



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 08 279 T2 2004.12.16**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 226 207 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 08 279.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL00/00623**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 963 131.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/23465**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.09.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.12.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 11/12**
C08J 11/28

(30) Unionspriorität:

1013155	28.09.1999	NL
1015003	21.04.2000	NL

(73) Patentinhaber:

DSM IP Assets B.V., Heerlen, NL

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**DUIN VAN, Martin, NL-6134 AC Sittard, NL;
NOORDERMEER, Wilhelmus, Jacobus, NL-6118
BV Susteren, NL; VERBRUGGEN, Adrienne,
Miriam, NL-7207 CH Zutphen, NL; VAN DER DOES,
Leen, NL-7522 HB Enschede, NL**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Devulkanisieren eines Schwefel-gehärteten Gummis**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Devulkanisieren eines Schwefel-gehärteten Gummis, welches Gummi ein Netzwerk eines Polymers enthält, welches Polymer eine Hauptkette aus Kohlenstoffatomen hat, worin bei Vulkanisation ein Maximum von 1 ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung pro 40 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette vorkommt, durch Erhitzen des Gummis in Gegenwart eines Devulkanisationsmittels.

[0002] Das Polymer im Gummi besteht im Allgemeinen aus zwei oder mehr Monomereinheiten. Je nachdem, welche Monomere in dem Polymerisationsprozess des Polymers verwendet werden, wird ein Polymer mit einer Hauptkette gebildet, an welcher Seitengruppen oder Seitenketten vorhanden sein können. Es ist möglich, dass nicht gesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in dem Polymer in den Hauptketten, den Seitengruppen und den Seitenketten auftreten. Zusätzlich zum Polymer werden zum Beispiel Füllstoffe, Öle, Verstärkungsmittel oder Farbstoffe im Gummi verwendet.

[0003] Um die Eigenschaften des Gummis nach Formen in einen Gummiartikel zu erhalten ist es üblich, dass Gummi vulkanisiert wird. Gewöhnlich werden Schwefelverbindungen als Vulkanisationsmittel verwendet. Während der Vulkanisation des Gummis setzen sich die Schwefelverbindungen hauptsächlich mit den Kohlenstoffatomen um, welche sich neben den ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette, den Seitengruppen oder den Seitenketten des Polymers befinden, woraufhin die ungesättigten Bindungen verschwinden und ein Polymer Netzwerk mit Schwefelbrücken zwischen den Polymerketten gebildet wird.

[0004] Um in der Lage zu sein, das Gummi wieder zu verwenden, ist es notwendig, das Gummi zu devulkanisieren. In diesem Verfahren werden die Schwefelbrücken aufgebrochen, so dass wieder ein nicht vulkanisiertes Gummi gebildet wird, welches dann wieder in einen Artikel geformt werden kann und wieder vulkanisiert werden kann.

[0005] Solch ein Verfahren ist von den IRC 1998 Conference Proceedings, Societe de Chimie Industrielle, 12.-14. Mai 1998, pp. 289-290 bekannt. Hier wird ein Verfahren zur Devulkanisation von Gummi mit Polymeren beschrieben, die mehr oder weniger als 1 ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung pro 40 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette haben. Falls das Polymer in dem Gummi mehr als 1 ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung pro 40 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette enthält, wie es zum Beispiel bei natürlichem Gummi der Fall ist, wird die Devulkanisation üblicherweise bei 200°C mit einem aromatischen Disulfid wie Diphenyldisulfid als Devulkanisationsmittel durchgeführt. Falls das Polymer im Gummi jedoch eine Hauptkette hat, in welcher maximal 1 ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung pro 40 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette auftritt, wie es zum Beispiel in EPDM-Gummis der Fall ist, muss die Temperatur während des Devulkanisationsverfahrens auf +/-275°C erhöht werden und die Devulkanisation dauert länger. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist dann, dass in beiden Fällen ein Gemisch aus unterschiedlichen Devulkanisationsprodukten gebildet wird, welches nur mit Schwierigkeit oder gar nicht revulkanisiert werden kann, oder bei Revulkanisation ein Gummi mit minderwertigeren Eigenschaften ergibt.

