

(11) Numéro du brevet d'invention: **88 319**

(12)

BREVET D'INVENTION

(45) Date de délivrance du brevet d'invention: **01.03.1994**

(51) Int. Cl.: **B29B17/00**

(22) Date de dépôt: **18.06.1993**

(54) **Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem Gumpipulver aus Altgummivulkanisaten.**

(30) Priorité: **24.06.1992 DE P 42 20 623.5**

(73) Titulaire: **FLEXOKEM AG
2a, place de Paris
L-2314 Luxembourg (LU)**

(72) Inventeur: **Hartenstein Wolfgang
Ubierweg 13
D-5030 Hürth (DE)**

**Renner Daniel
Hans-Schöneberger-Strasse 1
D-6670 St. Ingbert (DE)**

(74) Mandataire: **Weyland, J.J. Pierre, Dr
c/o Marks & Clerk
18-20, rue Giesener
Boîte Postale 1775
L-1017 Luxembourg (LU)**

Brevet N° **883 19**
du **18 JUIN 1993**
Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

af: 6 mois
18.12.93

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: **Flexokem AG, 2a, place de Paris, L-2314 Luxembourg**
représentée par **Weyland J J Pierre, agissant en qualité de mandataire**

dépose(nt) ce **18 juin 1990 quatre-vingt-treize**
à **15.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem Gummipulver
aus Altgumivulkanisaten

2. la description en langue **allemande** de l'invention en trois exemplaires:
3. **1** planches de dessin, en trois exemplaires;
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **16 juin 1993** ;
5. la délégation de pouvoir, datée de **Luxembourg** le **2 juin 1993** ;
6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

Wolfgang HARTENSTEIN **Daniel RENNER**
Uwierweg 13 **Hans-Schöneberger-Straße 1**
W-5030 Hürth **W-6670 St. Ingbert**

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
brevet déposée(s) en (8) **R.F. d'Allemagne**

le (9) **24 juin 1992**
sous le N° (10) **P 42 20 623.5**
au nom de (11) **de la demanderesse**

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

MARKS & CLERK, 18-20 rue Glesener, L-1630 LUXEMBOURG

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à **6** mois.

Le déposant / mandataire:

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: **18 juin 1993**

à **15.00** heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68017

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.
(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu, représentant par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou signataires d'un document de non-mention à joindre à une désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signe par un document de non-mention à joindre à une désignation ou, le cas échéant, États désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt a été effectuée l'indication de l'office receveur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2. b. 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

29 B 17/00

BESCHREIBUNG

Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem Gummipulver aus Altgummivulkanisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem Gummipulver aus Altgummivulkanisaten, die vornehmlich in Form von Altreifen vorliegen.

Die wirtschaftliche Wiederverwertung von Alt- und Abfallstoffen durch ihre Rückführung in den Stoffkreislauf ist eine vordringliche Aufgabe unserer Gesellschaft. Recycling beugt einer Rohstoffverschwendung vor, spart Deponieflächen ein und vermeidet thermische Entsorgung mit den bekannten Nachteilen. Ein in großen Mengen anfallendes Abfallprodukt stellen die Altgummivulkanisate und dabei vornehmlich die jährlichen Millionen von Altreifen dar.

Gummiprodukte sind im Wege der Vulkanisation mit Schwefel vernetzte synthetische oder Naturkautschuke, wobei die Fadenmoleküle des Kautschuks durch Schwefelbrücken vernetzt werden. Je nach Vernetzungsgrad bzw. Schwefelanteil entsteht vulkanisierter Weichgummi oder Hartgummi. Gummireifen enthalten beispielsweise etwa 0,2 bis 10 % Schwefel und erhalten dadurch die Eigenschaften von Duroplasten, d.h. sie sind durch Temperaturerhöhung nicht mehr plastisch verformbar.

Die sinnvolle Entsorgung und Wiederverwertung vulkanisierter Altgummiprodukte, beispielsweise Altreifen, ist ein bisher unbefriedigend gelöstes Problem. In neuerer Zeit ist eine Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden, um das Altgummi zur Wiederverwendung aufzubereiten oder zurückzugewinnen.

Bekannt sind Verfahren, bei denen diese Altgummiprodukte zermahlen und mit Hilfe von Bindemitteln zu Formkörpern verpreßt werden. Von Nachteil ist, daß das Mahlgut noch relativ grob ist und deshalb nur Produkte geringer Qualität herstellbar sind.

