

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-1751**
(22) Přihlášeno: **21.10.2000**
(30) Právo přednosti: **22.10.1999 DE 19950965**
(40) Zveřejněno: **14.08.2002**
(Věstník č. 8/2002)
(47) Uděleno: **14.12.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **25.01.2012**
(Věstník č. 4/2012)
(86) PCT číslo: **PCT/DE2000/003734**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/029121**

(11) Číslo dokumentu:

302 953

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08J 11/08 (2006.01)
C08C 19/08 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
JP 55078031; JP 54117594; CZ PV 1995-1665.

(73) Majitel patentu:
KET KUNSTSTOFF- UND ELASTTECHNIK GMBH
LIEGAU-AUGUSTUSBAD, Liegau-Augustusbad, DE
Krieg Gerhard, Kirchseelte, DE

(72) Původce:
Alsdorf Peter, Radeberg, DE
Krieg Reinhard, Lübbenau/Spreewald, DE
Wenske Günther, Liegau-Augustusbad, DE

(74) Zástupce:
Ing. Jiří Chlustina, Jana Masaryka 43-47, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby devulkanizátu z rozmělněných
pryžových odpadů a způsob výroby
devulkanizační směsi**

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu výroby devulkanizátu z rozmělněných pryžových odpadů. Pro rozrušení sírových můstků na povrchu rozmělněných pryžových odpadů a pro jejich aktivaci pro novou vulkanizaci se nabobtnává pryžová struktura povrchu zrna rozmělněných pryžových odpadů a takto předem připravené pryžové odpady se ve vyhříváném a chlazeném směšovací zařízení směšují s devulkanizační přísadou, která sestává z aktivátoru vulkanizace, urychlovače vulkanizace a zpomalovače vulkanizace, a v procesu vznikajícím třecím teplem se přitom ohřívají na výstupní teplotu 105 až 150 °C a následně ihned ochlazují. Řešení se rovněž týká způsobu výroby devulkanizační směsi, při kterém se devulkanizát vyrobený popsaným způsobem, vulkanizační prostředek, pojivo a případně pomocné prostředky se navzájem smísí a zrno devulkanizátu se rovnoměrně pokryje těmito přísadami.

CZ 302953 B6

Způsob výroby devulkanizátu z rozmělněných pryžových odpadů a způsob výroby devulkanizační směsi

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby devulkanizátu z rozmělněných pryžových odpadů a způsob výroby devulkanizační směsi.

10

Dosavadní stav techniky

Pro devulkanizaci pryžových odpadů se až dosud používají různé technologie a jejich kombinace, jako je působení tepla, to jest tepelné odbourávání řetězců molekul pryže, působení kyslíku, popřípadě ozonu, to jest oxidační odbourávání, mechanická destrukce působením silných stříhových, tlakových a třecích sil, to jest mechanické odbourávání, a působení chemikálií, to jest chemicko-redukční odbourávání. V jednotlivých případech se jedná o zavádění energie v nejrůznějších formách ke štěpení pryžových a sírových vazeb. Při všech dosud známých způsobech však kromě k rozrušení mono-, popřípadě bisulfidických vazeb pryže dochází také ke značnému 20 krakování C–C vazeb makromolekul pryže, z čehož vyplývá nevyhnutelná změna fyzikálních a chemických vlastností výsledného devulkanizátu.

Dokument JP 54 117 594 A popisuje způsob výroby recyklované pryže, při kterém se vytváří směs z rozmělněné pryžové moučky, thiofenolu, butylaminu a recyklačního oleje. Tato směs se 25 zpracovává v autoklávu za tlaku par 4 bar (tj. 0,4 MPa) a teploty 120 až 220 °C. Produkt syntézy se následně suší za pokojové teploty a následně válcuje v tenkou vrstvu. Tento proces vede k nabobtnání rozmělněné pryžové moučky v celém jejím objemu. Proces devulkanizace probíhá v celém objemu, nejen na povrchu pryžových částic. V důsledku slisování nelze tento materiál zpracovávat metodou vstřikovacího liti.

30

Úkolem vynálezu je nalezení způsobu výroby devulkanizátu z rozmělněných pryžových odpadů a způsobu výroby devulkanizační směsi, které budou bez znatelné ztráty vlastností vhodné pro opětné zpracování v nové produkty.

35

Podstata vynálezu

Uvedený úkol řeší a nedostatky známých řešení tohoto druhu do značné míry odstraňuje způsob výroby devulkanizátu z rozmělněných pryžových odpadů podle vynálezu, jehož podstata spočívá 40 v tom, že pro rozrušení sírových můstků na povrchu rozmělněných pryžových odpadů a pro jejich aktivaci pro novou vulkanizaci se nabobtnává pryžová struktura povrchu zrna rozmělněných pryžových odpadů a takto předem připravené pryžové odpady se ve vyhřívání a chlazeném směšovací zařízení směšují s devulkanizační přísadou, která sestává z aktivátoru vulkanizace, urychlovače vulkanizace a zpomalovače vulkanizace, a v procesu vznikajícím třecím 45 teplem se přitom ohřívají na výstupní teplotu 105 až 150 °C a následně ihned ochlazují.

Pro nabobtnání pryžové struktury povrchu zrna se přidává talový olej a/nebo stávající polaritě elastomerní báze pryže přizpůsobené změkčovací oleje a/nebo organické kyseliny.

50

Ke směsi rozmělněných pryžových odpadů s devulkanizační přísadou se před dosažením výstupní teploty dále přidávají zdroje kyslíkových radikálů a případně lapače radikálů.

Devulkanizační přísada s výhodou obsahuje změkčovací olej.

Jako urychlovač vulkanizace se s výhodou použije CBS nebo MBT/DPG nebo DCBS nebo Thiuram a jako aktivátor vulkanizace se použije oxid zinečnatý v kombinaci s kyselinou stearovou nebo zinkovou solí kyseliny stearové.

- 5 Jako zpomalovač vulkanizace se naopak použije talový olej nebo organické kyseliny.

