

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236581**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415975**

(22) Data zgłoszenia: **29.01.2016**

(51) Int.Cl.

C08J 11/22 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

(54)

**Sposób wytwarzania regeneratu z odpadów gumowych
zwłaszcza opon samochodowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

31.07.2017 BUP 16/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.01.2021 WUP 02/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF FORMELA, Gdańsk, PL

JÓZEF HAPONIUK, Gdańsk, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Pawłowska

PL 236581 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania regeneratu z odpadów gumowych zwłaszcza opon samochodowych. Otrzymany regenerat gumowy może być stosowany jako substytut elastomeru lub napełniacz w mieszankach kauczukowych, jako modyfikator termoplastycznych kompozycji polimerowych, modyfikator cementu oraz modyfikator asfaltów drogowych.

Recykling materiałowy odpadów gumowych, w tym głównie zużytych opon samochodowych, stanowi proekologiczną alternatywę dla powszechnie stosowanego odzysku energetycznego. Najczęściej stosowaną formą recyklingu zużytych opon jest ich rozdrabnianie, polegające na mechanicznej dezintegracji opony na cząstki gumy o pożądanym rozmiarze i kształcie. W zależności od wielkości cząstek rozdrobnionej gumy, otrzymane przemiały gumowe znalazły zastosowanie jako napełniacze kompozycji polimerowych, asfaltów oraz cementów, a także jako substraty stosowane podczas procesów pirolizy i regeneracji.

Proces regeneracji, polega na przekształceniu odpadów gumowych za pomocą energii cieplnej, mechanicznej lub chemicznej w tzw. regenerat gumowy, który może być ponownie przetwarzany i wulkanizowany. Regenerat gumowy jest powszechnie stosowany jako tani substytut kauczuków oraz napełniacz w kompozycjach polimerowych. Proces regeneracji prowadzony jest z reguły w zakresie podwyższonych temperatur (180–300°C), co umożliwia efektywną dezintegrację siarczkowych wiązań sieciujących zawartych w odpadach gumowych.

Jedną z możliwości poprawy przetwórstwa odpadów gumowych jest zastosowanie plastyfikatorów, które znalazły zastosowanie podczas regeneracji gumy metodą olejowo-parową. Regeneracja z wykorzystaniem tej metody polega na mieszaniu odpadów gumowych z plastyfikatorami w obecności pary wodnej pod ciśnieniem, w podwyższonej temperaturze, w czasie od 5 do 12 h. Poniżej zaprezentowano przykłady opatentowanych mieszanin plastyfikatorów służących do regeneracji odpadów gumowych: olej talowy zmodyfikowany siarką w mieszaninie z frakcją petrochemiczną z patentu US3008906; mieszanina alkilobenzenu oraz alkilonaftalenu z patentu US3116258; mieszanina benzenu, alkilobenzenu oraz pochodnych indenu z patentu US4148763; mieszanina solwent-nafty i węglowodorów aromatycznych z patentu US2449879, czy kwasy tłuszczowe z patentu US2423033.

Z dokumentacji patentowej PL116793 znany jest sposób regeneracji odpadów gumowych metodą kotłowo-parową, w której odpady gumowe o średnicy ziaren do 1 mm miesza się z olejem talowym lub naftalenem w temperaturze 60°C, a następnie spęczniały miął gumowy poddaje się procesowi regeneracji w kotłach parowych, w których temperatura utrzymywana jest na poziomie około 200°C.

Z amerykańskich ujawnień McDonalda: US3891585, US4069182, US4021393, US4085078, US3919148, US3844668, znane są sposoby otrzymywania elastycznych nawierzchni drogowych polegające na termicznej regeneracji (degradacji) miazgi gumowej w środowisku asfaltu lub asfaltu z dodatkami nafty i maltenów. Proces prowadzony jest w temperaturze w przedziale od 180°C do 260°C, natomiast zawartość miazgi gumowej wynosi do 33% mas.

Z dokumentacji europejskiego patentu EP2055745 znana jest kompozycja zawierająca asfalt, miął gumowy, polimer oraz środek wulkanizujący i/lub przyspieszacz wulkanizacji. Według przykładów kompozycję miesza się w temperaturze 190°C w czasie 90 minut.