[0006] Das Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Devulkanisieren eines Schwefel-gehärteten Gummis vorzusehen, welches Gummi ein Netzwerk eines Polymers enthält, welches Polymer eine Hauptkette aus Kohlenstoffatomen hat, worin bei Vulkanisation ein Maximum von 1 ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung pro 40 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette vorkommt, durch Erhitzen des Gummis in Gegenwart eines Devulkanisationsmittels, welches Verfahren die Nachteile nicht hat.

[0007] Dieses Ziel wird dadurch erreicht, dass im Fall des Verfahrens gemäß der Erfindung das Devulkanisationsmittel eine Aminverbindung ist.

[0008] Es ist herausgefunden worden, dass, wenn das Verfahren gemäß der Erfindung angewendet wird, ein Devulkanisationsprodukt gebildet wird, das zur Revulkanisation sehr geeignet ist und es wird wieder ein Gummi hergestellt, welches gute Eigenschaften hat.

[0009] GB-A-605588 und US-A-2478826 offenbaren beide die Devulkanisation von Gummis mit einem hohen Grad von Unsättigung in der Hauptkette unter Verwendung einer Aminverbindung. Jedoch wurden beide Dokumente vor Jahrzehnten veröffentlicht und die in den Dokumenten offenbarte Technologie wurde nicht angenommen und ist eine aufgegebene Technologie. Ferner geben die Dokumente keinen Hinweis darauf, dass durch Verwendung der spezifischen Gruppe von Elastomeren wie in der vorliegenden Erfindung ein gutes Ergebnis erzielt wird.

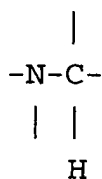
[0010] In „Int. Pol. Sci. and Techn. Vol. 8 Nr. 1, p.T/32 usw. (1981)“ wird offenbart, ein Gemisch aus Thiophenol und n-Butylamin für die Devulkanisation von SBR und natürlichem Gummi zu verwenden. Dieses Dokument offenbart, dass, falls die Aminverbindung nicht sehr gut leistet, eine Schwefelverbindung neben der Aminverbindung verwendet werden muss. Ferner gibt das Dokument keinen Hinweis auf das gute Ergebnis, welches durch Verwenden der spezifischen Gruppe von Elastomeren erhalten wird, wie in der vorliegenden Erfindung.

[0011] Das Verfahren gemäß der Erfindung ist besonders geeignet zur Verwendung bei der Devulkanisation von Schwefel-gehärtetem Gummi, welches Gummi ein Polymer mit wenig ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette enthält.

[0012] Ferner ist es vom „Rubber Technology Handbook, W. Hofmann, Seite 320, Hanser Publishers, München/New York, 1996“ bekannt, dass Devulkanisation von Schwefel-gehärtetem Gummi wie zum Beispiel natürlichem Gummi auch ohne Devulkanisationsmittel bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt werden kann. Bei diesem Verfahren ist die Devulkanisation des Gummis unvollständig. Zusätzlich ist die Verwendung von Devulkanisationsmitteln für die Devulkanisation von Gummi beschrieben worden, wie Thiophenole und Disulfid für die Devulkanisation von Schwefel-gehärteten Gummis bei einer Temperatur von 200-250°C. Ein Nachteil ist, dass nur ein Teil der Schwefelvernetzungen zwischen der Hauptkette der Gummipolymere aufgebrochen wird. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass auch Spaltung der Hauptkette vorkommt. Noch ein weiterer Nachteil ist, dass auch andere unerwünschte sekundäre Umsetzungen stattfinden, wie das Bilden von cyclischen Verbindungen.

[0013] Beispiele für Aminverbindungen, die geeignet sind, um in dem Verfahren gemäß der Erfindung verwendet zu werden, sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wo eine oder mehrere aliphatische und/oder aromatische Gruppen an das Stickstoffatom der Aminverbindung gebunden sind. Es ist möglich, dass die aliphatischen und/oder aromatischen Gruppen Substituenten enthalten.