Jako zdroj kyslíkových radikálů se s výhodou použije peroxid, popřípadě v kombinaci s lapačem radikálů.

- 10 Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby devulkanizační směsi, při kterém se devulkanizát vyrobený výše popsaným způsobem, vulkanizační prostředek, pojivo a případně pomocné prostředky se navzájem smísí a zrno devulkanizátoru se rovnoměrně pokryje těmito přísadami.

- 15 Zrno devulkanizátu se přitom rovnoměrně pokryje přísadami tak, že nabobtnává pryžová struktura povrchu zrn rozmělněných pryžových odpadů a takto předem připravené pryžové odpady se po vrstvách mísením povrství těmito přísadami.

- 20 Rozmělněné pryžové odpady jsou tedy na svém povrchu šetrně devulkanizovány při zachování délky makromolekul elastomerní báze pryže, přičemž jsou rozrušeny a pro novou vulkanizaci aktivovány sírové můstky na povrchu rozmělněných pryžových odpadů. Rozmělněné pryžové odpady, například prášek, granulát a podobně, jsou na svém povrchu šetrně devulkanizovány a tím opět aktivovány pro opětovnou vulkanizaci. Při zachování délky makromolekul elastomerní báze pryže a vlastností výchozího materiálu jsou rozrušeny a pro novou vulkanizaci aktivovány poly-, bi- nebo monosulfidické sírové můstky pryžové matrice na povrchu rozmělněných pryžových odpadů.

- 30 Na povrchu devulkanizované pryžové odpady jsou přidavně aktivovány zdrojem kyslíkových radikálů, například v průmyslu pryže použitelnými peroxidy. Tento doplňkový nebo souběžně probíhající proces aktivace, který je zaměřen na dvojné vazby přítomné ještě v pryžové matici, vytváří další místa možného zesílení a zajišťuje maximální fázové vazby pryžového zrna s čerstvou směsí, popřípadě s různými pojivy v devulkanizační směsi. Vyloučí se tak vznik slabých vazebních fází, chudých na přítomnost urychlovacího prostředku a zesílení, a zajistí se tak vysoké fyzikální vlastnosti produktu.

- 35 Takto přidavně aktivované a devulkanizované pryžové odpady jsou opatřeny lapačem radikálů, to jest zdrojem kyslíkových radikálů, aktivované a devulkanizované rozmělněné pryžové odpady obsahují lapač radikálů, například v průmyslu pryže používaný prostředek na ochranu proti stárnutí (ASM). Takto se dosáhne zpomalení kinetiky vulkanizace.

- 40 Devulkanizační směs podle vynálezu sestává z devulkanizátu podle vynálezu, vulkanizačního prostředku, pojiva a případných pomocných technologických prostředků.

- 45 Jako vulkanizační prostředek se používá síra. Jako pojivo se používají materiály, které odpovídají pryžové bázi pryžových odpadů. Například, pro EPDM-pryž se jako pojivo používá EPDM v plynné fázi a pro NR/SBR-pryž se jako pojivo používá prášková NR/SBR-pryž.

- 50 K dosažení potřebné vulkanizace a vlastností vulkanizátu se používají speciální pomocné prostředky pro vázání zbylého vzduchu, popřípadě vlhkosti, jako jsou oxid vápenatý a saze. Pro dosažení tekutosti, která je zapotřebí pro vstřikovací liti, se používají prostředky pro zvýšení tekutosti, například prostředek „Struktol EF 44“ nebo „Struktol EF 66“, nebo prostředky pro vytváření gelu, například kyselina křemičitá a/nebo kaolin v kombinaci se změkčovacím olejem, například parafinovým olejem, nebo se zinkovou solí kyseliny stearové.

- 55 Při způsobu podle vynálezu se používají pryžové odpady zesílené sírou. Tyto pryžové odpady mohou být tvořeny technologickými odpady z výroby pryžových výrobků nebo také zmetky

z pryže, na granulát nebo moučku rozmělněnými starými pneumatikami nebo recyklovanou starou pryží.

5 Nabobtnává se pryžová struktura povrchu zrna rozmělněných pryžových odpadů a takto předem připravené pryžové odpady se ve vyhřívaném a chlazeném směšovací zařízení směšují s mechanicko-chemicky-redukční devulkanizační přísadou a ohřívají se přitom na výstupní teplotu 105 až 150 °C a následně ihned ochlazují.

10 Pro nabobtnání pryžové struktury povrchu zrna se přidává talový olej a/nebo stávající polaritě elastomerní báze pryže přizpůsobené změkčovací oleje, jako je parafinový olej, aromatické, naftenické oleje a podobně, a/nebo organické kyseliny, například kyselina benzoová. Tím se dosáhne rozvolnění struktury pryže na povrchu pryžových zrn a vniknutí chemikálií v navazujících fázích zpracování do hloubky řádu nm.

15 V teplotním rozsahu 105 až 150 °C probíhá zásluhou devulkanizační přísady chemicko-redukčním procesem devulkanizace. Ohřevu se v podstatě dosahuje technologickým teplem z tření. Produkt se s výhodou zahřívá až na výstupní teplotu 135 °C. Aby se vyloučil na devulkanizaci navazující proces vulkanizace, je chemicko-redukční proces veden tak, aby se rozmělněné pryžové odpady nacházely v aktivním teplotním rozsahu jen krátkodobě.

20 Ke směsi rozmělněných pryžových odpadů s devulkanizační přísadou se před dosažením výstupní teploty s výhodou přidávají zdroje kyslíkových radikálů a případně lapače radikálů. Tento aktivizační proces, který probíhá souběžně s popsaným procesem nebo doplňkově k němu, slouží k aktivaci přítomných dvojných vazeb pryže a sírových vazeb pryžové matrice na povrchu zrn
25 pryže pomocí aktivizačně působících chemikálií, jako jsou zdroje kyslíkových radikálů, které se spolu s případnými lapači radikálů přidávají po smísení rozmělněných pryžových odpadů s devulkanizační přísadou, které se se směsí dále mísí až do dosažení výstupní teploty, načež se směs ochladí.

