



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 807 A1**4(51) C 08 L 9/00  
C 08 J 11/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L / 278 011 4

(22) 01.07.85

(44) 03.09.86

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Lüdicke, Carsta, Dipl.-Chem.; Stricker, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Fuchs, Heinz-Georg, Dipl.-Chem.; Arnold, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Spletter, Werner; Herbach, Kurt, Dipl.-Chem.; Zill, Wilfried, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Verwertung von Altgummi**

(57) Verfahren zur Verwertung von Altgummi durch Einbringen in Polymerlösungen oder Polymerlatices vor der Isolierung des Polymeren in Form von Gummimehl aus zerkleinerten bzw. zermahlenden Reifen oder Altgummi in Mengen von 0,2 bis 90%, bezogen auf das Polymere, und anschließende gemeinsame Aufarbeitung. Zur Vermeidung der Erhöhung der Viskosität der Polymerlösung bei Zugabe von Gummimehl wird so viel Lösungsmittel zugesetzt, daß eine pumpfähige Suspension entsteht. Vor dem Einbringen von Gummimehl in Latex wird dieses mit Hilfe eines Dispergators und/oder Emulgators in Wasser dispergiert oder Gummimehl wird zur Vorbehandlung in aromatisches und/oder naphthenisches und/oder paraffinisches Öl und/oder Weichmacher in Anteilen von 0,1 bis 200%, bezogen auf Gummimehl, eingerührt oder Gummimehl wird zusammen mit dem aromatischen und/oder naphthenischen und/oder paraffinischen Öl und/oder Weichmacher mit oder ohne Dispergatoren und/oder Emulgatoren dispergiert, wobei das Einbringen von Gummimehl in Latex gemeinsam mit dem Alterungsschutzmittel erfolgt.

ISSN 0433-6461

3 Seiten



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 807 A1**4(51) **C 08 L 9/00**  
**C 08 J 11/04**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 L / 278 011 4	(22)	01.07.85	(44)	03.09.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Lüdicke, Carsta, Dipl.-Chem.; Stricker, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Fuchs, Heinz-Georg, Dipl.-Chem.; Arnold, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Spletter, Werner; Herbach, Kurt, Dipl.-Chem.; Zill, Wilfried, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Verwertung von Altgummi**

(57) Verfahren zur Verwertung von Altgummi durch Einbringen in Polymerlösungen oder Polymerlatices vor der Isolierung des Polymeren in Form von Gummimehl aus zerkleinerten bzw. zermahlenden Reifen oder Altgummi in Mengen von 0,2 bis 90 %, bezogen auf das Polymere, und anschließende gemeinsame Aufarbeitung. Zur Vermeidung der Erhöhung der Viskosität der Polymerlösung bei Zugabe von Gummimehl wird so viel Lösungsmittel zugesetzt, daß eine pumpfähige Suspension entsteht. Vor dem Einbringen von Gummimehl in Latex wird dieses mit Hilfe eines Dispergators und/oder Emulgators in Wasser dispergiert oder Gummimehl wird zur Vorbehandlung in aromatisches und/oder naphthenisches und/oder paraffinisches Öl und/oder Weichmacher in Anteilen von 0,1 bis 200 %, bezogen auf Gummimehl, eingerührt oder Gummimehl wird zusammen mit dem aromatischen und/oder naphthenischen und/oder paraffinischen Öl und/oder Weichmacher mit oder ohne Dispergatoren und/oder Emulgatoren dispergiert, wobei das Einbringen von Gummimehl in Latex gemeinsam mit dem Alterungsschutzmittel erfolgt.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Zur PS Nr. 238807  
ist eine Zweitschrift erschienen.  
(Patent (beschränkt) aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

#### Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verwertung von Altgummi in Form von Gummimehl, erhalten durch Zerkleinern bzw. Zermahlen von Reifen, Altgummi und dergleichen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gummimehl in Polymerlatizes bzw. -lösungen in Mengen von 0,2 bis 90 %, bezogen auf das Polymere, in den Polymerlatex bzw. in die Polymerlösung innig vermischt und der Latex bzw. die Lösung in an sich bekannter Weise aufgearbeitet werden.
2. Verfahren zur Verwertung von Altgummi nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gummimehl vor dem Einbringen in den Latex bzw. die Lösung mit Dispergatoren und/oder Emulgatoren in Wasser dispergiert wird.
3. Verfahren zur Verwertung von Altgummi nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gummimehl vor dem Einbringen in den Latex bzw. die Lösung mit Öl bzw. Weichmacher, in Mengen von 0,1 bis 200 %, bezogen auf Gummimehl, versetzt wird.
4. Verfahren zur Verwertung von Altgummi nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorbehandlung des Gummimehls nach Anspruch 3 gemeinsam mit dem Alterungsschutzmittel erfolgt.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung von Altgummi in Form von Gummimehl, erhalten durch Zerkleinern bzw. Zermahlen von Reifen, Altgummi und dergleichen, mit geringem Aufwand.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Jährlich werden mehr als 10 Mio t Synthese- und Naturkautschuk in der Welt zu Gummierzeugnissen und Reifen verarbeitet. Ist die Gebrauchsfähigkeit der bestimmten Gummiartikel bzw. der Reifen nicht mehr gegeben, so schließt das eine Wiederverwendung des Grundmaterials „Gummi“ zu anderen der Gummiindustrie verwandten Zwecken nicht aus. Quellen des anfallenden Gummis sind z. B.:

- Abfälle bei der Vulkanisation
- Schälgummi bei der Reifenrunderneuerung
- Verwertung von sogenannten Schrottreifen
- angefallener Altgummi allgemein.

Diese Gummiabfälle wandern heute noch sehr oft auf Mülldeponien. Es gehen deshalb in der ganzen Welt Bemühungen in die Richtung, Altgummi möglichst effektiv zu verwerten und einzusetzen, z. B. im Straßenbau (DD-WP 188246), im Bauwesen (BRD-OS 2408117).

Über das sogenannte „Trelleborg-Verfahren“ (DD-PS 148500) wird aus Altgummimehl über eine aufwendige Technologie Regenerat hergestellt, das besser als das unbehandelte Gummimehl in Gummierzeugnisse eingebracht werden kann. Die Behandlung geschieht durch chemischen Abbau, hervorgerufen durch chemische Regeneriermittel, die sich aus einem Reduktionsmittel, einem oxydierbaren Eisenmetallchlorid und einem Weichmacher zusammensetzen. Es ist jedoch kein Verfahren bekannt, das die direkte Verwertung von Altgummi in Richtung einer Gummianwendung ohne Einschränkungen und Nachteile beschreibt.

Kleinere Mengen Altgummi werden in zermahlenem Zustand in Mischungen für gering beanspruchte Gummierzeugnisse eingebracht. Aber schon bei Mengen größer 5 phr, bezogen auf den Rohkautschukeinsatz, (W. Kleemann, Mischungen für die Elastverarbeitung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982) kommt es zu einem Abfall der physikalisch-mechanischen und dynamischen Eigenschaften, weil die Altgummiteilchen nicht oder unzureichend in das neue Vulkanisatnetzwerk eingebaut werden. Gleichzeitig müssen mit steigenden Mengen an Gummimehl, das in die Mischung eingebracht wird, zunehmende Schwierigkeiten beim Mischprozeß selbst in Kauf genommen werden, die unter anderem eine Verlängerung der Mischzeiten zur Folge haben (M. A. Golevlev u. a., Kautschuk i Resina 1982, S. 25-27).

Der in der BRD-OS 2137891 beschriebene Zusatz von Altgummimehl in Mengen von 10-50 Gew.-% zur Vulkanisationsmischung ist deshalb auch wenig effektiv, wobei gleichzeitig die eingesetzten Vulkanisier- und Alterungsschutzmittel gegenüber üblichen Bedingungen wesentlich verändert werden müssen.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, homogene Mischungen von Gummimehl und Synthesekautschuk mit geringem Aufwand herzustellen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem eine feine Verteilung von Gummimehl in Synthesekautschuk mit einem geringen Aufwand an Mischenergie möglich ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Gummimehl in Mengen von 0,2 bis 90 %, bezogen auf das Polymere, zum Beispiel in Form der Polymerlösung, unter Rühren zugesetzt und anschließend das Lösungsmittel im Strippprozeß abgetrennt wird. Um eine Erhöhung der Viskosität der Polymerlösung bei Zugabe des Gummimehls zu vermeiden, wird dem System so viel Lösungsmittel zugesetzt, daß eine pumpfähige Suspension erhalten bleibt.

Um ein gutes Einbringen von Gummimehl in Synthesekautschuklatizes zu gewährleisten ist es vorteilhaft, das Gummimehl mit Hilfe eines Dispergators und/oder Emulgators in Wasser zu dispergieren und das so gut dosierfähige Wasser-Gummimehl-Gemisch im Latex vor oder nach dem Ancremen bzw. in der Polymerlösung unterzurühren und dann in bekannter Weise aufzuarbeiten bzw. dem Strippprozeß zu unterziehen.