Bekannt sind weiterhin Verfahren zur Regenerierung von Vulkanisaten durch Behandlung mit Chemikalien bei erhöhten Temperaturen und unter Druck; diese Verfahren sind sehr aufwendig. Bei diesen Regenerierverfahren, wie der Alkali-Oil-Pann-HD-Methode ist es nicht möglich, gezielt den Schwefel bzw. die Schwefelbrücken im Gummi zu cracken. Das Vulkanisat bricht sowohl an C-C-Bindungen wie auch an C-S-Brücken, und es entsteht ein Granulat mit aktiven Valenzen, die bei Zusatz zu Kautschuk während der Neuvulkanisation nur bedingt mit Schwefel wieder vernetzbar sind. Die Bindungsaktivitäten sind relativ gering und die Regeneratpartikel noch recht groß. Durch die geringen Bindungskräfte bilden sich im Neugummi Schwachstellen, die die physikalischen Eigenschaften negativ beeinflussen.

Insgesamt gesehen weisen die heute bekannten Verarbeitungsverfahren von Recyclingprodukten der eingangs genannten Art Nachteile auf in bezug auf die Qualität der Endprodukte, die weitgehende Begrenzung in der Wahl der Verarbeitungs- und Anwendungsmöglichkeiten sowie in der Herstellungsrentabilität. Außerdem kann durch diese Ansätze nicht das gesamte Aufkommen von Gummiabfall wieder einer Verwendung zugeführt werden.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem Gummipulver aus Altgummivulkanisaten, vornehmlich Altreifen, zu entwickeln, das in großtechnischer Ausführung einen

entscheidenden Beitrag zur Beseitigung und sinnvollen Wiederverwendung von Gummiabfällen leistet und das neue, qualitativ hochwertige Endprodukte erzeugt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Altgummivulkanisate aufgebrochen, die Textil-Stahl-Verbundstoffe ausgelesen und die Gummienteile zu einem Granulat zerkleinert werden, das einer Tiefkühlbehandlung ausgesetzt wird und im tiefgekühlten Zustand eine Feinstvermahlung erfährt, und daß das Feinstmahlgut gereinigt und in Siebfraktionen getrennt wird, dessen feinste Körnungen einer bakteriellen Entschwefelung unterzogen werden.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß das Granulat eine Korngröße von 0,5 bis 3,0 mm aufweist.

Für die Feinstvermahlung des Gummigranulats erweist es sich als zweckmäßig, daß die Tiefkühlbehandlung bei - 170° bis -180° C durchgeführt wird.

Aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, daß die Feinstvermahlung auf Körnungen kleiner 200 µm erfolgt.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist dadurch gegeben, daß Feinstmahlgut der Körnungen kleiner 80 µm für die bakterielle Entschwefelung eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß Feinstmahlgut der Körnungen 80 bis 200 µm im Verbund mit Recycling-Thermoplasten verarbeitet wird.

Andererseits besteht nach der Erfindung auch die Möglichkeit, daß Feinstmahlgut der Körnungen 80 bis 200 μm einer Behandlung mit Kettenabbau- und Regeneriermitteln unterworfen wird.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß Feinstmahlgut sehr kleiner Körnungen herstellbar ist, daß einerseits im Verbund mit anderen Polymeren Verbundrecyclate mit ausgezeichneten Eigenschaften und wirtschaftlicher Verwendbarkeit ergibt, andererseits nach bakterieller Entschwefelung ein hochwertiges Kautschukregenerat liefert.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend anhand des in der Figur dargestellten Verfahrensablaufschemas näher erläutert.

Der erste Schritt in der Verarbeitung von Altgummivulkanisaten, wie PKW- und LKW-Reifen ist die Trennung des Gummis von den Verbundstoffen Stahldraht und Textilcord und die Zerkleinerung der Gummienteile auf eine Granulatgröße in den Grenzen von etwa 0,5 bis 3,0 mm.

In Granulatoren, die speziell für diesen Einsatzzweck konzipiert wurden, wird der Stahl-Textil-Gummiverband aufgebrochen und zerkleinert. Die Metallteile werden in einem Metallabscheider abgesondert, der Textilcord in einer Grobschneidemühle weiter aufgeschlossen und in einem nachgeschalteten Cordausleser entfernt. Das Gummigranulat erfährt eine weitere Zerkleinerung auf die angestrebte Körnung von 0,5 bis 3,0 mm.

