



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **99-00274**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **15.03.1999**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
30.03.2000 BOPI nr. **3/2000**

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.04.2001 BOPI nr. **4/2001**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 86880

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **UNIVERSITATEA ECOLOGICĂ, BUCUREȘTI, RO;**

(73) Titular: **SOCIETATEA ATENEUL ROMÂN - UNIVERSITATEA ECOLOGICĂ, BUCUREȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **DRIMER DOLPHI, BUCUREȘTI, RO; LECA MINODORA, BUCUREȘTI, RO; RUNCAN
IOAN-FRANCISC, BUCUREȘTI, RO; BUZDUGAN EMIL, BUCUREȘTI, RO; GHIOCA PAUL
NICULAE, BUCUREȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE REGENERARE A ELASTOMERILOR
VULCANIZAȚI, UZAȚI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de regenerare a elastomerilor vulcanizați, uzați, prin tratare cu solvenți, procedeu utilizat pentru obținerea elastomerilor regenerați, adăugați în amestecuri de cauciuc, amestecuri de cauciuc cu alți polimeri, paturi asfaltice etc. Procedeu conform invenției constă în aceea că, elastomerul vulcanizat se gonflează cu un solvent de hidrocarbură, de preferință aromatică, până la atingerea unui grad de gonflare de 80...150%, de preferință 100...120%, după care se desulfurează avansat cu un alcantol și cu un compus bazic

în raport în greutate de 1/1...5/1, de preferință de 2/1...4/1, dizolvat în concentrație de 1,5...5%, de preferință 2...4%, în agentul de gonflare. Se adaugă 0,2...1,5%, de preferință 0,3...1% antioxidanți aminici și 0,5...3 %, de preferință 1...2 % ceară petrolieră, raportate la masa de elastomer, stabilizând macroradicalii formați cu 1...10%, de preferință 2...5% mercaptan lichid, prelucrându-se în continuare în mod în sine cunoscut.

Revendicări: 4

RO 116629 B



Invenția se referă la un procedeu de regenerare a elastomerilor vulcanizați, uzați, care se utilizează pentru devulcanizarea majorității tipurilor uzuale de cauciucuri și cu care sunt folosite ca adaosuri în amestecuri de cauciuc, cauciuc și alți polimeri, pentru îmbunătățirea paturilor asfaltice etc.

Se cunosc numeroase procedee de regenerare a elastomerilor vulcanizați, prin metode fizico-chimice, cu folosirea unor utilaje care aplică, sub diferite forme, forțe de distrucție asupra rețelei de vulcanizare și provoacă scindarea oxidativă a acesteia, până la redobândirea proprietăților de curgere vâsco-elastice. Astfel, după utilajul folosit în devulcanizarea propriu-zisă, se disting procedeele cu extrudare de diferite tipuri, unele permitând și separarea într-o singură fază a elementelor de armare din masa devulcanizată, (L.Dobozy **P.C.T./US/92/08428**); cu malaxoare de tip Banbury (M.Rusu, N.Goldenberg-Șerban, G.Ivan: *Valorificarea resurselor polimerice secundare*. Ed.Tehnică București, 1989) și cu valțuri (I.F.Runcan **RO 108567** și **108568**).

Procedeele menționate prezintă dezavantajele că nu asigură: desulfurarea chimică, suficient de avansată a devulcanizatului și, în consecință, o mare parte din atomii de sulf proveniți din procesul de vulcanizare rămân legați de elastomer în stări oxidate; reducerea gradului de oxidare, peroxidare și hidroperoxidare a structurii elastomere de bază și eliminarea oxigenului legat chimic de catena polimeră, în urma oxidării cauciucului; stabilizarea convenabilă a macroradicalilor, formați în procesul de distrucție mecano-chimică, sub formă de compuși fără oxigen; folosirea energiilor acumulate în masa de elastomer prin fenomene cu histereză, relaxare chimică, asimetrării de toate felurile și a celor induse prin gonflare avansată.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este de a stabili un procedeu optim de regenerare a elastomerilor, în care se utilizează diferitele forme de energie induse în anvelope, în fabricație, în exploatare și în procesul de gonflare cu solvenți, asigurând, în același timp, reducerea considerabilă a gradului de oxidare a cauciucului regenerat.

Invenția de față înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că procedeul de regenerare a elastomerilor vulcanizați uzați, prin tratare cu solvenți, constă în aceea că elastomerul vulcanizat se gonflează cu un solvent de hidrocarbură, de preferință aromatică, până la atingerea unui grad de gonflare de 80 ... 150 %, de preferință 100 ... 120 %, după care se desulfurează avansat cu un alcantiol și cu un compus bazic în raport în greutate de 1/1 ... 5/1, de preferință de 2/1 ... 4/1, dizolvat în concentrație de 1,5 ... 5%, de preferință 2 ... 4 % în agentul de gonflare, se adaugă 0,2 ... 1,5 %, de preferință 0,3 ... 1 % antioxidanți aminici și 0,5 ... 3 %, de preferință 1 ... 2 % ceară petrolieră, raportate la masa de elastomer, stabilizând macroradicalii formați cu 1 ... 10 %, de preferință 2 ... 5 % mercaptan lichid, prelucrându-se în continuare în mod în sine cunoscut.

