



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **211 575 B1**

4(51) C 08 J 11/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 J / 247 589 5

(22) 31.01.83

(45) 06.01.88

(44) 18.07.84

(71) siehe (72)

(72) Dietzsch, Thomas, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., Rathausstraße 9, Berlin, 1020; Büschleb, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.-Ök.; Kaminski, Ingeborg, DD

(54) Verfahren zur Devulkanisation von Altgummi

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Devulkanisation von Altgummi, **gekennzeichnet dadurch**, daß durch Einwirkung von Thiazolylsulfenamidbeschleunigern aus der Gummiindustrie eine Replastizierung infolge Disulfidaustausch im neutralen Medium vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein äquimolares Gemisch aus Mercaptobenzothiazol und einem Amin, insbesondere Diphenylguanidin oder Di-o-Tolylbiguamid, verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Devulkanisation von Altgummi, wie er allgemein in der Gummiindustrie und beim Anwenden der Gummierzeugnisse anfällt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die thermisch-oxydative Regenerierung von Altgummi bei Temperaturen zwischen 150–200°C und dem Einfluß von Luftsauerstoff. Dieses Verfahren wird seit langem technisch genutzt.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist darin zu sehen, daß neben der Devulkanisation auch eine erhebliche Depolymerisation der Kautschukmoleküle stattfindet. Der energetische Aufwand des Gesamtverfahrens ist sehr hoch.

Neuere Verfahren zur Devulkanisation von Altgummi basieren auf der Anwendung von Mikrowellenenergie für das Zerbrechen der S–S-Bindungen (Elastomerics, Jan. 1981), S. 13–16).

Es werden Temperaturen zwischen 260–350°C erreicht. Das Verfahren eignet sich deshalb besser für die Replastizierung gesättigter Elastomere.

Bekannt ist ein weiteres Verfahren zur Devulkanisation, nach welchem grob gemahlene Gummikrümel mit Fettsäure und Alkali gewalzt werden und in eine wäßrige Emulsion überführt werden. Ein trockenes feinteiliges Gummipulver entsteht durch Koagulieren mit Säure und Entfernen des Wassers (Rubber Chemistry Technology, Bd. 53, S. 1215–1225).

Technisch läßt sich dieser Prozeß nur sehr aufwendig gestalten.

Weitere Verfahren zur Devulkanisation laufen auf eine reduktive Schwefelbrückenspaltung hinaus. Diese Reaktionen verlaufen bei geringeren Temperaturen unter Schonung der Polymerkette des Kautschuks.

In der DD-PS 148 500 ist ein derartiges Verfahren beschrieben. Als Reduktionsmittel werden in diesem Verfahren Fe^{++} -Ionen und Phenylhydrazin oder Diphenylguanidin eingesetzt. Die eingesetzten Reduktionsmittel sind selbst stark toxisch, insbesondere Phenylhydrazin, als Nebenprodukt kann Benzen entstehen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Devulkanisation von Altgummi unter Verwendung von leicht verfügbaren nichttoxischen Mitteln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Devulkanisation von Altgummi durch Schwefelbrückenspaltung zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem eine Replastizierung durch Einwirkung von Thiazolylsulfenamidbeschleunigern aus der Gummiindustrie, insbesondere N-Cyclohexyl-2-mercaptobenzothiazolyl-sulfenamid und N-Diethyl-benzthiazylsulfenamid oder von äquivalenten Substanzen in neutralem Medium vorgenommen wird. Die äquivalente Substanz kann ein äquimolares Gemisch aus Mercaptobenzothiazol und Amin, insbesondere Diphenylguanidin oder Di-o-Tolylbiguamid sein.