30 Používá se s výhodou kryogenně mletá pryžová moučka, přičemž je možná libovolná velikost zrna i granulát.

Devulkanizační přísada je tvořena směsí chemikálií, která sestává z aktivátoru vulkanizace, urychlovače vulkanizace, zpomalovače vulkanizace a případně změkčovacího oleje.

35 Jako urychlovač vulkanizace, popřípadě aktivátor vulkanizace, se použijí v průmyslu pryže běžné chemikálie, jako je například CBS nebo MBT/DPG nebo DCBS nebo Thiuram, a jako aktivátor vulkanizace se použije oxid zinečnatý v kombinaci s kyselinou stearovou nebo zinkovou solí kyseliny stearové.

40 Jako zpomalovač vulkanizace se použije talový olej nebo organické kyseliny, například kyselina benzoová.

Jako změkčovací olej se pro EPDM-odpady může použít parafinový olej.

45 Jako zdroj kyslíkových radikálů se použijí v průmyslu pryže běžné peroxidy, popřípadě v kombinaci s lapači radikálů, například antioxidanty, ochrannými prostředky proti stárnutí a podobně, což však není podmínkou ve všech případech.

50 Výroba devulkanizačové směsi podle vynálezu se může provádět v samostatné, od výroby devulkanizátu oddělené druhé fázi míchání, s výhodou v tomtéž zařízení, nebo v jednostupňovém procesu.

V druhé fázi zpracování se devulkanizát zpracovává v devulkanizátovou směs. Devulkanizát, vulkanizační prostředek, pojivo a případně pomocné prostředky se navzájem smísí tak, že zrno devulkanizátu se rovnoměrně pokryje těmito přísadami.

- 5 Jako vulkanizační prostředek, pojivo a případně pomocné prostředky se použijí výše uvedené sloučeniny.

Kromě dvoustupňového způsobu je také možná jednostupňová výroba devulkanizátové směsi. Obě fáze procesu, to jest devulkanizace a mísení devulkanizátové směsi, se za tím účelem navzájem sloučí a procesy vlastní reakce, to jest aktivace a devulkanizace, se přesunou do procesu vulkanizace se zvyšující se teplotou. Provede se to tak, že se nabobtnává pryžová struktura povrchu zrn rozmělněných pryžových odpadů a takto předem připravené pryžové odpady se po vrstvách mísením povrství urychlovačem vulkanizace, aktivátorem vulkanizace, vulkanizačním prostředkem, pomocnými prostředky, pojivy, zdrojem kyslíkových radikálů a lapačem kyslíkových radikálů.

Podle vynálezu se k výrobě devulkanizátu podle vynálezu za definované aktivační teploty použije mechanicko/chemicko redukční nebo mechanicko/chemicko-redukční a aktivační způsob, který ušetří strukturu elastomeru. Takto vyrobené devulkanizáty jsou na povrchu zrn pryže devulkanizovány a aktivovány. Tento postup je možný u všech sírou zesíťovaných vulkanizátů. Podstatné je, aby byly zachovány fyzikální a chemické vlastnosti výchozího pryžového materiálu, takže jejich smísení v množství až 50 % v průmyslu pryže běžnými mísicími technologiemi s čerstvými směsami je možné bez znatelné ztráty fyzikálních vlastností, která nepřekročí 5 %.

25 Ve vyhřívaném a chlazeném mísicím zařízení probíhá na principu impulsního zvířování mechanickou cestou speciálně definovaný přísun energie do pryžového zrna, zejména třením zrn mezi sebou navzájem nebo v kontaktu s míchacím orgánem. Takto se dosáhne zapracování chemicko-redukčních, popřípadě aktivačních chemikálií, které také rozrušují sírové můstky, do povrchu pryžových zrn, a to do hloubky, která je definovaně regulovatelná parametry procesu. Takto se docílí definované lokalizace těchto chemikálií pro účely devulkanizace.

Při následném ochlazení mísicího zařízení lze přesně v čase regulovat působení teploty, popřípadě materiál lze okamžitým rychlým ochlazením vyvést z rozsahu aktivních teplot, čímž lze potlačit počínající vulkanizaci a možné hromadění tepla.

35 Při popsaném procesu dochází k natavování chemikálií a tím k jejich homogennímu rozložení ve směsi. V průběhu procesu spojitě vzrůstající teplota vzniká vzájemným třením částic. Mísicí zařízení se po ukončení procesu ochladí na jeho výchozí teplotu. Není zapotřebí přívod tepla z vnějšího zdroje, popřípadě se tento přívod reguluje podle pracovního objemu daného konkrétního mísicího zařízení. K provádění chemicko-redukčního procesu je zapotřebí teplota v rozsahu 105 až 135 °C. Materiál by měl být teplotě v tomto aktivním rozsahu vystaven po dobu 60 až 240 sek. Chemikálie se přitom uvedou v aktivní stav, při kterém štěpí sírové řetězce. Toto štěpení sírových můstků probíhá tak, že sírové můstky se chemicko-redukčně naruší a na dva S-konce narušených můstků se aktivně navážou štěpené produkty urychlovacího prostředku. 45 Jedná se přitom o takové urychlovací prostředky, jako je CBS, MBT/DPG, DCBS, Thiuram a podobně. V průběhu normální vulkanizace se urychlovací prostředky štěpí, narušují dvojné vazby elastomeru a S-konci jejich produktů štěpení se váží na volné valence pryže. V průběhu další vulkanizace pak takto zprostředkují rychlé zesíťování makromolekul pryže sírou, kdy se znovu odštěpí a nechají rychle navázat síru nebo se samy zúčastní zesíťování.

50 V procesu devulkanizace je chemická aktivační energie urychlovacího prostředku využita jen k narušení sírových řetězců. Uhlíkové můstky elastomerů zůstanou přitom nedotčeny.