Prin gonflare, se acumulează în masa de elastomer energii de legătură și energii induse, în vederea mecano-activării conformaționale a legăturilor stabilite, prin vulcanizare, precum și în vederea scindării legăturilor *di*- și *polisulfurice* și legăturilor metilidenice rezultate în urma fenomenelor de relaxare chimică, asigurându-se reducerea cu până la două ordine de mărime a energiei necesare scindării legăturilor chimice și mărunțirii materialului.

Alcantiolul este ales dintre propan-2-tiol, hexantiol și dodecilmercaptan, iar compusul bazic este ales dintre piridină și piperidină.

Aplicarea procedeului conform invenției asigură următoarele avantaje: creșterea substanțială a calității cauciucului regenerat, prin desulfurarea avansată a vulcanizatului, scăderea gradului de oxidare și hidroperoxidare precum și folosirea ca surse de energie tehnologică a lucrului mecanic, acumulat în masa de elastomer, reducând consumul de energie la valori apropiate de consumul teoretic necesar.

Se dau, în continuare, două exemple de realizarea procedeului conform invenției:

Exemplul 1. Într-un vas metalic cu capacitatea de 800 l, prevăzut cu capac, se introduc 500 kg toluen, în care în prealabil s-au dizolvat 11,6 kg dodecilmercaptan, 3,3 kg piridină, 4 kg N-ciclohexil-N'-fenil-*p*-fenilendiamină și 5 kg cerezină. În această soluție se imersează complet 5 anvelope de autoturism uzate, în masă de circa 5 kg fiecare. Anvelopele se gonflează, iar impuritățile mecanice se depun de fundul vasului. După 24 h, anvelopele gonflate se scot, se scurge excesul de soluție și se supun mărunțirii pe un utilaj cu perii rotative, realizându-se, concomitent, și separarea de cord. Particulele de cauciuc rezultate se supun unei operații de tratare cu abur și apă caldă, în vederea îndepărtării produșilor mic-moleculari inițiali și rezultați în urma tratamentului la care au fost supuse anvelopele, urmată de uscare cu aer cald în pat fluidizat. Produsul finit se prezintă sub formă de pulbere omogenă de culoare neagră, fără impurități textile sau metalice, cu dimensiunea centrală a distribuției granulometrice de 0,3 mm și o suprafață specifică de 34 m². Caracteristicile cauciucului regenerat, conform STAS 7191-88, se prezintă în tabelul 1.

Exemplul 2. Se procedează ca în exemplul 1, cu următoarele deosebiri: se utilizează 9 kg dodecilmercaptan, în loc de piridină se folosesc 6 kg piperidină, iar N-ciclohexil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina este înlocuită cu aceeași cantitate de N,N'-difetil-*p*-fenilendiamină. Produsul finit se prezintă sub formă de pulbere omogenă de culoare neagră, fără impurități textile sau metalice, cu dimensiunea centrală a distribuției granulometrice de 0,35 mm și o suprafață specifică de 32 m². Proprietățile cauciucului regenerat conform STAS 7191-88 se prezintă de asemenea în tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietate	U.M.	Conform STAS 7191/1-88	Exemplul 1	Exemplul 2
Conținut de sulf	%	-	0,25	0,27
Umiditate	%	Max.0,7	0,5	0,5
Extract cloroformic	%	Max.15	7	11
Extract acetonic	%	Max.20	17	15
Vâscozitate Mooney, la 100°C	Unități Mooney	20 ... 50	32	35
Proprietățile vulcanizatelor conform STAS 7191 - 88				
Rezistență la rupere	MPa	Min.5	6.3	6.8
Alungire la rupere	MPa	Min.250	300	310

Revendicări

- 90 1. Procedeu de regenerare a elastomerilor vulcanizați uzați, prin tratare cu solvenți, **caracterizat prin aceea că** elastomerul vulcanizat se gonflează cu un solvent de hidrocarbură, de preferință aromatică, până la atingerea unui grad de gonflare de 80 ... 150 %, de preferință 100 ... 120 %, după care se desulfurează
- 95 avansat cu un alcantiol și cu un compus bazic în raport în greutate de 1/1 ... 5/1, de preferință de 2/1 ... 4/1, dizolvat în concentrație de 1,5 ... 5%, de preferință 2 ... 4 % în agentul de gonflare, se adaugă 0,2 ... 1,5 %, de preferință 0,3 ... 1 % antioxidanți aminici și 0,5 ... 3%, de preferință 1 ... 2 % ceară petrolieră, raportate la masa de elastomer, stabilizând macroradicalii formați cu 1 ... 10 %, de preferință 2 ... 5 % mercaptan lichid, prelucrându-se în continuare în mod în sine cunoscut.
- 100 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prin gonflare, se acumulează în masa de elastomer energii de legătură și energii induse, în vederea mecano-activării conformaționale a legăturilor stabilite prin vulcanizare, precum și în vederea scindării legăturilor *di-* și *polisulfurice* și legăturilor metilidenice rezultate în
- 105 urma fenomenelor de relaxare chimică, asigurându-se reducerea cu până la două ordine de mărime a energiei necesare scindării legăturilor chimice și mărunțirii materialului.
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alcantiolul este ales dintre propan-2-tiol, hexantiol și dodecilmercaptan.
- 110 4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** compusul bazic este ales dintre piridină și piperidină.

Președintele comisiei de examinare : **ing. Florea Stela**

Examinator : **ing. Teodorescu Daniela**