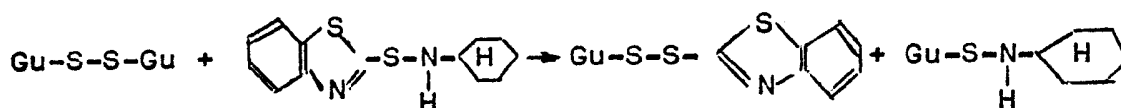
Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

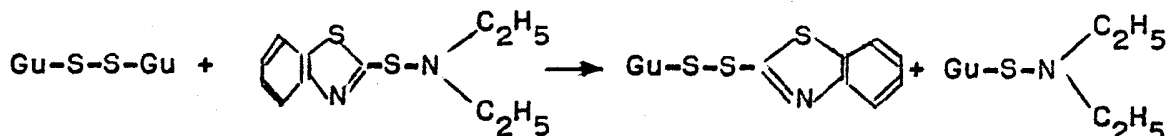
Beispiel 1

Gemäß Erfindung erfolgt die Replastizierung durch Einwirkung von Thiazolylsulfenamidbeschleunigern aus der Gummiindustrie, insbesondere N-Cyclohexyl-2-mercaptobenzothiazolyl-sulfenamid und N-Diethylbenzthiazylsulfenamid oder von äquivalenten Substanzen, wie z. B. ein äquimolares Gemisch aus Mercapto-benzothiazol und Amin, insbesondere Diphenylguanidin und Di-o-Tolylbiguamid in neutralem Medium.

Der Reaktionsablauf stellt sich wie folgt dar:



Ebenso gilt:



Als Reaktionsprodukte entstehen eingemischtes Disulfid und ein Sulfenamid. Der Vorteil dieser Reaktion ist es, daß keine oxydationsempfindlichen Mercaptanverbindungen auftreten.

Am praktischen Laboransatz sollen die Effekte der erfindungsgemäßen Lösung dargelegt werden.

500 g Altgummimehl mit einer Korngröße bis zu 1,2 mm werden mit 30 g N-Cyclohexyl-2-mercaptobenzothiazolyl-sulfenamid in 3 l Ethanol 3 Std. unter Rückflußkühler gekocht. Anschließend wird das Produkt abfiltriert und mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Folgende Quellungswerte in Benzendampf bei 55°C über 5 Std. werden erreicht:

Sulfenamid/500 g Altgummi g	Einwaage g	Benzenaufnahme g
30 g Sulfenamid	1,98	0,17
60 g Sulfenamid	2,12	0,18
100 g Sulfenamid	2,15	0,23

Beispiel 2

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wird, läßt sich ein thermisch-oxydativer Abbau von C-C-Doppelbindungen des elastomeren Raumgitters vollständig vermeiden. Hier erfolgt eine Devulkanisation ausschließlich über Sulfidaustauschreaktionen.

500 g Altgummimehl mit einer Korngröße bis zu 1,2 mm werden mit 30 g N-Cyclohexyl-2-mercaptobenzothiazyl-sulfenamid in 3 l Ethanol gegeben. Der Ethylalkohol ist zuvor zwecks Entfernung von gelöstem Sauerstoff 2 h mit Argon oder Stickstoff rein zu spülen.

Anschließend wird unter Beibehaltung der Inertgasatmosphäre 3 h unter Rückfluß gekocht, das Produkt abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Bezogen auf konkrete Anwendungstestmischungen werden folgende Werte erreicht:

