



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.05.74 (P. 171144)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1978

MKP C08c 17/38
C08d 13/38
C08h 13/00

Int. Cl.² C08J 11/00
C08L 95/00

Twórcy wynalazku: Helena Masiarczyk, Tomasz Szczurek

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania składnika mieszanek gumowych

1

Przeznaczenie wynalazku. Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zmiękczającego komponentu mieszanek gumowych do wytwarzania opon, dętek, taśm do przenośników, wykładzin ebonitowych i innych mieszanek gumowych.

Stan techniki. Znane jest stosowanie różnego typu składników zmiękczających w mieszanekach gumowych, między innymi otrzymanych przez termiczną przeróbkę gum lub kauczuków. I tak według patentu niemieckiego nr 568709 topi się w temperaturach do 250°C kauczuk, względnie gumy miękkie o dużej zawartości kauczuku. Po ochłodzeniu otrzymuje się lepłą, ciągnącą masę dodawaną do gumy jako plastifikator. Sposób ten może być stosowany tylko do przerobu kauczuku, lub gumy o dużej zawartości kauczuku, nie jest natomiast przydatny do przerobu gum z opon, ponieważ w podanych warunkach nie uzyskuje się takich gum produktu o własnościach plastifikatora.

Inny sposób według patentu USA 3 700 615 przewiduje otrzymanie roztworu węglowodorowego gumy, który posiada własności regeneratu gumowego i daje się powtórnie wulkanizować. Proces ten zachodzi w środowisku lekkich węglowodorów, w obecności katalizatora i w temperaturach do 200°C, przez co jest skomplikowany i kosztowny. Nie prowadzi on do otrzymania plastifikatora, lecz składnika mieszanek gumowej o charakterze środka zastępującego kauczuk.

Znany jest także sposób wytwarzania plastyfi-

2

katora mieszanek gumowych na drodze pirolizy zużytych opon w temperaturach 430—450° pod próżnią i w obecności pary wodnej, opisany w świadectwie autorskim ZSRR nr 105203. W procesie tym przeprowadza się gumę w produkty gazowe ciekłe i koks. Jedną z frakcji produktów ciekłych, po rafinacji, jest stosowana jako plastifikator. Najbardziej ekonomiczny znany sposób przerobu odpadów gumowych przewiduje termiczną destrukcję odpadów w temperaturze 250—400°C w środowisku ciężkich węglowodorów. Uzyskany produkt nie przypomina swymi własnościami gumy, ani regeneratu. Produkt ten nie wykazuje jednak dobrych własności jako składnik mieszanek gumowych.

Stwierdzono, że można w prosty i tani sposób otrzymać pełnowartościowy komponent mieszanek gumowych z bezużytecznych i uciążliwych odpadów gumowych jak zużyte opony, dętki, zużyte taśmy gumowe z przenośników, wybraki, odpady gumowe przemysłowe itp. Istotą wynalazku jest degradacja odpadów gumowych w środowisku oleju mineralnego w podwyższonej temperaturze, oczyszczenie otrzymanej mieszaniny ze składników nadających mieszaninie przykry zapach oraz większych cząstek gumy nie rozpuszczonej i kordu ujednolodzenie mieszaniny oraz zastosowanie otrzymanego w ten sposób produktu do wytwarzania wyrobów gumowych.

Komponent otrzymany według wynalazku po-

siada dobre własności uplastyczniające gumę, oraz zawiera cenne składniki jak zdegradowana guma, sadza aktywna, tlenek cynku korzystnie wpływające na własności użytkowe otrzymywanych wyrobów gumowych.

Sposób otrzymywania komponentu mieszanek gumowych według wynalazku jest następujący. Odpady gumowe, na przykład pocięte zużyte opony miesza się w temperaturze 250–400°C w stosunku najlepiej 1:1 z ekstraktem otrzymanym w procesie rafinacji średnich i ciężkich olejów mineralnych selektywnymi rozpuszczalnikami najlepiej o właściwościach plastyfikatora mieszanek gumowych o lepkości powyżej 1,2°E przy 100°C. Mieszanie prowadzi się aż do rozpuszczenia (dyspersji) zdegradowanej gumy w oleju, co trwa od 0,1 do 10 godzin. Z tak otrzymanej mieszaniny odpędza się niżej wrzące produkty degradacji gumy (związki nienasycone, siarkowe, aminy i inne) poprzez ich oddestylowanie z zastosowaniem obniżonego ciśnienia najlepiej około 40 milimetrów słupa Hg, lub z parą wodną. Korzystne jest także stosowanie obydwu czynników razem. Oddestylowanie lepszych składników zmniejsza zapach i podwyższa temperaturę zapłonu produktu destrukcji gumy w rozpuszczalniku. Otrzymany po wykropleniu destylat stanowi wartościowy dodatek do paliw płynnych i surowiec do produkcji sadzy. Pozostałość po destylacji przepuszcza się przez urządzenia homogenizujące najlepiej młynek zębaty w celu rozróżnienia i rozproszczenia pozostałych nie rozpuszczonych drobnych cząstek zdegradowanej gumy, kordu i ewentualnych innych składników. Jeśli mieszanina zawiera znaczne ilości kordu, to przed homogenizacją należy ją przefiltrować na gorąco, korzystnie w temperaturze 200°C przez siatkę najlepiej metalową o wielkości oczek 0,2 milimetra. Otrzymany produkt stosuje się do sporządzania mieszanek gumowych głównie o właściwościach plastyfikatora w ilości od 1–60% w zależności od wytwarzanego wyrobu gumowego, a także jako plastifikator i peptyzator do regeneracji gumy w ilości od 1–60%.

