PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

295 220

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. :[7]

C 08 J 11/10
C 08 J 11/22
C 08 J 11/24
C 08 J 11/26

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-3324**

(22) Přihlášeno: **05.10.2002**

(40) Zveřejněno: **13.04.2005**
(Věstník č. 04/2005)

(47) Uděleno: **15.04.05**

(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.06.2005**
(Věstník č. 6/2005)

(73) Majitel patentu:
MOJŽÍŠ Miroslav Ing., Zlín, CZ

(72) Původce:
Mojžíš Miroslav Ing., Zlín, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Petr Řezáč CSc., Severovýchodní VI 629/9, Praha 4, 14100

(54) Název vynálezu:

Způsob regenerace odpadní pryže

(57) Anotace:

Způsob regenerace odpadní pryže, při kterém se pryž rozdrtí a následně devulkanizuje, přičemž se pryžová drť smíchá s polymerním změkčovadlem typu kapalný statistický polybutadien s adicí 1,2 a 1,4 s molekulovou hmotností 250 až 10 000 a tato směs se dále vystaví současnému tlakovému a smykovému namáhání. Směs se před vystavením tlakovému a smykovému namáhání nechá botnat po dobu do 72 hodin při pokojové teplotě nebo při teplotě nad 50 °C, přičemž směs obsahuje 10 až 20 % hmotn. změkčovadla, pryžová drť obsahuje drť z odpadních pneumatik o velikosti 0,5 až 1,5 mm.

CZ 295220 B6

Způsob regenerace odpadní pryže

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu regenerace odpadní pryže, při kterém se pryž rozdrtí a pak částečně nebo zcela devulkanizuje působením tepla, tlakového a smykového namáhání a případně regeneračních přísad.

Dosavadní stav techniky

Odpadní pryž, jejíž největší podíl tvoří odpadní pneumatiky, představuje v současnosti vzhledem k jejímu značnému množství komplikovaný technický a společenský problém, který není dodnes uspokojivě vyřešen. Nejjednodušší způsob likvidace tohoto odpadu spalováním neúnosně zatěžuje prostředí a je postupně omezován. Určité zatížení životního prostředí představuje i přidávání této drtě zejména do asfaltu a různých materiálů pro vytváření zpevněných povrchů. Ideálním způsobem likvidace pryžového odpadu je jeho recyklace a použití pro výrobu nových výrobků nebo jako přísada do vulkanizačních směsí pro výrobu nových výrobků. Zásadní podmínkou přitom je, že odpadní pryž musí být napřed devulkanizována a upravena tak, aby se mohla při následném zpracování do nové směsi a vulkanizaci stát součástí zesítěné struktury nového výrobku, aniž by přitom negativně ovlivňovala jeho vlastnosti. Dosavadní způsoby této regenerace jsou limitovány dvěma kritérii, náklady na regeneraci a kvalitu výsledného produktu. Cena regenerátorů v požadované kvalitě, produkovaných podle současných technologií, je zatím tak vysoká, že jejich použití jako přísada v množství, které by odpovídalo požadavkům objemu recyklace, tj. především při výrobě pneumatik, je zatím značně omezené. V tomto ohledu je například znám způsob regenerace pryže podle patentu US 6 590 042, podle kterého se používá k devulkanizaci pryžové drtě výkonný dvoušnekový extrudér v kombinaci s přidáním skupin akceleračních činidel a aktivátorů, přičemž výhodou je relativně nízká teplota a krátká doba zpracování. Nicméně patent neudává žádné použití regenerátu jako náhrady části původní směsi pro výrobu pneumatik.

Levnější regenerátory mají výrazně horší mechanické vlastnosti než primární elastomer a lze je tudíž použít pouze v relativně velmi malém množství pro výrobky s vysokými nároky na mechanické vlastnosti, jako jsou pneumatiky, a při velkém množství pouze pro výrobky s nízkými nároky na mechanické vlastnosti. Regenerát z této skupiny je popsán například v EP 393535, podle kterého se do pryžové drtě přidává při její devulkanizaci na válcovém stroji alifaticko – aromatická měkká pryskyřice v množství 2 až 6 hmotnostních procent, případně ve spojení s přívodním kaučukem. Takto získaný regenerát lze použít k výrobě desek, matrací a pod.