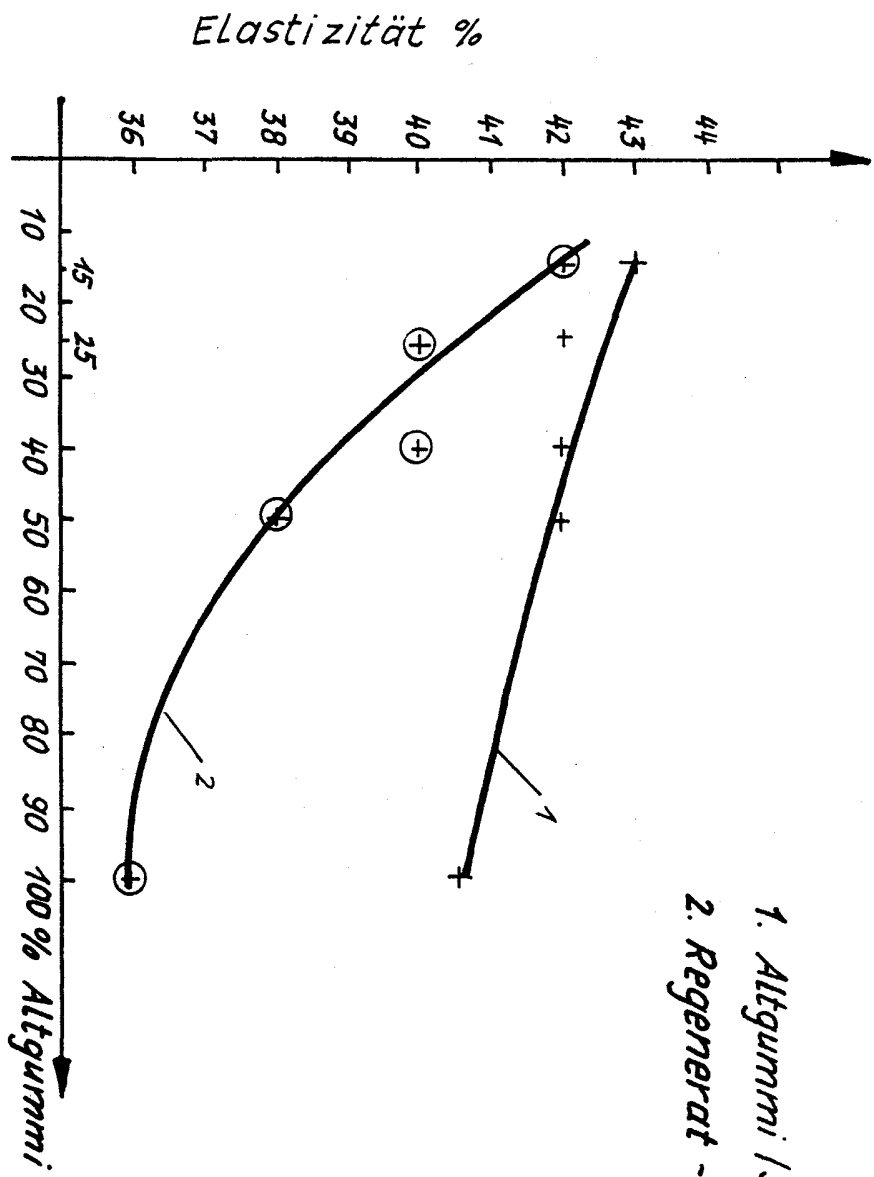
Anwendungstestmischungen	I	II	III
Altgummi/Sulfenamid (Luftatmosphäre)	300 g	—	—
Altgummi/Sulfenamid (Inertgasatmosphäre)	—	300 g	—
bekanntes Regenerat (oxid)	—	—	337 g
Weichmacher SE	37 g	37 g	—
Zinkoxid	6 g	6 g	6 g
Sulfenax	2,4 g	2,4 g	2,4 g
Schwefel	4,5 g	4,5 g	4,5 g
Stearinsäure	9 g	9 g	9 g

Physikalisch-mechanische Werte (15 min Heizzeit, 150°C)

	Altgummi/Sulfenamid		bekanntes Regenerat (Oxid)
	I	II	III
Festigkeit (kp/cm ²)	58	35	36
Bruchdehnung (%)	138	192	188
Elastizität (%)	40	46	36
Abrieb (mm ³)	203	153	277

Die höhere Restelastizität und Abriebbeständigkeit des über Disulfidaustausch replastizierten Altgummimehls beim Wiedereinsatz in Anwendungstestmischungen lassen erkennen, daß die Elastomerketten weitgehend geschont werden und ein nicht oxydativer Prozeß vorliegt.

Es sind demzufolge gegenüber dem bekannten thermisch-oxydativen Regenerat höhere Verschnittsätze mit Frischmischungen möglich, wie das beigelegte Diagramm zeigt.



Verschnitt mit einer üblichen Protektormischung