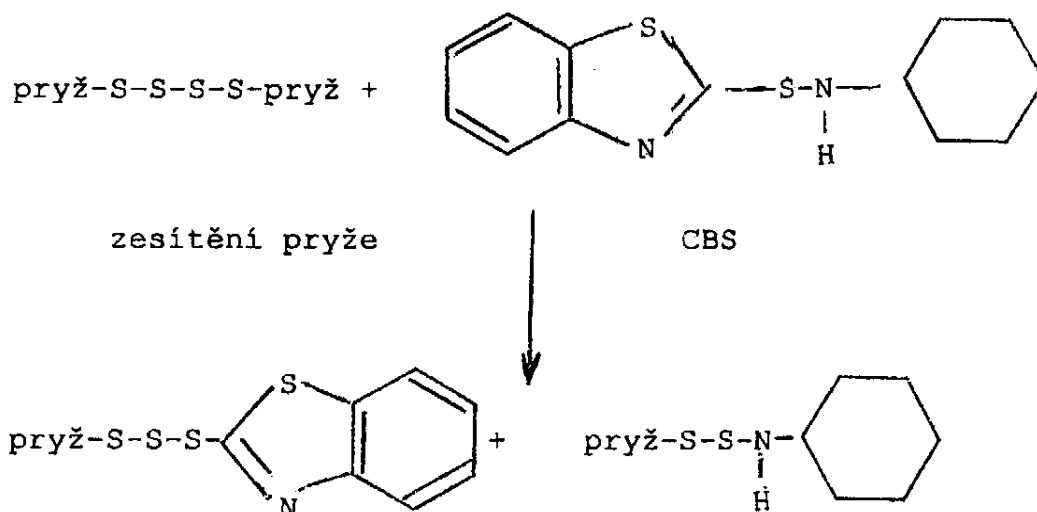
Délka makromolekul elastomerní báze pryže a tím také vlastnosti výchozího materiálu, to jest původní směsi, zůstanou zachovány, takže je zajištěno, že do čerstvé směsi lze bez znatelné

ztráty fyzikálních vlastností vmísit a navázat vysoký podíl devulkanizátu, který může představovat až 50 % hmotn. Je to umožněno tím, že mezi devulkanizátem a strukturou čerstvé směsi dochází k bezprostřednímu zesílení.

5 Je známo, že při vulkanizaci čerstvých směsí, ke kterým se přidá nezpracovaná pryžová moučka z vulkanizovaných pryžových odpadů, dochází v částicích moučky k další, případně nadměrné vulkanizaci. Při tomto procesu se z oblasti, která bezprostředně hraničí s povrchem pryžových zrn, odebírá síra a urychlovač vulkanizace, takže se zde výrazně sníží hustota zesílení. V důsledku toho se zhorší úroveň fyzikálních vlastností celého materiálu. Nejsou dostatečně
10 zajištěny fázové vazby mezi směsí čerstvé pryže s pojivem a částicemi moučky. Z tohoto důvodu bylo až dosud možno přidávat k čerstvým pryžovým směsím beze ztráty vlastností výsledného produkt jen velmi malá množství pryžové moučky z vulkanizovaných pryžových odpadů.

15 Přísadou peroxidu se působí proti výše uvedenému procesu. Z peroxidu se odštěpují aktivní kyslíkové radikály. V součinnosti s výše popsaným mechanismem devulkanizace dochází k přidavné aktivaci přítomných dvojných vazeb pryžové matrice staré pryže, zásluhou čehož se ve srovnání s dosud známými způsoby výrazně zvýší hustota zesílení a potlačí se výše popsaný proces.

20 Chemicko-redukční proces si lze představit následovně:



Při štěpení a reakci CBS vzniká jako produkt reakce směs disulfidu se sulfonamidem. Nevznikají žádné na oxidaci citlivé merkaptanové sloučeniny, což je velkou výhodou, protože zásluhou těchto reakcí, které působí proti navazování kyslíku, se až do nové vulkanizace zachová aktivní stav.

Použití talového oleje, který obsahuje vysoký podíl pryskyřičných a mastných kyselin, a organických kyselin, například karbonových kyselin a kyseliny benzoové, v kombinaci s obvyklými změkčovacími oleji, podporuje proces chemicko–redukčního štěpení sírových můstků. Složka pryskyřičných kyselin zpomaluje při nové vulkanizaci na povrchu pryžových zrn kinetiku vulkanizace, což je významné pro navázání čerstvého materiálu. Podpoří se tak fázová vazba pryžových zrn s pojivem. Kromě toho má talový olej vysokou lepivost, která umožňuje za procesu probíhající nanášení chemikálií na povrch pryžových zrn po vrstvách. Další při procesu používané oleje, jako jsou parafínový olej a aromatické, naftenické oleje, které je třeba přizpůsobit stávající polaritě elastomerní báze pryže, přispívají k rozvolnění struktury pryže na povrchu pryžových zrn. Takto je umožněno proniknutí chemikálií do hloubky řádu nm. Použitým olejům se tedy přisuzuje funkce zavádění a distribuce aktivních urychlovacích látek a peroxidu.

Další důležitou látkou při devulkanizaci je oxid zinečnatý, který je aktivační látkou pro urychlovače, v kombinaci s kyselinou stearovou v průběhu procesu devulkanizace a pozdější vulkanizace.

5 Kyselina stearová v kombinaci s urychlovači představuje reakční potenciál, který má při pozdější vulkanizaci zpomalovací účinek, při reakci se zinkovou bělobou však vznikají aktivačně působící reakční produkty. Kyselina stearová kromě toho podporuje rovnoměrné rozložení plniva, popřípadě zlepšuje tekutost při vstřikovacím lití.

10 Saze, kyselina křemičitá a kaolin se používají pro zlepšení sypkosti a k adsorpci vzduchu a vlhkosti. Takto se předejde mikroporéznosti vulkanizátů, která by zhoršovala jejich vlastnosti.

15 Snížení intenzity nové vulkanizace lze přičíst oxidačním procesům, to jest navazování kyslíku na volné aktivní vazby. Prostředky pro ochranu proti stárnutí, které působí proti oxidačnímu stárnutí pryže, jsou při procesu výhodné a automatické při kombinaci peroxid/ASM. V případě kryogenně mletých pryžových odpadů je tato moučka proti napadení kyslíkem do značné míry chráněna dusíkem, který je v této moučce ještě po delší dobu přítomen. Podobně jsou současně konzervována i aktivní místa vazeb, která vznikla procesem mechanického mletí.

