

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

211 575

Int.Cl.³

3(51) C 08 J 11/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J/ 2475 895

(22) 31.01.83

(44) 18.07.84

(71) VEB REIFENKOMBINAT FUERSTENWALDE;DD;

(72) DIETZSCH, THOMAS,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;BUESCHLEB, HANS-JOACHIM,DIPL.-ING. OEK.;
KAMINSKI, INGEBORG;DD;

(54) VERFAHREN ZUR DEVULKANISATION VON ALTGUMMI

(57) Die Devulkanisation soll unter Verwendung leicht verfügbarer nichttoxischer Mittel durch Schwefelbrückenspaltung erfolgen. Gemäß Erfindung erfolgt eine reduktive Replastizierung durch Einwirkung von Sulfenamidbeschleunigern aus der Gummiindustrie oder von äquivalenten Substanzen.

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 575

Int.Cl.³

3(51) C 08 J 11/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J/ 2475 895

(22) 31.01.83

(44) 18.07.84

(71) VEB REIFENKOMBINAT FUERSTENWALDE;DD;

(72) DIETZSCH, THOMAS, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; BUESCHLEB, HANS-JOACHIM, DIPL.-ING. OEK.;
KAMINSKI, INGEBORG; DD;

(54) VERFAHREN ZUR DEVULKANISATION VON ALTGUMMI

(57) Die Devulkanisation soll unter Verwendung leicht verfügbarer nichttoxischer Mittel durch Schwefelbrückenspaltung erfolgen. Gemäß Erfindung erfolgt eine reduktive Replastizierung durch Einwirkung von Sulfenamidbeschleunigern aus der Gummiindustrie oder von äquivalenten Substanzen.

Zur PS Nr. 2.11.575
ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Verfahren zur Devulkanisation von Altgummi

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 Luft-sauerstoff. 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 Zerschneiden 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 trocke-

nes 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 Diphenylguamidin 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 reduktive Replastizierung durch Einwirkung von Sulfenamidbeschleunigern aus der Gummiindustrie, insbesondere N-Cyclohexyl-2-mercaptobenzothiazolyl-sulfenamid oder von äquivalenten Substanzen in neutralem Medium vorgenommen wird.

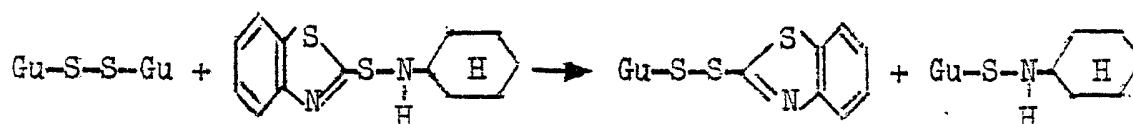
Die äquivalente Substanz kann ein äquimolares Gemisch aus Mercaptobenzothiazol und Amin, insbesondere Diphenylguamidin, sein.

Ausführungsbeispiel:

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Gemäß Erfindung erfolgt die Replastizierung durch Einwirkung von Sulfenamidbeschleunigern aus der Gummiindustrie, insbesondere Cyclohexyl-2-mercapto-benzothiazolyl-sulfenamid oder von äquivalenten Substanzen, wie z. B. ein äquimolares Gemisch aus Mercaptobenzothiazol und Amin, insbesondere Diphenylguamidin in neutralem Medium.

Der Reaktionsablauf stellt sich wie folgt dar:



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 Rückflußkühlung 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 "	2,12	0,18
100 g "	2,15	0,23

Bezogen auf konkrete Anwendungstestmischungen werden folgende Werte erreicht:

Anwendungstestmischungen

	I		II	
Altgummi/Sulfenamid	300	g	-	
bekanntes Regenerat(oxyd)	-		337	g
Weichmacher SE	37	g	-	
Zinkoxyd	6	g	6	g
Sulfenax	2,4	g	2,4	g
Schwefel	4,5	g	4,5	g
Stearinsäure	9	g	9	g
	358,9	g	358,9	g

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

	Altgummi/Sulfenamid	bekanntes Re-
	I	generat(oxyd)
	II	
Festigkeit (kp/cm ²)	58	36
Bruchdehnung (%)	138	188
Elastizität (%)	40	36
Abrieb (mm ³)	203	277

Die höhere Restelastizität und Abriebbeständigkeit der reduktiv replastizierten Altgummiprüben lassen erkennen, daß bei der reduktiven Replastizierung die Kautschukmoleküle weitgehend geschont werden.