W pracach O. Grigoryeva, A. Fainleib, A. Tolstov, O. Starostenko, E. Lievena, J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polymer Sci.* 2005, 95, 659, O. Grigoryeva, A. Fainleib, A. Tolstov, P. Pissis, A. Spanoudaki, A. Vatalis, C. Delides, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 86, 229, S.L. Zhang, Z.X. Xin, Z.X. Zhang, J.K. Kim, *Waste Manage.* 2009, 29, 1480, S.L. Zhang, Z.X. Zhang, K. Pal, Z.X. Xin, J.K. Kim, *Mater. Des.* 2010, 31, 1900 oraz S.L. Zhang, Z.X. Zhang, K. Pal, Z.X. Xin, J.K. Kim, *Mater. Des.* 2010, 31, 3624 zaprezentowano charakterystykę elastomerów termoplastycznych zawierających regenerat gumowy modyfikowany asfaltem, który wytwarzano dwuetapowo. W pierwszym etapie miął gumowy poddawano regeneracji termomechanicznej przy użyciu wyciarki jedno ślimakowej lub walcarki. W drugim etapie otrzymany regenerat gumowy poddawano dalszej obróbce termomechanicznej polegającej na jego wyciarkaniu z asfaltem.

O. Grigoryeva, O. Starostenko, A. Fainleib, G. Martinem-Barrera, J.M. Saiter, B. Youssef, *Chemistry & Chemical Technology* 2012, 6, 59 przedstawili wyniki badań elastomerów termoplastycznych na bazie odpadowych poliolefin oraz rozdrobnionych odpadów gumowych. Miął gumowy został wymieszany z asfaltem przy użyciu walcarki – czas mieszania wynosił 40 minut, a następnie poddany działaniu temperatury ok. 170°C w czasie 5 h.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.398178 znany jest sposób wytwarzania asfaltu modyfikowanego miazem gumowym, który wytwarzany jest w procesie ciągłym przy użyciu wyciarkarki dwuślismakowej, charakteryzuje się tym, że miaz gumowy oraz asfalt dozowane są do wyciarkarki dwuślismakowej o temperaturze cylindra w przedziale od 60 do 400°C. Produkt modyfikacji ciągłej asfaltu stanowi asfalt w ilości do 99% wagowych, miaz gumowy w ilości od 1 do 99% wagowych i dodatki w ilości do 80% wagowych.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.407660 znany jest sposób modyfikacji miaz gumowego, polegający na autotermicznym wyciarkaniu rozdrobnionych odpadów gumowych, prowadzony w przedziale temperatur od 30 do 200°C, zmienny tym, że po ustabilizowaniu procesu odłącza się zewnętrzne źródło ciepła.

W znanych rozwiązaniach podczas regeneracji odpadów gumowych prowadzonej w sposób autotermiczny nie stosuje się asfaltu i związków chemicznych z grupy nadtlenków. Utrzymywanie wysokiej temperatury podczas całego procesu regeneracji jest energochłonne oraz wymaga dodatkowych operacji technologicznych, związanych m.in. z chłodzeniem wytworzonego produktu oraz eliminacją gazów emitowanych do środowiska podczas dezintegracji wiązań sieciujących oraz częściowej degradacji kauczuku.

Sposób wytwarzania regeneratu z odpadów gumowych zwłaszcza opon samochodowych polegający na mieszaniu miaz gumowego z dodatkiem asfaltu i/lub lepiszczy węglowodorowych charakteryzuje się według wynalazku tym, że miaz gumowy zawierający cząstki gumy o wielkości do 0,8 mm miesza się w temperaturze pokojowej, otoczenia warunki autotermiczne – z dodatkiem asfaltu i/lub lepiszczy węglowodorowych w ilości do 30% masowych oraz z dodatkiem nadtlenków organicznych w ilości do 10% masowych. Korzystnie jako nadtlenek organiczny stosuje się nadtlenek benzoilu.

Proponowane rozwiązanie stanowi mechano-chemiczną regenerację odpadów gumowych prowadzoną autotermicznie, w której ciepło powstaje w wyniku intensywnego ścinania miaz gumowego. Zastosowanie autotermicznej regeneracji miaz gumowego zapobiega wtórnemu sieciowaniu modyfikowanego miaz gumowego. Wśród korzyści wynikających ze stosowania autotermicznej regeneracji odpadów gumowych, wymienić należy intensyfikację sił ścinających działających na miaz gumowy podczas mieszania oraz obniżenie energetycznych kosztów produkcji regeneratów gumowych. Ponadto zastosowanie autotermicznej regeneracji miaz gumowego ogranicza emisję gazów wydzielanych podczas dezintegracji siarczkowych wiązań sieciujących oraz degradacji łańcucha głównego węglowodoru kauczukowego. Warto również podkreślić, że otrzymany regenerat gumowy nie wymaga chłodzenia ani usuwania nadmiaru plastyfikatora, co pozwala na pominięcie dodatkowych operacji technologicznych (np. rafinacji, filtracji, suszenia) podczas jego produkcji.