Przykład I. Do 400 kg ekstraktu pofurfurołowego o lepkości w 100°C równej 3,7°E ogrzanego do temperatury 350°C, dodaje się mieszając mechanicznie opony zużyte, pocięte na kawałki o boku około 20 milimetrów w ilości 600 kg. Podczas dozowania całość ogrzewa się dla utrzymania temperatury procesu 350°C. Po zakończeniu dozowania całość miesza się przez 1 godzinę dla całkowitego rozpuszczenia gumy. Otrzymaną mieszaninę o temperaturze około 330°C wprowadza się do urządzenia destylacyjnego, gdzie pod obniżonym ciśnieniem i z zastosowaniem przedmuchu przegrzaną parą wodną następuje oddestylowanie składników najbardziej lotnych i odwodnienie mieszaniny. Pozostałość po destylacji o temperaturze 250°C filtruje się przez prasę filtracyjną z siatką metalową o otworach 0,2 milimetry. Gorący filtrat przepuszcza się przez urządzenie rozcierające i ujednoladniające — homogenizator zębaty.

Własności otrzymanego produktu:

— gęstość w temperaturze 20°C — 1,19 g/ml

— temperatura zapłonu — 261 °C
 — temperatura krzepnięcia — 26°C
 — zawartość siarki — 2,20%
 — pozostałość po spopieleniu — 1,90%

Przykład II. Produkt otrzymany według przykładu I zastosowane jako plastifikator do mieszanek gumowych.

Sporządzono mieszaninę o składzie:

1. Kauczuk butadienowo-styrenowy	— 650 kg
2. Tlenek cynku	— 16 kg
3. Produkt destrukcji	— 100 kg
4. Sadza	— 210 kg
5. Siarka	— 20 kg
6. Tioheksan	— 5 kg

Mieszaninę wulkanizowano w temperaturze 143°C w czasie 40 minut. Otrzymano gumę o wytrzymałości na rozciąganie 241 kG/cm² i twardość według Shore'a 67°Sh. Guma posiadała lepsze właściwości od gumy otrzymanej z zastosowaniem plastyfikatora naftowego w tej samej ilości.

Przykład III. Do 300 kg ekstraktu furfurołowego o lepkości w 100°C równej 1,2°E ogrzanego do temperatury 250°C dodaje się mieszając mechanicznie rozdrobnione na pył odpady gumowe przemysłowe w ilości 700 kg w ciągu 4 godzin z równoczesnym przedmuchiwaniem przegrzaną do temperatury 300°C parą wodną. Po zakończeniu dozowania mieszaninę przedmucha się parą wodną jeszcze przez 6 godzin z równoczesnym mieszanym mechanicznym tak, by temperatura mieszaniny utrzymywała się około 250°C. Otrzymano gęstopłynną i ciągliwą w temperaturze otoczenia masę.

Przykład IV. Do 600 kg otrzymanej według przykładu III masy dodano 90 kg kauczuku butadienowo-styrenowego, 10 kg siarki i 300 kg wypełniacza mineralnego, a następnie całość wulkanizowano w temperaturze 160°C. Otrzymano wytrzymały mechanicznie i elastyczny materiał nadający się na wszelkiego rodzaju wykładziny izolacyjnej.

Przykład V. Do 600 kg produktu otrzymanego według przykładu III dodano 400 kg pyłu gumowego i poddano regeneracji termicznej z parą wodną w temperaturze 200°C. Otrzymano regenerat o właściwościach odpowiadających produktowi regeneracji gumy w tych samych parametrach z użyciem dodatku 30% oleju ftalowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania składnika mieszanek gumowych mającego głównie własności zmniejszające i peptyzujące przy wykorzystaniu termicznej destrukcji odpadów gumowych w temperaturach 250–400°C, **znamienny** tym, że destrukcję przeprowadza się w środowisku ekstraktu po selektywnej rafinacji olejów mineralnych mającego lepkość powyżej 1,2°E przy 100°C, otrzymaną mieszaninę poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i/lub z parą wodną, a pozostałość po destylacji dodaje się do mieszanek gumowych w ilości 1–60% wagowych.