20 Zpracování devulkanizátové směsi se může provádět na normálně vybavených vstřikovacích strojích pro pryž. Sypkost materiálu umožňuje jeho přísun pomocí násypky s míchadly. Výhodnost použití vstřikovacího lití spočívá především v tom, že vtažením do šneku se dosáhne předběžného zhuštění materiálu, čímž se ze suroviny téměř úplně vytěsni vzduch, který by se škodlivě projevil například při lisování. Zbylý vzduch je vázán sazemi.

25 Teprve devulkanizátová směs podle vynálezu umožňuje zpracování upraveného pryžového odpadu vstřikovacím litím. Zásadou toho lze efektivním procesem vulkanizace vyrábět pryžové výrobky s velmi komplikovanou geometrií. Na rozdíl od dosud ke zpracování pryžového odpadu používaného lisování k výrobě jednoduchých pryžových výrobků, jako jsou desky na podlahy a podobně, nabízí se zde použití vstřikovacího lití, protože materiál je již vtažením do šneku předběžně zhuštěn, zásluhou čehož se výrazně sníží obsah vzduchu v devulkanizátové směsi, což není případ dosavadních odpadových pryžových materiálů a lisování, takže to může vést ke vzduchovým vměstkům a k problémům s kvalitou výrobků, protože až dosud zpracovávané odpadové pryžové materiály nemají žádnou nebo mají jen nepatrnou tekutost a lze pouze slisovat jejich strukturu. Při vstřikovacím lití obvykle používaný vstřikovací tlak vyvolává další zhuštění devulkanizátové směsi podle vynálezu. Devulkanizátová směs prochází v průběhu procesu vstřikovacího lití rozváděcím systémem ve vstřikovací nástroji a velmi úzkým průchodem v přechodu mezi nálitkem a vlastním odlitkem. K nejvyššímu stlačení materiálu dochází při procesu vstřikovacího lití, jak je známo, právě v této oblasti, kde také dochází k velmi vysokému stříhovému namáhání a tím k ohřevu tohoto materiálu. Proces vulkanizace tedy začne rázově a je ukončen teplotou nástroje po dobu vulkanizace. Rychlost vulkanizace devulkanizátové směsi odpovídá rychlosti vulkanizace čerstvé pryže. Velmi dobrá tekutost devulkanizátové směsi zaručuje přesné vyplnění dutin nástroje i při jejich nejsložitější geometrii. Vzduchové vměstky způsobují ve srovnání s čerstvou pryží při procesu vstřikovacího lití k výrobě pryžových dílců podstatně méně problémů, a to zásluhou zrnité struktury devulkanizátové směsi. Ulpívání pryžových výrobků z devulkanizátové směsi na nástroji je méně výrazné než u pryžových výrobků z čerstvé pryže, což znatelně usnadňuje vyjímání pryžových výrobků ze vstřikovacího nástroje. Ke zpracování devulkanizátové směsi se mohou použít všechny vstřikovací lící stroje a vstřikovací nástroje, které se obvykle používají ke zpracování čerstvé pryže.

50 Vstřikování se provádí pod vysokým tlakem, obvykle přibližně 190 až 210 MPa. Za tohoto tlaku dochází při vstřikovacím lití v úzkém průchodu mezi nálitkem a vlastním odlitkem obvykle k tomu, že devulkanizát je vystaven velmi vysokému stříhovému namáhání. Zejména toto stříhové namáhání zajišťuje vysokou hustotu zesílení devulkanizátové směsi, kterou se dosáhne

střední až vysoké jakosti vulkanizátu, která je srovnatelná s jakostí dosahovanou u čerstvých směsí.

Předmětem vynálezu je tedy také použití devulkanizátu jako přísady do čerstvých pryžových směsí.

Příklady provedení vynálezu

Podstata vynálezu je dále objasněna na příkladech jeho provedení.

Příklad provedení I

Předpis pro výrobu devulkanizátu pro výrobu devulkanizátové směsi

výchozí materiál:	technologické EPDM–pryžové odpady
rozmělnění, velikost částic:	0 až 400 μm
devulkanizační chemikálie:	CBS, talový olej, peroxid, lapače radikálů
použité mísicí zařízení:	vyhřívané/chlazené mísicí zařízení (firma Hentschel), celkový objem 200 l, využitý objem 160 l, hmotnost vsázky 65 kg (součinitel plnění cca 0,65)

Receptury devulkanizace:

Složky (teoretické díly)

	recept 1	recept 2
pryžová moučka (EPDM)	100,00	
pryžová moučka (NR/SBR)		100,00
talový olej	6,00	14,00
parafinový olej	5,00	
kyselina benzoová	0,40	
urychlovač CBS	2,50	2,50
oxid zinečnatý	1,50	1,50
kyselina stearová	0,70	0,70

Průběh procesu

nenastavuje se žádné chlazení a vyhřívání

otáčky se nastaví v závislosti na velikost vsázky (v laboratoři 3000 ot./min., ve výrobě 600 ot./min.)

	pracovní operace	teplota	dobu	poznámka
1.	do vyhřívaného mísicího zařízení se naplní pryžová moučka, talový olej, para-	55 °C	0 min.	

finový olej a kyselina
benzoová

- | | | | | |
|----|--|-----------|---------|--------------------------------------|
| 5 | 2. míchání nejvyšší rychlostí
(600 resp. 3000 ot./min.) | | | redukce reaktivity
pryžového zrna |
| | 3. přidání CBS, ZnO a kyseliny
stearové | při 90 °C | | |
| 10 | 4. míchání nejvyšší rychlostí
(600 resp. 3000 ot./min.) | | | proces devulkanizace |
| | 5. přemístění směsi do chlazeného
mísicího zařízení | 135 °C | 16 min. | |
| 15 | 6. chlazení směsi v chlazeném
mísicím zařízení | | | ukončení reakce
devulkanizátu |
| | 7. vyprazdňování | 45 °C | 8 min. | |
| 20 | celková doba míchání | | 24 min. | |