[0014] Bei dem Verfahren zum Devulkanisieren von Schwefel-gehärtetem Gummi gemäß der Erfindung wird die Verwendung einer Aminverbindung bevorzugt, die ein α -C-Atom mit mindestens einem H-Atom enthält:



[0015] Besonders bevorzugt wird bei dem Verfahren zum Devulkanisieren von Schwefel-gehärtetem Gummi gemäß der Erfindung die Verwendung von Octylamin, Hexadecylamin, Dioctylamin, Trioctylamin, Benzylamin oder 4-Piperidinopiperidin.

[0016] Die Menge einer Aminverbindung, die als Devulkanisationsmittel verwendet wird, beläuft sich zum Beispiel auf zwischen 0,1-15 Gew.-% bezogen auf die Menge an Gummi. Vorzugsweise beläuft sich die Menge an Devulkanisationsmittel auf zwischen 0,5-10 Gew.-% bezogen auf die Menge an Gummi. Es wird für das Verfahren gemäß der Erfindung besonders bevorzugt, wenn sich die Menge an Devulkanisationsmittel auf 1-6 Gew.-% bezogen auf die Menge an Gummi beläuft.

[0017] Beispiele für Gummis, die geeignet sind, um in dem Verfahren gemäß der Erfindung verwendet zu werden, sind: Butylgummi (IIR), ein Polymer aus Isobuten und einem Maximum an 5 Mol-% Isopren, Chlorbutylgummi (CIIR) und Brombutylgummi (BIIR).

[0018] Vorzugsweise wird das Verfahren gemäß der Erfindung zum Devulkanisieren eines Schwefel-gehärteten Gummis verwendet, welches Gummi ein Netzwerk aus einem Polymer enthält, welches Polymer eine Hauptkette aus vorzugsweise Kohlenstoffatomen hat, in welcher für die Vulkanisation pro 200 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette ein Maximum von 1 ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung vorkommt. Noch bevorzugter wird das Verfahren gemäß der Erfindung angewendet, wenn ein Schwefel-gehärtetes Gummi devulkanisiert wird, welches Gummi ein Netzwerk eines Polymers enthält, welches Polymer eine Hauptkette aus Kohlenstoffatomen hat, worin für die Vulkanisation pro 1000 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette ein Maximum von 1 ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung vorkommt.

[0019] Am meisten bevorzugt wird die Anwendung des Verfahrens zum Devulkanisieren eines Schwefel-gehärteten Gummis, welches Gummi ein Netzwerk von Polymer enthält, welches Polymer ein Polymer aus Ethylen, α -Olefin und mindestens einem nicht-konjugierten Dienmonomer ist. In dem Polymer liegt das Gewichts-

verhältnis zwischen dem Ethylen und dem α -Olefin zum Beispiel zwischen 90/10 und 20/80. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis in dem Polymer zwischen dem Ethylen und dem α -Olefin zwischen 70/30 und 40/60. Der Gehalt in dem Polymer an Gesamtmenge von nicht-konjugiertem Dienmonomer liegt zum Beispiel zwischen 1-20 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt die Menge an nicht-konjugiertem Dienmonomer in dem Polymer zwischen 2-12 Gew.-%.

[0020] Vorzugsweise ist das α -Olefin Propen und es gibt ein drittes, nicht-konjugiertes Dienmonomer in dem Polymer, so dass das Gummi ein Polymer aus Ethylen, Propen und einem dritten Monomer (EPDM) ist. Besonders bevorzugt wird für die Anwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung, dass das dritte Monomer in dem EPDM-Polymer 5-Ethyliden-2-norbornen, Vinylnorbornen, Dicyclopentadien, Methylnorbornen oder 1,4-Hexadien ist.

[0021] Es ist möglich, die Devulkanisation von Schwefel-gehärtetem Gummi in der Ausrüstung durchzuführen, welche in der Literatur für die Verarbeitung von Gummi und Polymeren bekannt ist. Beispiele für geeignete Ausrüstung sind eine Presse, eine Brennkammer, ein Knetter, ein Autoklav oder ein Extruder. Bei dem Verfahren zum Devulkanisieren von Schwefel-gehärtetem Gummi gemäß der Erfindung wird das Gummi mit dem Devulkanisationsmittel in einem geeigneten Apparat erhitzt. Vorzugsweise wird das Schwefel-gehärtete Gummi während der Devulkanisation mit dem Devulkanisationsmittel auf eine Temperatur zwischen 200-350°C erhitzt. Besonders bevorzugt wird Devulkanisation, wo das Schwefel-gehärtete Gummi mit dem Devulkanisationsmittel auf eine Temperatur zwischen 250-350°C erhitzt wird.