Eine weitere Methode des Einbringens von Gummimehl in Synthesekautschuklatizes und -lösungen ist der Weg über die Vorbehandlung des Gummimehls mit aromatischen und/oder naphthenischen und/oder paraffinischen Ölen und/oder Weichmachern in Anteilen von 0,1 bis 200%, bezogen auf Gummimehl, ohne Zusatz von Wasser.

Dieses Gummimehl wird dem Latex vor oder nach dem Ancremen zugesetzt und ausgefällt bzw. in der Polymerlösung untergerührt und weiterverarbeitet.

Vorteilhaft ist es, das Gummimehl gemeinsam mit dem Öl und/oder Weichmacher in Wasser mit oder ohne Zusatz von Dispergatoren und/oder Emulgatoren zu verteilen und das Gemisch dem Latex vor oder nach dem Ancremen zuzusetzen. In ähnlicher Weise kann dieses Gemisch auch in die Polymerlösung eingebracht werden.

Während der Vorbehandlung des Gummimehls bzw. der Herstellung der wäßrigen Dispersion wird das Alterungsschutzmittel zweckmäßigerweise bereits eingetragen.

Überraschenderweise liegt in jedem Fall nach dem Trocknen der Kautschukkrümel eine feine Verteilung der Gummimehlpartikel vor, die im Kautschuk fest verankert sind.

#### Ausführungsbeispiele

1. 25 kg einer toluenischen cis-Polybutadienlösung, mit Jonol stabilisiert, werden mit 327,5 g Gummimehl, im Teilchengrößenbereich von 0,4–0,6 mm, versetzt und 12 Stunden gerührt. Anschließend wird das viskose Gemisch mit Dampf gestrippt, wobei das Toluol als Azeotrop mit Wasser ausgetrieben wird. Die entstandenen Kautschukkrümel werden 24 Stunden bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Der getrocknete Kautschuk enthält fein verteilt die Gummimehlpartikel, welche im Kautschuk fest gebunden sind.
2. 25 kg einer toluenischen Polybutadienlösung mit Janol stabilisiert, werden mit 655 g Gummimehl, im Teilchengrößenbereich von 0,4–0,6 mm, versetzt. Auf Grund der zunehmenden Viskosität der Polymerlösung werden noch 5 l Toluol nachdosiert. Anschließend wird 12 Stunden gerührt. Über Dampf wird die Polymer-Gummimehl-Lösung gestrippt und das Toluol zusammen mit Wasser ausgetrieben. Die Kautschukkrümel werden 24 Stunden bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Der getrocknete Kautschuk enthält das Gummimehl fein verteilt und so gebunden, daß es bei mechanischer Beanspruchung im Kautschuk verbleibt.
3. 8,64 kg eines Butadien-Styren-Latex werden auf 60°C vorgewärmt. Eine Menge von 300 g Gummimehl wird in 738 g dunkles aromatisches Öl mit einem mittleren Aromatengehalt eingerührt und ebenfalls auf 60°C erhitzt. Der vorgewärmte Latex wird mit 2 l NaCl-Sole angecremt. Das Fällbad, bestehend aus 100 l Kondenswasser, 8 l NaCl-Sole und 30 ml Schwefelsäure, hat einen pH-Wert von 3. Das vorgewärmte Öl-Gummi-Gemisch einschließlich Stabilisator (p-Phenylendiamin) wird in den angecremten Latex eingerührt und danach ins Fällbad gegeben. Nach einer 1/2 Stunde wird das Serum abgelassen und der Kautschuk noch 5 mal 10 min gewaschen. Die entstandenen Kautschukkrümel werden bei 60°C 24 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Eine einheitliche Verteilung des Gummimehls im Kautschuk ist zu erkennen.
4. 4,8 kg eines Butadien-Styren-Latex werden auf 60°C vorgewärmt. In 6 l Wasser werden 6 g Fettsäure geschmolzen und mit Natronlauge verseift. Anschließend werden 1500 g Gummimehl der Größenordnung 0,4–0,6 mm, 410 g dunkles aromatisches Öl mit einem mittleren Aromatengehalt und dem Stabilisator (p-Phenylendiamin) unter ständigem Rühren suspendiert, bis das Gummimehl nicht mehr aufschwimmt. Der vorgewärmte Latex wird mit 1 l NaCl-Sole angecremt. Danach wird die Gummimehlsuspension eingerührt. Anschließend wird der Latex ins Fällbad, bestehend aus 100 l Kondenswasser, 9 l NaCl-Sole und 30 ml Schwefelsäure, gegeben und eine 1/2 Stunde gerührt. Dann wird das Serum abgelassen und noch 5 mal mit Kondenswasser gewaschen. Die Kautschukkrümel werden bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Das Gummimehl liegt fein verteilt im Kautschuk vor.