Für die folgende Feinstvermahlung des Gummigranulats auf Körnungen unter 200 µm ist erfindungsgemäß eine Tiefkühlung der granulierten Polymere auf Temperaturen unterhalb ihres Glaspunktes vorgesehen. Dazu wurde eine Tiefkühl-Doppeltrogschnecke den erforderlichen Bedingungen angepaßt. Das durch eine Dosierrinne und Zellenradschleuse einlaufende Gummigranulat wird durch Einsprühen mit einem Kühlmittel abgekühlt und durchläuft anschließend ein Kältebad. Als Kühlmittel und Kältebad wird in vorteilhafter Weise flüssiger Stickstoff mit einer Temperatur von $-195,8^{\circ}\text{C}$ verwendet.

Durch Variation der Fördergeschwindigkeit kann die Verweilzeit des Gummigranulats im Kühler der Tiefkühl-Doppeltrogschnecke und damit die Durchsatzmenge und die Temperatur des Gummigranulats gesteuert werden. Dadurch erreicht das Gummigranulat eine Temperatur von -170 bis -180°C , die weit unterhalb des Glaspunktes liegt und eine starke Versprödung bewirkt. Diese ist von Bedeutung für die erzielbare Mahlfeinheit und Oberflächengestaltung des Mahlgutes.

Die Feinstvermahlung des Gummigranulats erfolgt in einer Micro-Wirbel-Mühle. Das Mahlprinzip beruht darauf, daß das einlaufende, tiefkalte Gummigranulat in einen Luftstrom eingeschleust wird, der in Mahlkammern in eine Vielzahl von Wirbeln versetzt wird und die Gummiteilchen bis nahezu Schallgeschwindigkeit beschleunigt. In extrem kurzen Zeitintervallen erfahren die Gummiteilchen sowohl Richtungs- als auch Geschwindigkeitsänderungen, die zu Zusammenstößen der Gummiteilchen untereinander und mit den Wänden führen. Dadurch platzen die spröden Teilchen förmlich auseinander und Zusammenstöße der Fragmente führen zu einer weiteren Zerkleinerung des Mahlgutes.

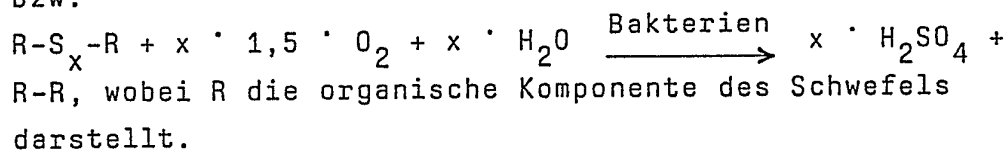
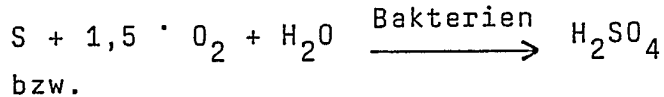
Bei gegebener Temperatur und damit Sprödigkeit entstehen umso kleinere Fragmente, je heftiger die Zusammenstöße sind. Diese Sprödbbruchzerkleinerung erfolgt so rasch, daß eine Erwärmung durch Energieumsatz zu langsam ist, um eine Erwärmung der Gummiteilchen über ihren Sprödpoint zu bewirken. Außerdem läßt sich die Temperatur in den Mahlkammern durch Einsprühen von Kältemitteln steuern.

Wünschenswert ist es, dem Feinstmahlgut eine möglichst große spezifische Oberfläche zu geben, um Angriffsflächen für Chemikalien oder Bakterienstämme bei den Folgebehandlungen zu schaffen. Unter bestimmten Spaltbedingungen, wie Aufprallgeschwindigkeit, Granulattemperatur, Luftstromwirbel sowie Restfeuchtigkeit der Gummiteilchen bilden sich in der Oberfläche der Gummiteilchen Microrisse unterschiedlicher Eindringtiefe, die die spezifische Oberfläche ganz erheblich vergrößern.