Podle jiného v praxi používaného způsobu se pryžová drť pneumatik nákladních automobilů a z běhounů osobních automobilů z butadien–styrenového kaučuku, z běžné technické pryže nebo z olejovzdorné pryže o velikosti částic do 5 mm zahřívá v autoklávu, v tlakovém lisu nebo v extrudéru na teplotu 140 až 230 °C za přítomnosti laktamů a/nebo laktonů organických kyselin a/nebo surové kalafuny, případně za přítomnosti polyolefinů a/nebo polyesterů a/nebo polyamidů a/nebo polyuretanů. Takto získaná surovina se pak vulkanizuje ve směsi s vulkanizačními činidly, kaučukovou směsí, polyolefiny, polyestery, polyamidy nebo polyurethany.

Úlohou vynálezu je připravit regenerát, který by měl takové fyzikální vlastnosti, aby mohl být použit jako složka do kaučukových směsí pro výrobu pneumatik, a to s minimálními náklady na použité suroviny, stroje a energii, zaručujícími jeho efektivní využití.

Podstata vynálezu

Vzhledem k výše uvedenému spočívá podstata vynálezu způsobu regenerace odpadní pryže, při kterém se pryž rozdrtí a následně devulkanizuje, v tom, že pryžová drť se smíchá s polymerním změkčovadlem typu kapalný statistický polybutadien s adicí 1,2 a 1,4 s molekulovou hmotností 250 až 10 000 a tato směs se dále vystaví současnému tlakovému a smykovému namáhání. Statistický polybutadien obsahuje složku s adicí 1,2 a složku s adicí 1,4. Přitom optimální složení této mikrostruktury kapalného polybutadienu pro daný účel je, jestliže složka s adicí 1,2 je přítomna v množství 30 až 98 % hmotn. a složka s adicí 1,4 v množství 2 až 70 % hmotn.

Tyto podstatné znaky vynálezu lze dále následujícím způsobem rozvíjet či konkretizovat. Před vystavením tlakovému a smykovému namáhání se směs může nechat botnat po dobu do 72 hodin při pokojové teplotě, což je výhodné z hlediska minimálních nákladů, nebo po kratší dobu při teplotě nad 50 °C. Tlakové a smykové namáhání směsi se uskutečňuje při teplotě do 230 °C. I když zvýšená teplota urychluje proces degradace síťových vazeb, jeví se pro většinu pryžových materiálů jako optimální teplota do 230 °C.

Statistický butadien obsahuje navíc funkční koncové skupiny –OH, –COOH, epoxy skupinu, adici anhydridu nebo kyseliny maleinové. Přítomnost těchto skupin může pozitivně ovlivnit zabudování regenerátu do polymerní sítě vulkanizovaného výrobku.

Směs obsahuje 10 až 20 % hmotn. změkčovadla a pryžová drť obsahuje drť z odpadních pneumatik o velikosti 0,5 až 1,5 mm. Tyto hodnoty zaručují optimální viskozitu směsi pro další zpracování, přičemž rozsah velikosti drtě je odvozen od požadavku na maximální účinnost botnacího procesu.