Příklad provedení 2

25

Výroba devulkanizátové směsi

Složky (teoretické díly)

	recept 1	recept 2
devulkanizát podle receptu 1	100,00	
devulkanizát podle receptu 2		100,00
EPDM v plynné fázi 80 % (pojivo)	9,50	
saze (vázáni vzduchu)		0,40
NR-prášek nebo NR-latex (pojivo)		6,00
mletá síra (vulkanizační prostředek)	1,50	2,00
peroxid 98 % (zdroj kyslíkových radikálů)	1,00	1,00
ochranný prostředek proti stárnutí (lapač radikálů)	0,10	0,10

Průběh procesu

30

nenastavuje se žádné chlazení a vyhřívání

pokud není uvedeno něco jiného, nastaví se otáčky v závislosti na velikosti vsázky (v laboratoři 3000 ot./min., ve výrobě 600 ot./min.)

	pracovní operace	teplota	dobu	poznámka
5	1. do vyhřívaného mísicího zařízení se naplní devulkanizát podle receptu 1 nebo 2 a síra	cca 50 °C	0 min.	
10	2. míchání nejvyšší rychlostí (600 resp. 3000 ot./min.)			vázání síry na povrch pryžových zrn
	3. přidání pojiv, kaolinu kyseliny křemičité a ztekucovacích prostředků	při 70 °C		
15	4. míchání nejvyšší rychlostí (600 resp. 3000 ot./min.)			smísení, homogenizace
	5. přidání peroxidu a ASM	při 80 °C		
20	6. míchání střední rychlostí (600 resp. 1500 ot./min.)			smísení, homogenizace navázání
25	7. přemístění směsi do chlazeného mísicího zařízení	při 95 °C	10 min.	
	8. ochlazení směsi v chlazeném mísicím zařízení			
30	9. vyprazdňování	45 °C	6 min.	dosažení expediční teploty
35	celková doba míchání		16 min.	
	Charakteristika devulkanizátové směsi			
40	Devulkanizátová směs je vzhledem a vlastnostmi podobná devulkanizátu. Zásadou zachované sypkosti je umožněno její přímé zavážení do násypek automatů pro vstrikovací lití, což přináší technologické výhody.			
	V následujícím jsou uvedeny výsledky fyzikálních zkoušek EPDM-pryžové devulkanizátové směsi, vyrobené popsáním způsobem podle uvedených receptur:			
	fyzikální vlastnosti	hodnoty (báze EPDM)	jednotka	norma
		požad. skutečné		
	tvrdost	50 +/- 5	50	Shore A DIN53505
45	tvrdost po stárnutí na vzduchu po 168 h při 70 °C	+ 10	+ 10	Shore A DIN53508

pevnost v tahu	min. 7,0	12,2	N/mm ²	DIN53504
pevnost v tahu po	do - 25 %	- 8,8 %	N/mm ²	DIN53508
stárnutí na vzduchu po 168 h při 70 °C				
protažení do porušení	min. 400	700	%	DIN53504
protažení do poru- šení po stárnutí na vzduchu po 168 h při 70 °C	až - 35 %	- 28 %	%	DIN53508
odrazová pružnost	-	40	%	DIN53512
otěr	-	249	mm ²	DIN53516
laková indifferencence	mírná KV dovolena	mírná KV	kontaktní N 3810 zbarvení	
laková indifferencence	žádná KB dovolena	žádná KB	tvorba N 3810 korony	
fyzikální parametry	hodnoty (báze EPDM) požad. skutečné		jednotka	norma
laková indifferencence	žádná AWE dovolena	žádná AWE	vymývací efekt	N 3810
odolnost proti ozonu (2ppm, 25 °C, 48 h)	žádné trhliny	žádné trhliny		DIN53509

odolnost proti mrazu	žádné	žádné		
(po 24 h. uložení	trhliny	trhliny		
při - 40 °C)				

izolační odpor	> 10	> 10	Ohm	N 67019
	hoch8	hoch8		DIN53482

odpor proti dalšímu zkušební	8,5	N/mm	DIN53507
natrhávání	těleso B		
	(6,3 +/-		
	0,3 mm)		

PMMA-indiference	přípustné	žádné		N 38016
	žádné	trhliny		
	trhliny			

PC-indiference	přípustné	žádné		N 38016
	žádné	trhliny		
	trhliny			

Poznámka: zkušební
těleso bylo vulkani-
zováno 10 min. při
158 °C !

fyzikální parametry	hodnoty požad.	hodnoty skutečné báze NR/SBR	jednotka	norma
	(staré pneuma- tiky)			
tvrdost	-	65 (60 až 90)	Shore A	DIN53505
pevnost v tahu	-	11,00	N/mm ²	DIN53504
protažení do porušení	-	340	%	DIN53517

zbytková tlaková deformace	20	%	DIN53517
odrazová pružnost	- 50	%	DIN53512
otěr	- 249	mm ²	DIN53516

5 EPDM–devulkanizovaná směs byla podrobena rychlému stárnutí působením světla xenonové výbojky podle VW–zkušební normy 3930 za následujících podmínek:

1. doba 1600 hodin
2. souběžné působení
3. teplota červeného standardního tělesa 65 °C
- 10 4. déšť 102 : 18
5. relativní vlhkost vzduchu 60 až 80 %
6. intenzita ozařování 60 W/m²

Výsledky testu

15 doba zahřívání zkušebního tělesa	10 min.
vzhled povrchu	žádné trhliny, migrace sazí
20 rozložení:	žádné trhliny, migrace sazí

	před	po	odchylka
pevnost (N/mm ²)	9,0	7,3	- 18,9 %
odrazová pružnost (%)	700	570	- 18,6 %
protažení (%)	44	42	- 4,6 %
tvrdost (Shore A)	49	54	+ 10,2 %