[0022] Es ist möglich, das Verfahren zum Devulkanisieren von Schwefel-gehärtetem Gummi gemäß der Erfindung bei normalem atmosphärischen Druck oder bei einer erhöhten Temperatur in zum Beispiel einer Presse oder einem Extruder durchzuführen. Vorzugsweise wird das Verfahren zur Devulkanisation gemäß der Erfindung bei einem Druck zwischen 5-10 MPa durchgeführt.

[0023] Um unerwünschte sekundäre Umsetzungen beim Devulkanisieren von Schwefel-gehärtetem Gummi gemäß der Erfindung zu vermeiden, wird die Devulkanisation des Schwefel-gehärteten Gummis vorzugsweise in einer Atmosphäre durchgeführt, aus welcher Sauerstoff entfernt worden ist.

[0024] Die Erfindung wird auf der Basis der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele weiter erläutert, ohne darauf beschränkt zu werden.

[0025] Die Vernetzungsdichte des Gummis ist als Maß für die Anzahl an Schwefelbrücken, welche in dem Gummi vorhanden sind, bestimmt worden, indem es dem Gummi erlaubt wird, in einem geeigneten Lösungsmittel, zum Beispiel Dekalin, anzuschwellen. Aus der absorbierten Menge an Lösungsmittel in einer bestimmten Menge an Gummi wird der Volumenanteil v_r des Polymers in der angeschwollenen Probe berechnet. Die Vernetzungsdichte v_e wird mit der Flory-Rehner-Gleichung berechnet:

$$v_e = \frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2}{v_s \cdot (0,5 v_r - v_r^{1/3})}$$

wobei

v_e : Vernetzungsdichte

v_r : Volumenanteil von Polymer in angeschwollener Probe

χ : Flory-Huggins Interaktionsparameter

v_s : molares Volumen des Lösungsmittels

[0026] Die Vernetzungsdichte v_{e1} des Schwefel-gehärteten Gummis wird vor der Devulkanisation gemessen. Die Vernetzungsdichte v_{e2} des Schwefel-gehärteten Gummis wird ebenfalls nach der Devulkanisation gemessen. Daraus kann die relative Verringerung der Vernetzungsdichte aufgrund der Devulkanisation berechnet werden:

$$V_{e1} - V_{e2} / V_{e1}$$

[0027] Die relative Verringerung der Vernetzungsdichte ist ein Maß für die Wirksamkeit der Devulkanisation.

[0028] Zusätzlich sind ^{13}C NMR-Spektren des vulkanisierten Gummis vor und nach der Devulkanisation angefertigt worden, um die Veränderung in der Zusammensetzung des Gummis aufgrund der Devulkanisation zu bewerten.

Vergleichsversuch A

[0029] Es wurde die folgende Gummizusammensetzung mit den folgenden Bestandteilen hergestellt, wobei die Mengen in PHR, der Anzahl an Gewichtsanteilen pro 100 Anteilen Polymer ausgedrückt worden sind:

			Menge (PHR)
EPDM-Polymer	Keltan (r) 4.802 (49 Gew.-% Ethylen, 4,5 Gew.-% ENB)	DSM	100
Zinkoxid	Reinheit >99%	Merck	5
Stearinsäure	Reinheit >97%	Merck	1,0
Schwefel		Merck	1,5
Tetramethyl-Thiuramdisulfid	Perkacit TMTD-C	Flexsys	1,0
Mercaptobenzo-thiazol	Perkacit TMTD-C	Flexsys	0,5

[0030] Das verwendete ENB im EPDM-Polymer wird mit ^{13}C markiert. Das ^{13}C NMR-Spektrum dieses EPDM-Polymers wird in **Fig. 1** angegeben.