Při botnání pryžové drtě za přítomnosti polymerního změkčovadla – nízkomolekulárního kapalného polybutadienu, dochází jeho působením ve směsi ke zředění původní polymerní sítě pryže, tvořené sírovými můstky a v důsledku toho i k degradaci mechanických vlastností regenerované pryže. Tento proces nemusí vyžadovat téměř žádnou energii, neboť může probíhat při pokojové teplotě, nicméně ve značné míře usnadňuje další termickou a mechanickou regeneraci takto zbotnalé pryžové drtě na hnětacím stroji nebo extrudéru. Proces botnání lze urychlit zvýšením teploty směsi, případně mícháním, nicméně za cenu zvýšených nákladů na energii. Za zvýšené teploty nad 190 až 200 °C dochází k reakci vinylových skupin (adice 1,2) kapalného polybutadienu se sirnými můstky regenerátu a tím k destrukci polymerní sítě regenerátu. Konečná požadovaná destrukce polymerní sítě se pak dostavuje ve velmi krátké době cca 5 minut na hnětacím stroji. Rychlost tohoto procesu závisí přirozeně na použité teplotě a velikosti tlakového a smykového namáhání materiálu při zpracování hnětacím strojem nebo extrudérem. Při následné vulkanizaci se pak tento nízkomolekulární polybutadien stává součástí polymerní sítě reakcí jeho zbylých dvojných vazeb, případně funkčních skupin, s kaučukovou směsí a vulkanizačními činidly. Mechanické vlastnosti konečného výrobku, například pneumatiky se tak nezhoršují, ale regenerát se stává kompaktní složkou, zabudovanou do polymerní sítě. Vzhledem k nízké energetické náročnosti a relativně nízké ceně přísady, kterou je běžný komerční kapalný polybutadien, a skutečnosti, že díky jeho popsaným účinkům není třeba používat další cenově náročná aditiva, je předmět vynálezu optimálně využitelný při tlakové masové a velkoobjemové produkci, jako je výroba pneumatik. Je samozřejmé, že vynález se neomezuje na regeneraci materiálů z odpadních pneumatik, ale i z jiných pryžových výrobků.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

500 gr pryžové drti z odpadních pneumatik osobních automobilů s cca 60% podílem syntetického a 40% podílem přírodního kaučuku o velikosti částic 0,5 až 1,5 mm bylo smícháno s 5 % hmotn. statistického kapalného polybutadienu s koncovými hydroxylovými skupinami o molekulové hmotnosti 2000 s 60% obsahem adice 1,2 a 40% obsahem adice 1,4. Proces botnání probíhal při pokojové teplotě (20 °C) po dobu 72 hodin. Zbotnalá směs byla pak hnětena v laboratorním hnětacím stroji (značky Brabender) po dobu 5 minut při teplotě 220 až 230 °C a poté zjemněna na dvouválcovém kalandru. Takto připravený regenerát byl použit jako přísada do kaučukové směsi pro výrobu bočnic pneumatik pro osobní vozy v množství 5 % hmotn.

Průmyslová využitelnost

Způsob regenerace pryže podle vynálezu je vhodný zejména pro přípravu regenerátů k použití jako objemově významné přísady do kaučukových směsí pro výrobu pneumatik. Dále je možno takto připravený regenerát použít jako hlavní složku pro výrobky s nižšími nároky na fyzikální vlastnosti, než jsou pneumatiky, například jako složku plošných izolačních materiálů, tmelů a elastomerem modifikovaných asfaltů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob regenerace odpadní pryže, při kterém se pryž rozdrtí a následně devulkanizuje, **vyznačený tím**, že pryžová drť se smíchá s polymerním změkčovadlem typu kapalný statistický polybutadien s adicí 1,2 a 1,4 s molekulovou hmotností 250 až 10 000 a tato směs se dále vystaví současnému tlakovému a smykovému namáhání.

2. Způsob regenerace pryže podle nároku 1, **vyznačený tím**, že směs se před vystavením tlakovému a smykovému namáhání nechá botnat po dobu do 72 hodin při pokojové teplotě.

3. Způsob regenerace pryže podle nároku 1, **vyznačený tím**, že směs se před jejím vystavení tlakovému a smykovému namáhání nechá botnat při teplotě nad 50 °C.

4. Způsob regenerace pryže podle nároků 1 až 3, **vyznačený tím**, že tlakové a smykové namáhání směsi se uskutečňuje při teplotě do 230 °C.

5. Způsob regenerace pryže podle nároků 1 až 4, **vyznačený tím**, že statistický butadien obsahuje navíc funkční koncové skupiny –OH, –COOH, epoxy skupinu, adici anhydridu nebo kyseliny maleinové.

6. Způsob regenerace pryže podle nároků 1 až 5, **vyznačený tím**, že směs obsahuje 10 až 20 % hmotn. změkčovadla.

7. Způsob regenerace pryže podle kteréhokoli nároku 1 až 6, **vyznačený tím**, že pryžová drť obsahuje drť z odpadních pneumatik o velikosti 0,5 až 1,5 mm.

Konec dokumentu