Zastosowanie asfaltu podczas autotermicznej regeneracji wspomaga proces dezintegracji wiązań sieciujących zawartych w miale gumowym. Związki aromatyczne zawarte w asfaltach powodują pęcznienie usieciowanej trójwymiarowej struktury chemicznej miaz gumowego, co wpływa korzystnie na jego dalsze przetwórstwo. Asfalt podczas regeneracji pełni funkcję lepiszcza, łącząc poszczególne cząstki miaz gumowego oraz ograniczając utlenianie łańcucha głównego węglowodoru kauczukowego podczas regeneracji (ograniczony dostęp powietrza przez lepiszcze asfaltowe). Ponadto związki siarki zawarte w asfaltach mogą działać jak środki sieciujące, co wpływa na efektywność sieciowania otrzymanych regeneratów gumowych, natomiast zastosowanie asfaltów modyfikowanych kopolimerami styrenu, umożliwia wprowadzenie elastomerów termoplastycznych do regeneratu gumowego, co wpływa korzystnie na jego właściwości mechaniczne.

Zastosowanie związków chemicznych z grupy nadtlenków umożliwia kontrolowaną degradację miaz gumowego, co umożliwia poprawę jego właściwości przetwórczych. Związki chemiczne z grupy nadtlenków wspomagają proces sieciowania otrzymanych regeneratów gumowych, co wpływa na ich właściwości mechaniczne. Ponadto nadtlenki mogą powodować wzrost kompatybilności pomiędzy fazą miaz gumowego a fazą asfaltu.

Otrzymany regenerat gumowy może znaleźć zastosowanie jako substytut elastomerów lub napelniacz w mieszkach kauczukowych, jako modyfikator termoplastycznych kompozycji polimerowych, modyfikator cementu oraz jako modyfikator asfaltów drogowych.

Wynalazek jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I

Miał gumowy o wielkości cząstek do 0,8 mm wraz z 10 cz. wag. asfaltu modyfikowanego o nazwie handlowej Modbit 25/55-60 poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze otoczenia przy użyciu walcarki. Czas mieszania wynosił 15 minut. W celu kontroli jakości, otrzymany regenerat gumowy wymieszano następnie z zespołem sieciującym (ZnO 2,5; kwas stearynowy 1,0; TBBS 0,35; siarka 1,5) i poddano wulkanizacji w 150°C pod ciśnieniem 4,9 MPa według optymalnego czasu wulkanizacji wyznaczonego zgodnie z normą ISO 3417. Charakterystykę sieciowania oraz wyniki statycznych właściwości mechanicznych wyznaczone dla wulkanizowanego regeneratu gumowego przedstawiono w Tabeli 2. Prezentowane wyniki wskazują że otrzymany regenerat gumowy charakteryzuje się właściwościami mechanicznymi zbliżonymi do właściwości dostępnych na rynku produktów handlowych.

Mieszanie może być przeprowadzone także w wyłaczarce dwu ślimakowej lub mieszalniku. Asfalt używany podczas modyfikacji miału gumowego mogą stanowić lepiszczka węglowodorowe, w tym lepiszczka bitumiczne, modyfikowane lepiszczka bitumiczne, smoła, lepiszczka zawierające smołę, oraz ich pochodne i mieszaniny, a także lepiszczka bitumiczne modyfikowane kopolimerami blokowymi styrenu.

Tabela 1

Charakterystyka sieciowania oraz właściwości mechaniczne regeneratu gumowego otrzymanego wg przykładu I.

Właściwość	Norma	Wartość
Minimalny moment skrętny (dNm)	ISO 3417	18,4
Maksymalny moment skrętny (dNm)	ISO 3417	38,7
Czas podwulkanizacji (min)	ISO 3417	2,9
Optymalny czas wulkanizacji (min)	ISO 3417	8,6
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	ISO 37	5,5
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	ISO 37	213
Twardość (°Sh A)	ISO 7619-1	60