Das Feinstmahlgut oder das Luft-Staub-Gemisch wird nach Abschluß des Mahlvorganges über ein Filter-Zyklon gereinigt und anschließend in verschiedene Siebfraktionen getrennt. Um für die Folgebehandlungen eine minimale Restfeuchtigkeit zu gewährleisten, ist die Austrittstemperatur des Feinstmahlgutes aus der Micro-Wirbel-Mühle sehr wichtig. Es hat sich gezeigt, daß eine Austrittstemperatur von 2 bis 8° C sehr günstig ist, die durch entsprechende Steuerung der beim Mahlvorgang erzeugten Erwärmung problemlos einstellbar ist.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß das in Siebfraktionen getrennte Feinstmahlgut entsprechend seiner Körnung

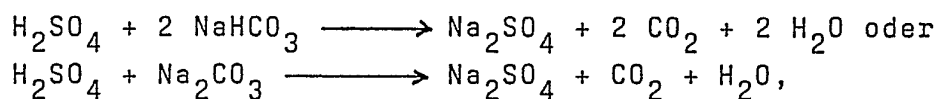
weiterbehandelt wird (siehe Verfahrensablaufschemata). Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht darin, daß die Feinstmahlfraktion mit Körnungen kleiner 80µm einem selektiven bakteriellen Schwefelabbau unterzogen wird. Ausgewählte Bakterienstämme, wie beispielsweise Thiobacillus oxidans, Thiobacillus ferrooxidans und ähnliche, wirken für sich allein oder in Mischungen in einem Bioreaktor auf das feinstkörnige Gummipulver ein. Das Feinstmahlgut wird in Reaktortanks mit Wasser durch ein Turborührwerk vermischt und die adäquate Menge Bakterien in ihrer Nährlösung zugesetzt. Die Microorganismen nutzen den Schwefel im Gummi als Energiequelle für ihren Stoffwechsel und wandeln den Schwefel zu Schwefelsäure in etwa nach den folgenden vereinfachten Reaktionsgleichungen um:



Die Pulpmasse wird durch einen Rührmechanismus in den Tanks in Bewegung gehalten und außerdem als Gesamtmasse durch ein Pumpsystem umgewälzt. Das Umwälzsystem erlaubt eine Kontrolle der Reaktion und bei Bedarf Eingriffe in den Reaktionsablauf.

Zur Aufrechterhaltung optimaler Verhältnisse für die Bakterien muß ein Temperaturbereich eingehalten werden, der zwar von Stamm zu Stamm etwas schwankt, aber in der Regel zwischen 35 und 45° C liegt. Darüberhinaus ist für ständigen Nachschub an Sauerstoff zu sorgen. Das geschieht durch Einblasen von Luft und ständigem Durchrühren und Bewegen der Reaktionsmasse.

Die Prozeßüberwachung geschieht durch pH-Sonden, die dafür Sorge tragen, daß der günstigste pH-Bereich von 6,5 bis 7,5 eingehalten wird. Abweichungen nach der sauren Seite, d.h. $\text{pH} < 6,5$, werden durch Zugabe von Karbonatlösungen neutralisiert; Abweichungen nach der basischen Seite, d.h. $\text{pH} > 7,5$, sind kaum zu erwarten. Die durch den Bakterienstoffwechsel entstehende Schwefelsäure wird durch ein Karbonat (Alkalikarbonat NaHCO_3 oder Na_2CO_3) gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen sofort neutralisiert:



wobei das entstehende CO_2 -Gas zur Überwachung der Reaktion dient.

Beginn, Verlauf und Ende der Desulfurierung lassen sich anhand der CO_2 -Konzentration in der Abluft bestimmen und verfolgen. Nach Reaktionsende, d.h. wenn festgestellt wird, daß kein CO_2 mehr entsteht, werden die Bioreaktortanks entleert. Die Reaktionsmasse wird in ein Becken gefördert, in dem durch hohe Säurekonzentration, beispielsweise Essigsäure, die Bakterien abgetötet werden. Durch horizontale Rührarme bleibt das Reaktionsgemisch in Bewegung und in inniger Berührung mit der gleichzeitig als Vorwaschflüssigkeit dienenden Säure.