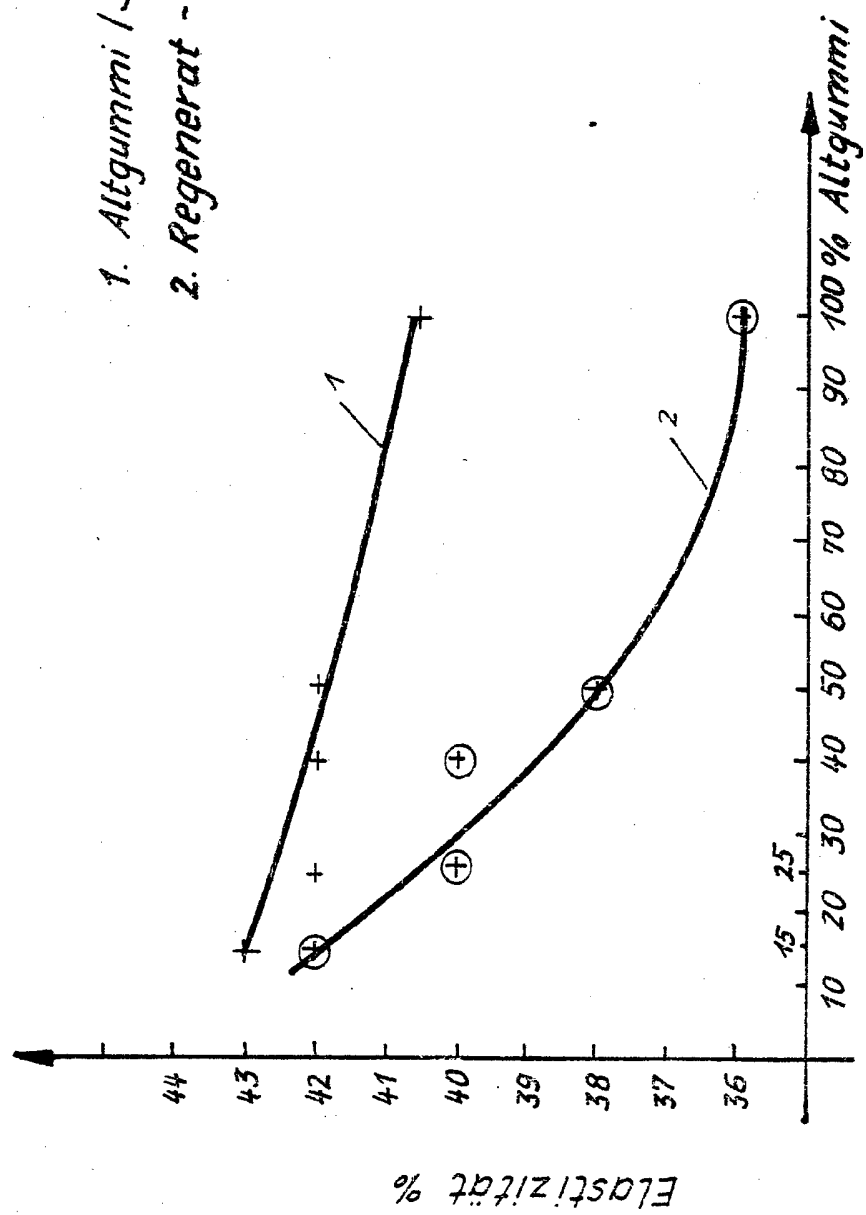
Es sind demzufolge gegenüber dem bekannten thermisch-oxydativen Regenerat höhere Verschnittsätze mit Frischmischungen möglich, wie das beigelegte Diagramm zeigt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Devulkanisation von Altgummi, gekennzeichnet dadurch, daß eine reduktive Replastizierung durch Einwirkung von Sulfenamidbeschleunigern aus der Gummiindustrie, insbesondere N-Cyclohexyl-2-mercaptobenzothiazolyl-sulfenamid oder von äquivalenten Substanzen in neutralem Medium vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein äquimolares Gemisch aus Mercaptobenzothiazol und einem Amin, insbesondere Diphenylguamidin verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

1. Altgummi / Sulfenamid
2. Regenerat - oxydativ



Verschnitt mit einer üblichen Protektormischung