

10. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že se přímá regenerace provádí za míchání v korytovém mísiči opatřeném míchadlem vytvořeným z pásy.