25 Příklad provedení 3

Výroba devulkanizátu pro čerstvou směs

30 výchozí materiál:	technologické EPDM–pryžové odpady
rozmělnění, velikost částic:	0 až 400 µm
devulkanizační chemikálie:	CBS, talový olej, peroxid, lapače radikálů
35 použité mísicí zařízení:	vyhřívané/chlazené mísicí zařízení (firma Hentschel), celkový objem 240 l, využitý objem 160 l, hmotnost vsázky

65 kg (součinitel plnění cca 0,65)

Receptury devulkanizace:

Složky (teoretické díly)

	recept 1	recept 2
pryžová moučka (EPDM)	100,00	
pryžová moučka (NR/SBR)		100,00
talový olej	6,00	14,00
parafinový olej	5,00	
kyselina benzoová	0,40	
urychlovač CBS	2,50	2,50
oxid zinečnatý	1,50	1,50
kyselina stearová	0,70	0,70
Dicumyl-peroxid (98 %-ní)	1,00	1,00
IPPD	0,10	0,10
karnaubský vosk	2,00	2,00

Průběh procesu

nenastavuje se žádné chlazení a vyhřívání

pokud není uvedeno něco jiného, nastaví se otáčky v závislosti na velikosti vsázky (v laboratoři 3000 ot./min., ve výrobě 600 ot./min.)

pracovní operace	teplota	dobu	poznámka
1. do vyhřívajícího míšícího zařízení se naplní pryžová moučka, oleje a kyselina benzoová	při 55 °C	0 min.	
2. míchání nejvyšší rychlostí (600 resp. 3000 ot./min.)			redukce reaktivity pryžového zrna, narušení povrchu pryže
3. přidání CBS, ZnO, KS, kaolínu a kyseliny stearové	při 65 °C		
4. míchání nejvyšší rychlostí (600 resp. 3000 ot./min.)			kontakt
5. přidání peroxidu	80 °C		
6. pomalé míchání (600 ot./min.)			kontakt

	7. přidání IPPD	90 °C	
	8. pomalé míchání (600 ot./min.)		kontakt
5	9. přidání karnaubského vosku	100 °C	
	10. velmi pomalé míchání (600 ot./min.)		kontakt
10	11. přemístění směsi do chlazeného mísicího zařízení	cca 115 °C	10 min.
15	12. ochlazení směsi v chla- zeném mísicím zařízení		ukončení reakce
	13. vyprazdňování	45 °C	6 min.
	celková doba míchání		16 min.
20	Charakteristika devulkanizátu		

25 Vznikne sypký produkt, který má nepatrnou lepivost. Tato lepivost částic navzájem podmiňuje typický znak devulkanizátu, který se při vibracích projevuje zpožděným tečením. Podstatného zlepšení tekutosti, popřípadě sypkosti, materiálu se dosáhne přísadou 0,5 až 1,0 dílu vysoko-disperzní hydrofilní kyseliny křemičité a/nebo kaolinu. Kromě toho se takto váže případně přítomná rušivá vlhkost.

30 V následujícím jsou v přímém porovnání uvedeny výsledky řady zkoušek EPDM–pryžového devulkanizátu, vyrobeného popsáním způsobem podle uvedených receptur, ve směsi s čerstvou EPDM směsí:

fyzikální vlastnosti	varianty dávkování			
	V80/20 (testmi./DV)	60/40 (testmi./DV)	40/60 (testmi./DV)	100 (testmisch.)
pevnost do porušení (MPa)	6,76	6,62	5,67	5,7
protažení do porušení (%)	363	378	377	334
tvrdost (°Shore A)	62,4	60,6	57,8	60,6
odrazová pružnost (%)	34,1	36,2	35,53	31,67
reologické zkoušky (180 °C)				
ML	9,0	9,6	11,0	7,8
TS2	01:17	01:21	01:39	01:43
T50	02:11	02:20	02:47	02:52
T90	06:08	06:59	08:11	07:13

MH	28,5	25,7	24,2	24,2
RH	0,16	0,12	0,07	0,1
TRH	01:47	01:52	02:07	02:28
TPU	159,8	159,8	161,0	159,8
TPL	159,9	160,0	159,4	159,9

zkušební těleso T = 180 °C HZ = 20 min. D = 95 bar
D = 6 mm

Příklad provedení 4

Předpis pro výrobu jednostupňové devulkanizátové směsi:

5

Je možno vyrábět devulkanizátovou směs jednostupňově. Složka devulkanizátu se při tomto postupu smísením homogenizuje se složkou devulkanizátové směsi a mechanismus reakce devulkanizace a aktivace dvojitých vazeb probíhá během procesu vulkanizace devulkanizátové směsi.

10

Rozhodující je při tomto nanášení jednotlivých složek směsi při výrobě po vrstvách.

výchozí materiál: technologické EPDM–pryžové
odpady

15

rozmělnění, velikost částic: 0 až 400 µm

použité mísicí zařízení: vyhřívané/chlazené mísicí zařízení (firma Hentschel), celkový
objem 200 l, využitý objem 160 l, hmotnost vsázky 65 kg
(součinitel plnění cca 0,65)

20

Receptury:

Složky (teoretické díly)

	recept 1	recept 2
pryžová moučka (EPDM)	100,00	
pryžová moučka (NR/SBR)		100,00
talový olej	6,00	14,00
parafinový olej	5,00	
kyselina benzoová	0,40	
urychlovač CBS	2,50	2,50
oxid zinečnatý	1,50	1,50
kyselina stearová	0,70	0,70
EPDM v plynné fázi - 80 % (pojivo)	9,50	
saze (vázáni vzduchu)		0,40
NR-prášek nebo NR-latex (pojivo)		6,00
mletá síra (vulkaniz. prostředek	1,50	2,00
peroxid 98 % (zdroj kyslíkových radikálů)	1,00	1,00
IPPD - ochrana proti stárnutí (lapač radikálů)	0,10	0,10