[0031] In einer Hochdruck-Vulkanisationspresse wird die Zusammensetzung bei einer Temperatur von 160°C , einem Druck von 7,6 MPa für 15 Minuten vulkanisiert, wobei Stücke von vulkanisiertem Gummi von $(20 \times 20 \times 0,2)$ mm hergestellt werden. Die Vernetzungsdichte des Schwefel-gehärteten Gummis war:

$$v_{e1} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3.$$

[0032] Der Flory-Huggins-Interaktionsparameter für EPDM in Dekalin $\chi = 0,121 + 0,278 v_r$.

[0033] Das ^{13}C NMR-Spektrum des Schwefel-gehärteten EPDM-Polymers wird in **Fig. 2** angegeben.

[0034] Die Devulkanisation der Schwefel-gehärteten Stücke aus Gummi wurde für 2 Stunden in einer Hochdruckpresse bei 267°C und einem Druck von 7,6 MPa in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, wobei kein Devulkanisationsmittel vorhanden war.

[0035] Die Vernetzungsdichte des devulkanisierten Gummis E wird gemessen und die relative Verringerung der Vernetzungsdichte wird berechnet:

$$(v_{e1} - v_{e2})/v_{e1}.$$

[0036] Das Ergebnis von Vergleichsversuch A befindet sich in Tabelle 1.

Beispiele I-VIII

[0037] Die Devulkanisation des Schwefel-gehärteten Gummis, hergestellt gemäß dem Vergleichsversuch A, wird nun in Gegenwart von 2 oder 6 Gew.-% Dibenzyl-disulfid bezogen auf die Menge an Gummi unter den gleichen Devulkanisationsbedingungen durchgeführt, wie für die Devulkanisation von Vergleichsversuch A.

[0038] Die Vernetzungsdichte des devulkanisierten Produkts wird gemessen und die relative Verringerung der Vernetzungsdichte wird berechnet:

$$(v_{e1} - v_{e2})/v_{e1}.$$

[0039] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt worden. Das ^{13}C NMR-Spektrum des Devulkanisationsprodukts von Schwefel-gehärtetem EPDM-Gummi, wo die Devulkanisation in Gegenwart von Hexadecylamin durchgeführt wird, Beispiel V, wird in **Fig. 3** angegeben.

Vergleichsversuch B und C

[0040] Die Devulkanisation des Schwefel-gehärteten Gummis, hergestellt gemäß Vergleichsversuch A, wird nun in Gegenwart von 3 oder 6 Gew.-% Dibenzyldisulfid bezogen auf die Menge an Gummi unter den gleichen Devulkanisationsbedingungen durchgeführt, wie für die Devulkanisation von Vergleichsversuch A.

[0041] Die Vernetzungsdichte des devulkanisierten Produkts wird gemessen und die relative Verringerung der Vernetzungsdichte wird berechnet:

$$(v_{e1} - v_{e2})/v_{e1}$$

[0042] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt worden.

Vergleichsversuch D

[0043] Die Devulkanisation des Schwefel-gehärteten Gummis, hergestellt gemäß Vergleichsversuch A, wird nun in Gegenwart von 28 Gew.-% Dibenzyldisulfid bezogen auf die Menge an Gummi unter den gleichen Devulkanisationsbedingungen durchgeführt, wie für die Devulkanisation von Vergleichsversuch A.

[0044] Das ¹³C NMR-Spektrum des Devulkanisationsprodukts von Schwefel-gehärtetem EPDM-Gummi, wo die Devulkanisation in Gegenwart von Dibenzyldisulfid durchgeführt worden ist, wird in **Fig. 4** angegeben.