Przykład II

Miał gumowy o wielkości cząstek do 0,8 mm wraz z 10 cz. wag. asfaltu modyfikowanego o nazwie handlowej Modbit 25/55-60 oraz 1 cz. wag. nadtlenu benzoilu poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze otoczenia przy użyciu walcarki. Czas mieszania wynosił 15 minut, z czego przez 5 minut miał gumowy poddawano mastykacji z asfaltem po czym dodawano nadtlenu benzoilu i mieszano przez kolejne 10 minut. W celu kontroli jakości otrzymany regenerat gumowy wymieszano następnie z zespołem sieciującym (ZnO 2,5; kwas stearynowy 1,0; TBBS 0,35; siarka 1,5) i poddano wulkanizacji w 150°C pod ciśnieniem 4,9 MPa według optymalnego czasu wulkanizacji wyznaczonego zgodnie z normą ISO 3417. Charakterystykę sieciowania oraz wyniki statycznych właściwości mechanicznych wyznaczone dla wulkanizowanego regeneratu gumowego przedstawiono w Tabeli 2.

Prezentowane wyniki wskazują że dodatek 1 cz. wag. nadtlenu benzoilu – 1 phr – wpłynął korzystnie na przetwórstwo (obniżenie minimalnego momentu skrętnego) oraz spowodował nieznaczną poprawę wytrzymałości na rozciąganie regeneratu gumowego w stosunku do regeneratu gumowego bez dodatku nadtlenu (zaprezentowanego w przykładzie I).

Tabela 2

Charakterystyka sieciowania oraz właściwości mechaniczne regeneratu gumowego otrzymanego wg przykładu II.

Właściwość	Norma	Wartość
Minimalny moment skrętny (dNm)	ISO 3417	17,1
Maksymalny moment skrętny (dNm)	ISO 3417	42,6
Czas podwulkanizacji (min)	ISO 3417	2,5
Optymalny czas wulkanizacji (min)	ISO 3417	11,0
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	ISO 37	5,7
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	ISO 37	173
Twardość (°Sh A)	ISO 7619-1	60

Przykład III

Miał gumowy o wielkości cząstek do 0,8 mm wraz z 10 cz. wag. asfaltu modyfikowanego o nazwie handlowej Modbit 25/55-60 oraz 3 cz. wag. nadtlenku benzoilu poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze otoczenia przy użyciu walcarki. Czas mieszania wynosił 15 minut, z czego przez 5 minut miał gumowy poddawano mastykacji z asfaltem po czym dodawano nadtlenek benzoilu i mieszano przez kolejne 10 minut. W celu kontroli jakości otrzymany regenerat gumowy wymieszano następnie z zespołem sieciującym (ZnO 2,5; kwas stearynowy 1,0; TBBS 0,35; siarka 1,5) i poddano wulkanizacji w 150°C pod ciśnieniem 4,9 MPa według optymalnego czasu wulkanizacji wyznaczonego zgodnie z normą ISO 3417. Charakterystykę sieciowania oraz wyniki statycznych właściwości mechanicznych wyznaczone dla wulkanizowanego regeneratu gumowego przedstawiono w Tabeli 3.

Prezentowane wyniki wskazują że dodatek 3 cz. wag. – 3 phr – nadtlenku benzoilu wpłynął korzystnie na przetwórstwo (obniżenie minimalnego momentu skrętnego) oraz spowodował znaczący wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości regeneratu gumowego w stosunku do regeneratu gumowego bez dodatku nadtlenku (zaprezentowanego w przykładzie I) oraz z dodatkiem 1 cz. wag. nadtlenku benzoilu (zaprezentowanego w przykładzie II).

Tabela 3

Charakterystyka sieciowania oraz właściwości mechaniczne regeneratu gumowego otrzymanego wg przykładu III.

Właściwość	Norma	Wartość
Minimalny moment skrętny (dNm)	ISO 3417	17,0
Maksymalny moment skrętny (dNm)	ISO 3417	41,4
Czas podwulkanizacji (min)	ISO 3417	2,4
Optymalny czas wulkanizacji (min)	ISO 3417	11,0
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	ISO 37	6,8
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	ISO 37	181
Twardość (°Sh A)	ISO 7619-1	67

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania regeneratu z odpadów gumowych zwłaszcza opon samochodowych polegający na mieszanii miazgi gumowej z dodatkiem asfaltu i/lub lepiszczy węglowodorowych, **znamienny tym**, że miazga gumowa zawierająca cząstki gumy o wielkości do 0,8 mm miesza się w temperaturze pokojowej z dodatkiem asfaltu i/lub lepiszczy węglowodorowych w ilości do 30% masowych oraz z dodatkiem nadtlenków organicznych w ilości do 10% masowych, korzystnie z dodatkiem nadtlenku benzoilu.