Auf einem automatischen Rückspülfilter werden die Säure vom Feststoff getrennt, die Säure zurückgeführt und der abgeschiedene Gummi nach Neutralisation und weiterem Auswaschen der durch die Bioreaktion gebildeten Biomassen absepariert und in einer kontinuierlichen Strangfilterpresse entwässert. Nach Prüfung des Filterkuchens auf Acidität und Fremdstoffgehalt wird bei

Freigabe in einer Gegenstromtrommel getrocknet. Es entsteht ein regenerierter Kautschuk, dessen Restschwefelgehalt von der Korngröße des eingesetzten Gummipulvers und der Microrissigkeit der Teilchen abhängt. Bei einer Eindringtiefe der Risse von beispielsweise 20 μm in das Korn und einer Kornverteilung von 50 μm erfolgt eine Desulfurierung auf einen Restschwefel von weniger als 20 %; bei einer Kornverteilung von beispielsweise 100 μm werden noch 50 % des Gesamtschwefels im Gummi abgebaut.

Diese hochwertigen Regenerate können als Kautschukbatch angesehen werden, der bei einer erneuten Vulkanisation keine anderen Zuschlagstoffe mehr benötigt und dem Frischgummi ähnliche Eigenschaften aufweist.

Gemäß dem dargestellten Verfahrensablaufschemata ist für das Feinstmahlgut der Körnungen 80 bis 200 μm entweder ein Verbund mit Recycling-Thermoplasten gleicher Mahlfineinheit oder ein Abbau der Molekülketten vorgesehen. Im Verbund mit Thermoplasten, wie PVC oder Polyäthylen, ergeben sich neue Rohstoffe mit elastisch weichen bis harten Eigenschaften und sehr guter wirtschaftlicher Verwendbarkeit.

Durch Zusatz von Kettenabbaumitteln, beispielsweise 4 - 6 % Renacit 6, und Regeneriermitteln, beispielsweise 10 - 12 % Dutrex, wird das Feinstmahlgut plastisch, und es entsteht ein Batchregenerat, das in Neugummimischungen mitvulkanisiert, Vulkanisate mit besseren physikalischen Eigenschaften ergibt als aus herkömmlichen Regeneraten hergestellte Vulkanisate.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem Gummipulver aus Altgummivulkanisaten, die vornehmlich in Form von Altreifen vorliegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Altgummivulkanisate aufgebrochen, die Textil-Stahl-Verbundstoffe ausgelesen und die Gummianteile zu einem Granulat zerkleinert werden, das einer Tiefkühlbehandlung ausgesetzt wird und im tiefgekühlten Zustand eine Feinstvermahlung erfährt, und daß das Feinstmahlgut gereinigt und in Siebfraktionen getrennt wird, dessen feinste Körnungen einer bakteriellen Entschwefelung unterzogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat eine Korngröße von 0,5 bis 3,0 mm aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefkühlbehandlung bei -170° bis -180° C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Feinstvermahlung auf Körnungen kleiner 200 μm erfolgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Feinstmahlgut der Körnungen kleiner 80 μm für die bakterielle Entschwefelung eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Feinstmahlgut der Körnungen 80 bis 200 μm im Verbund mit Recycling-Thermoplasten verarbeitet wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Feinstmahlgut der Körnungen 80 bis 200 μm einer Behandlung mit Kettenabbau- und Regeneriermitteln unterworfen wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zur Herstellung von feinkörnigem
Gummipulver aus Altgummivulkanisaten

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem Gummipulver aus Altgummivulkanisaten, die vornehmlich in Form von Altreifen vorliegen.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die Altgummivulkanisate aufgebrochen, die Textil-Stahl-Verbundstoffe ausgelesen und die Gummianteile zu einem Gummigranulat von 0,5 bis 3 mm zerkleinert werden, und daß das Gummigranulat im tiefgekühlten Zustand eine Spröbruchzerkleinerung auf Körnungen kleiner 200 µm erfährt. Feinstmahlgut der Körnungen kleiner 80 µm wird einer bakteriellen Entschwefelung unterworfen, wobei ein Kautschukregenerat entsteht, das nach Neuvulkanisation gummiähnliche Eigenschaften aufweist. Feinstmahlgut der Körnungen 80 bis 200 µm wird entweder im Verbund mit Recycling-Thermoplasten gleicher Mahlfeinheit zu einem neuen Rohstoff mit guter Verwendbarkeit verarbeitet oder unter Zusatz von Kettenabbau- und Regenerierungsmitteln zu einem Batchregenerat verarbeitet, das in Neugummimischungen mitvulkanisiert Vulkanisate mit sehr guten physikalischen Eigenschaften ergibt.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß Altgummivulkanisate einer sinnvollen Wiederverwertung zugeführt und qualitativ hochwertige Produkte erzeugt werden.

Verfahrensablaufschemata