Tabelle 1

Relative Verringerung der Vernetzungsdichte von Schwefel-gehärtetem Gummi mit unterschiedlichen Devulkanisationsmitteln

Beispiel/Ver- gleichsversuch	Devulkanisationsmittel	Menge Devulkanisa- tionsmittel Gew.-%	Konzentration Devul- kanisationsmittel (Mol pro g EPDM)	Relative Verringe- rung Vernetzungs- dichte
A	-	-	-	0,39
I	Octylamin	1,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,52
n/a	D-Octylamin	3,8	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,72
n/a	D-Octylamin	5,3	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,81
n/a	Tri-Octylamin	5,3	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,67
F	Hexadecylamin	3,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,62
n/a	Hexadecylamin	6,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,82
VII	Benzylamin	1,9	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,69
VIII	4-Piperidinopiperidin	1,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,64
B	Dibenzyldisulfid	3,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,58
C	Dibenzyldisulfid	6,0	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,76

[0045] Von der relativen Verringerung der Vernetzungsdichte des Schwefel-gehärteten EPDM-Gummis zeigt sich, dass die Wirksamkeit der Aminverbindungen als Devulkanisationsmittel für die Devulkanisation mindestens so gut ist, und häufig sogar besser ist, als die üblichen Dibenzyldisulfid-Devulkanisationsmittel.

[0046] Das ¹³C NMR-Spektrum von EPDM-Polymer, **Fig. 1**, zeigt bei 110 und 146 PPM zwei Peaks, welche von den unberührten ENB-Gruppen im EPDM abgeleitet werden.

[0047] Das ¹³C NMR-Spektrum von Schwefel-gehärtetem EPDM-Gummi, **Fig. 2**, zeigt bei 118 und 152 PPM zwei Extra-Peaks, welche von Schwefel-gehärteten ENB-Gruppen im EPDM-Gummi abgeleitet werden.

[0048] Im ¹³C NMR-Spektrum des Devulkanisationsprodukts von Schwefel-gehärtetem EPDM-Gummi, wo die Devulkanisation in Gegenwart von Hexadecylamid durchgeführt worden ist, **Fig. 3**, sind die zwei Extra-Peaks bei 118 und 152 PPM wieder verschwunden. Dies bedeutet, dass die ENB-Gruppen im EPDM, devulkanisiert in Gegenwart von Hexadecylamin, frei von Schwefelbrücken sind und die ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen wieder verfügbar werden, um wieder vulkanisiert zu werden.

[0049] Im ¹³C NMR-Spektrum des Devulkanisationsprodukts von Schwefel-gehärtetem EPDM-Gummi, wo die Devulkanisation in Gegenwart von Dibenzyldisulfid durchgeführt worden ist, **Fig. 4**, kann man im Bereich zwischen 110-160 PPM eine Anzahl an Peaks sehen. Ein wichtiger Unterschied ist, dass die Peaks der ENB-Gruppen im EPDM bei 110 und 146 PPM fast verschwunden sind. Dies bedeutet, dass kaum oder keine ENB-Gruppen in dem EPDM verfügbar sind, um wieder vulkanisiert zu werden.

[0050] Aus dem Vergleich der Ergebnisse von **Fig. 3** und **Fig. 4** zeigt sich daher, dass mit der Hilfe des Verfahrens gemäß der Erfindung ein Devulkanisationsprodukt erhalten wird, das sehr leicht wieder vulkanisiert werden kann, während dies bei dem bekannten Verfahren nicht der Fall ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Devulkanisieren eines Schwefel-gehärteten Gummis, welches Gummi ein Netzwerk eines Polymers enthält, welches Polymer eine Hauptkette aus Kohlenstoffatomen hat, worin bei Vulkanisation ein Maximum von 1 ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung pro 40 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette vorkommt, durch Erhitzen des Gummi in Gegenwart eines Devulkanisationsmittels, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Devulkanisationsmittel eine Aminverbindung ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminverbindung ein α -C-Atom mit mindestens einem H-Atom enthält. 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminverbindung Octylamin, Hexadecylamin, Dioctylamin, Trioctylamin, Benzylamin oder 4-Piperidinopiperidin ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Devulkanisationsmittel 0,5-10 Gew.-% bezogen auf die Menge an Gummi ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Devulkanisationsmittel 1-6 Gew.-% bezogen auf die Menge an Gummi ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gummi ein Polymer mit einer Hauptkette enthält, worin pro 200 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette ein Maximum von 1 ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung vorkommt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gummi ein Polymer mit einer Hauptkette enthält, worin pro 1000 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Hauptkette ein Maximum von 1 ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung vorkommt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gummi ein Polymer aus Ethylen, einem α -Olefin und mindestens einem nicht-konjugiertem Dienmonomer ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gummi ein EPDM-Polymer enthält.

9. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das dritte Monomer in dem EPDM-Polymer 5-Ethyliden-2-norbornen, Vinylnorbornen, Dicyclopentadien, Methylnorbornen oder 1,4-Hexadien ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Schwefel-gehärtete Gummi während der Devulkanisation auf eine Temperatur zwischen 200-350°C erhitzt wird.

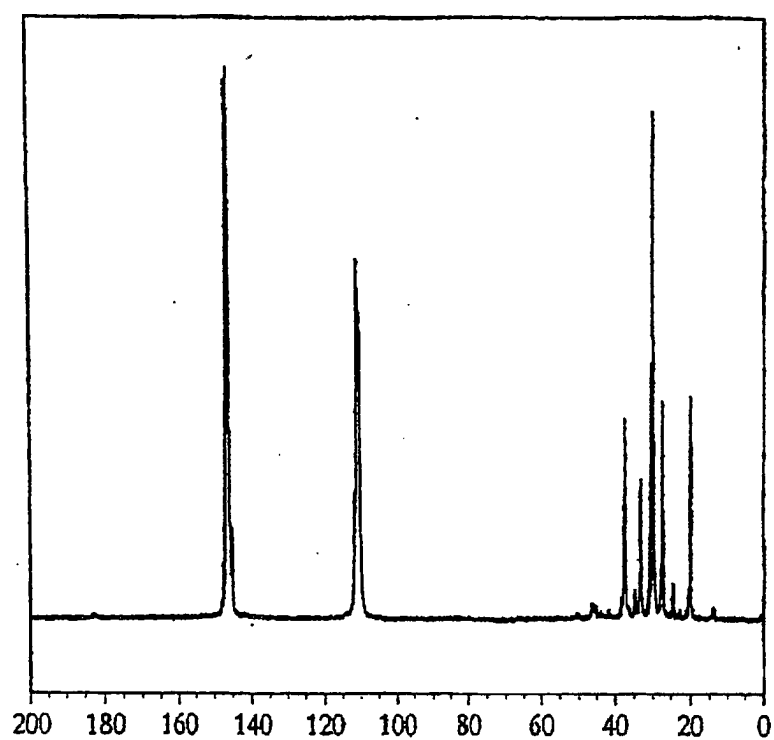
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Schwefel-gehärtete Gummi während der Devulkanisation auf eine Temperatur zwischen 250-350°C erhitzt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Devulkanisieren des Schwefel-gehärteten Gummis bei einem Druck zwischen 5-10 mPa durchgeführt wird.

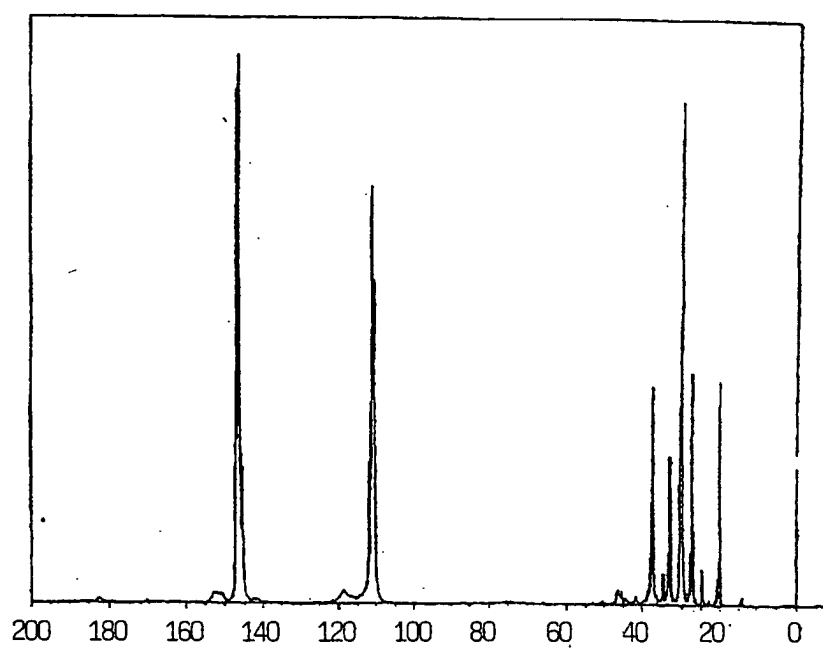
13. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Devulkanisieren des Schwefel-gehärteten Gummis in einer Atmosphäre durchgeführt wird, aus welcher der Sauerstoff entfernt worden ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