Průběh procesu

5	pracovní operace	teplota	dobu	poznámka
10	1. do vyhřívaného mísicího zařízení se naplní pryžová moučka, oleje a kyselina benzoová	cca 50 °C	0 min.	
15	2. míchání nejvyšší rychlos- tí (600 resp. 3000 ot./min.)			redukce reaktivity pryžového zrna, naru- ní povrchu pryže
	3. přidání urychlovače (CBS) ZnO a kyseliny stearová	cca 65 °C		
20	4. míchání nejvyšší rychlos- tí (600 resp. 3000 ot./min.)			kontakt
	5. přidání síry	cca 70 °C		

	6. míchání nejvyšší rychlostí (600 resp. 3000 ot./min.)			kontakt
5	7. přidání kaolinu a kyseliny křemičité	cca 75 °C		
	8. míchání nejvyšší rychlostí (600 resp. 3000 ot./min.)			kontakt
10	9. přidání pojiva	cca 85 °C		
	10. pomalé míchání (1500 nebo 600 ot./min.)			kontakt
15	11. přidání peroxidu a ASM	cca 88 °C		
	12. pomalé míchání (1500 nebo 600 ot./min.)			kontakt
20	13. přemístění směsi do chlazeného mísicího zařízení	cca 90 °C až 95 °C	15 min.	
	14. ochlazení směsi v chlazeném mísicím zařízení			ukončení reakce
25	15. vyprazdňování	cca 45 °C	8 min.	
	celková doba míchání		23 min.	

30

Příklad provedení 5

Na bázi devulkanizátu z EPDM—odpadů a čerstvé pryže se za následujících podmínek vyrábějí a navzájem porovnávají vstřikovacím litím získané tvarové výrobky:

35

		výchozí materiál devulkanizátová směs z EPDM- odpadů	výchozí materiál čerstvá pryž
40	– výroba krytů – vstřikovací lici – stroj Werner & Pfleiderer GSP 400 VU		
45	– vstřikovací forma se 6 dutinami – bodový náletek – průměr 2,5 mm – hmotnost vstřiku	2780 g	3150 g
50	– teplota šneku/válce – teplota formy – doba vstřikování – tlak při vstřikování – doba vulkanizace	65 °C 165 °C 40 sek. 1080 bar 350 sek.	65 °C 175 °C 40 sek. 1080 bar (tj. 108 MPa) 350 sek.
55	– hodnocení výrobku	v pořádku	v pořádku

Seznam použitých zkratk:

5	ASM	prostředek na ochranu proti stárnutí
	CBS	N-cyklohexyl-2-merkaptobenzothiazolysulfenamid
	(urychlovač)	
	DCBS	di-cyklohexyl-2-merkaptobenzothiazolysulfenamid
	(urychlovač)	
	DPG	difenylguanidin (urychlovač)
10	DVR	zbylý tlak po tvarování
	EPDM	ethylen-propylen-terpolymer (syntetická pryž)
	IPPD	N-izopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin (ASM např. „4010 NA“)
	KS	kyselina křemičitá
	MBT	2-merkaptobenzthiazol (urychlovač)
15	NR	Nature-Rubber (přírodní pryž)
	SBR	Styrol-Butadien-Rubber (syntetická pryž)
	Thiuram	tetramethylthiuramdisulfid (urychlovač)
	zpomalovač	například kyselina benzoová
	vulkanizace	

20

Výsledky zkoušek

	ML	Low-Mooney (nejnižší plasticita nebo hodnota napětí)
	TS2	dobu vulkanizace po 2 jednotkách nárůstu napětí nad minimum
25	T50	dobu vulkanizace pro 50 % celkového nárůstu napětí
	T90	dobu vulkanizace pro 90 % celkového nárůstu napětí
	MH	High-Mooney (nejvyšší hodnota napětí pryže)

30

PATENTOVÉ NÁROKY

35 1. Způsob výroby devulkanizátu z rozmělněných pryžových odpadů, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro rozrušení sírových můstků na povrchu rozmělněných pryžových odpadů a pro jejich aktivaci pro novou vulkanizaci se nabobtnává pryžová struktura povrchu zrna rozmělněných pryžových odpadů a takto předem připravené pryžové odpady se ve vyhříváném a chlazeném směšovací zařízení směšují s devulkanizační přísadou, která sestává z aktivátoru vulkanizace, urychlovače vulkanizace a zpomalovače vulkanizace, a v procesu vznikajícím třecím teplem se přitom ohřívají na výstupní teplotu 105 až 150 °C a následně ihned ochlazují.

45 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro nabobtnání pryžové struktury povrchu zrna se přidává talový olej a/nebo stávající polaritě elastomerní báze pryže přízpůsobené změkčovací oleje a/nebo organické kyseliny.

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ke směsi rozmělněných pryžových odpadů s devulkanizační přísadou se před dosažením výstupní teploty přidávají zdroje kyslíkových radikálů a případně lapače radikálů.

50

4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že devulkanizační přísada obsahuje změkčovací olej.

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako urychlovač vulkanizace se použije CBS nebo MBT/DPG nebo DCBS nebo Thiuram a jako aktivátor vulkanizace se použije oxid zinečnatý v kombinaci s kyselinou stearovou nebo zinkovou solí kyseliny stearové.
- 5 6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako zpomalovač vulkanizace se použije talový olej nebo organické kyseliny.
7. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že jako zdroj kyslíkových radikálů se použije peroxid, popřípadě v kombinaci s lapačem radikálů.
- 10 8. Způsob výroby devulkanizační směsi, **vyznačující se tím**, že devulkanizát vyrobený podle některého nebo více z nároků 1 až 7, vulkanizační prostředek, pojivo a případně pomocné prostředky se navzájem smísí a zrno devulkanizátu se rovnoměrně pokryje těmito přísadami.
- 15 9. Způsob výroby devulkanizační směsi podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že devulkanizátu se rovnoměrně pokryje přísadami tak, že nabobtnává pryžová struktura povrchu zrn rozmělněných pryžových odpadů a takto předem připravené pryžové odpady se po vrstvách mísením povrství těmito přísadami.
- 20

25

Konec dokumentu