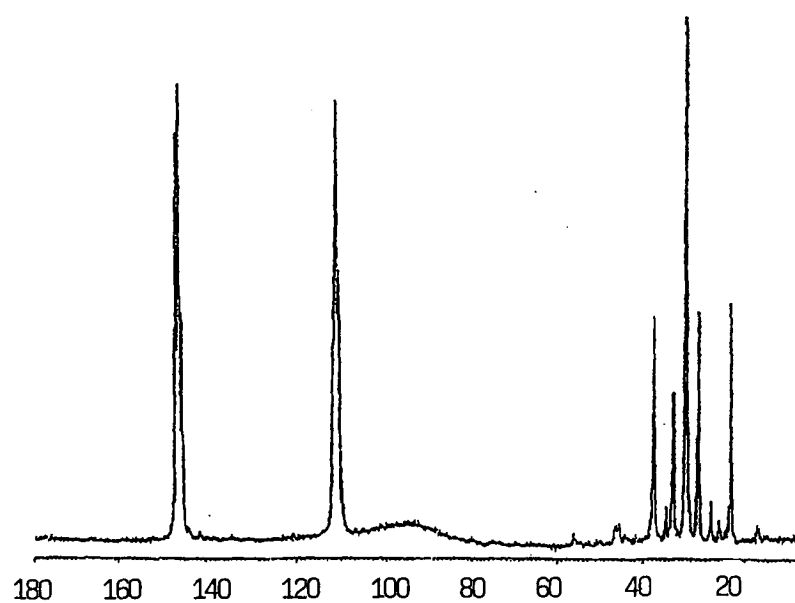
Anhängende Zeichnungen



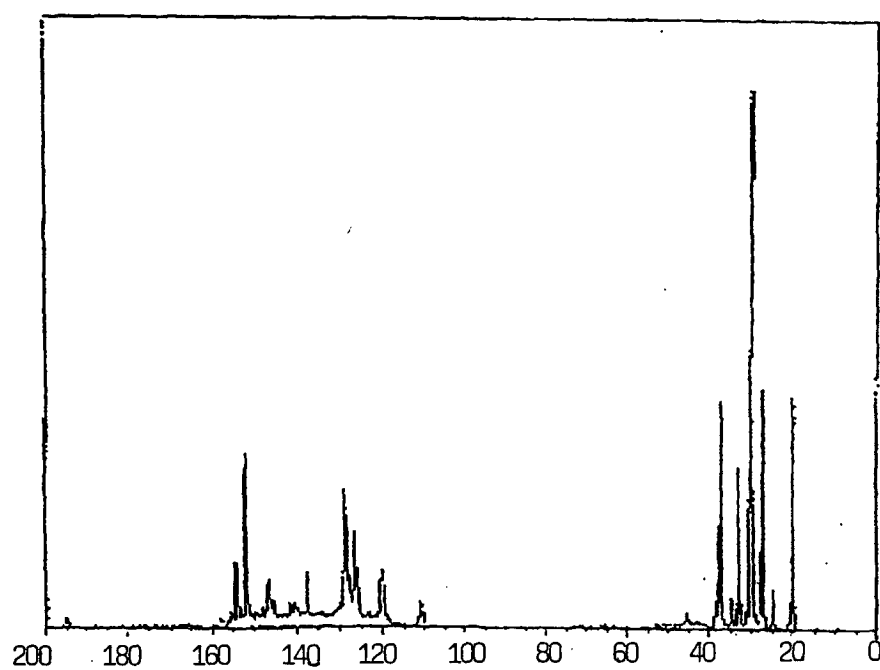
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4