

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08J 3/20 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810458. X

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1294184C

[22] 申请日 2003.4.11 [21] 申请号 03810458. X

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 9 [33] JP [31] 134288/2002

[32] 2002. 6. 27 [33] JP [31] 188255/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004651 2003. 4. 11

[87] 国际公布 WO2003/095531 日 2003. 11. 20

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 9

[73] 专利权人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

[72] 发明人 铃木嘉树 赤穗达史 田中幸昌

日根野谷三郎 喜多康夫

[56] 参考文献

CN1316323 A 2001. 10. 10 B29C 47/00

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

合成树脂产品粉碎物的回收利用方法

[57] 摘要

在含有黑色颜料的热塑性树脂产品粉碎物、含有黑色颜料的热塑性树脂产品粉碎物与含有彩色颜料的热塑性树脂产品粉碎物的混合物、和含有两种或两种以上的色调互不相同的彩色颜料的热塑性树脂产品粉碎物中的作为再生对象的合成树脂产品的粉碎物中，混入白色颜料和彩色颜料，形成加热熔融物之后，将该加热熔融物转化为固态颗粒状物，由此，可以将再生对象的合成树脂产品粉碎物制成可以在多方面回收利用的彩色再生树脂颗粒状物。

1. 一种彩色再生树脂颗粒状物的制备方法，其包括如下工序：  
在选自含有黑色颜料的热塑性树脂产品粉碎物、含有黑色颜料的热塑性树脂产品粉碎物与含有彩色颜料的热塑性树脂产品粉碎物的混合物、和含有两种或两种以上的色调互不相同的彩色颜料的热塑性树脂产品粉碎物中的作为再生对象的热塑性树脂产品的粉碎物中，混入白色颜料和彩色颜料，  
加热所得到的混合物，得到熔融物；  
将所述的熔融物转换为固形颗粒。
2. 根据权利要求1所述的彩色再生树脂颗粒状物的制备方法，其中，在所述的混入工序中进一步混入黑色颜料。
3. 根据权利要求1所述的彩色再生树脂颗粒状物的制备方法，其中，在所述的混入工序中进一步混入无机材料填料。
4. 根据权利要求1所述的彩色再生树脂颗粒状物的制备方法，其中，在所述的混入工序中进一步混入热塑性树脂。
5. 根据权利要求1所述的彩色再生树脂颗粒状物的制备方法，其中，在所述的混入工序中进一步混入热塑性树脂和高弹体。
6. 根据权利要求1所述的彩色再生树脂颗粒状物的制备方法，其中，作为再生对象的热塑性树脂产品粉碎物是除去表面涂层的汽车缓冲器的粉碎物，或除去了表面涂层的汽车内饰品的粉碎物。
7. 根据权利要求1所述的彩色再生树脂颗粒状物的制备方法，其中，作为再生对象的热塑性树脂产品粉碎物含有选自聚烯烃、聚酯、聚苯乙烯、ABS树脂、和聚酰胺中的热塑性树脂。
8. 根据权利要求1所述的彩色再生树脂颗粒状物的制备方法，其中，作为再生对象的合成树脂产品粉碎物含有高弹体。
9. 通过权利要求1所述的方法制备的彩色再生树脂颗粒状物。
10. 将权利要求9所述的彩色再生树脂颗粒状物进行加热熔融，之后进行成形而构成的彩色树脂模塑品的制备方法。

## 合成树脂产品粉碎物的回收利用方法

### 5 【技术领域】

本发明涉及含有黑色颜料或彩色颜料的合成树脂产品的回收利用方法。更详细的说，将以汽车零件和家电零件等为代表的含有黑色颜料或彩色颜料的合成树脂产品的粉碎物转换成新的合成树脂模塑品的技术。

### 【背景技术】

10 近年来，为减轻对环境产生的负担，需要对以汽车零件和家电零件等为代表的合成树脂产品的合成树脂材料进行回收利用，很多企业正对所述合成树脂材料的有效回收利用进行研究。通常，由于大多数的合成树脂产品由热塑性树脂制成，因此合成树脂产品的合成树脂材料的回收利用一般使用如下的方法：对合成树脂产品进行粉碎，形成粉碎物，再将该粉碎物加热熔融后，形成  
15 颗粒状产品。

上述的合成树脂产品通常是被称为废塑料，其大多数利用黑色颜料被染为黑色或者灰色，或者利用红色颜料、蓝色颜料、黄色颜料等被染为彩色。而且，该着色在整个合成树脂产品上并不是相同的，一件产品大多利用多种彩色颜料，而被染成图案或者被部分染色。此外，使用一定时间后的着色合成树脂产  
20 品多数会发生退色，其制备之后的色调会逐渐变化。因此，为了由这些普通的合成树脂产品回收利用其树脂材料而将合成树脂产品的粉碎物加热熔融，并形成再生树脂颗粒状物，那么，得到的再生树脂颗粒状物必然会呈现出黑色或者灰色。因此，象这样得到的黑色或者灰色的再生树脂颗粒状物，其回收利用的用途只限于黑色树脂模塑品或者灰色树脂模塑品的制备。

### 25 【发明内容】

本发明的发明人发现，在选自含有黑色颜料的热塑性树脂产品的粉碎物、含有黑色颜料的热塑性树脂产品粉碎物和含有彩色颜料的热塑性树脂产品粉碎物的混合物、以及含有两种和两种以上的色调不同的彩色颜料的热塑性树脂产  
30 品粉碎物中的合成树脂产品粉碎物中，添加显示光屏蔽效果的白色颜料和调整色调的彩色颜料，并进行加热熔融，将其形成固态颗粒状物，通过这样而得到

具有期望的彩色的再生树脂颗粒状物，从而完成本发明。

因此，本发明是一种制备彩色再生树脂颗粒状物的方法，其包括：在选自含有黑色颜料的热塑性树脂产品粉碎物、含有黑色颜料的热塑性树脂产品粉碎物和含有彩色颜料的热塑性树脂产品粉碎物的混合物、和含有两种和两种以上的色调不同的彩色颜料的热塑性树脂产品粉碎物中的再生对象的合成树脂产品的粉碎物中，混入白色颜料和彩色颜料而形成加热熔融物，从而制备加热熔融物的工序以及将该加热熔融物转换为固形颗粒状物的工序。

另外，上述的本发明的彩色再生树脂颗粒状物的制备方法中的制备加热熔融物的工序，优选利用包括如下操作的方法进行处理：在向作为再生对象的合成树脂产品粉碎物中混入白色颜料和彩色颜料后，对该混和物进行加热熔融操作。然而，还可以事先对作为再生对象的合成树脂产品粉碎物进行加热熔融，在该加热熔融的过程中，或者一旦停止加热熔融后，向该加热熔融物中添加白色颜料和彩色颜料，然后再次进行加热熔融。将加热熔融物转换为固形颗粒状物的工序可以利用以下的操作等而进行实施：在得到加热熔融物的颗粒状物后，将其冷却的操作，或者冷却块状的加热熔融物，再将其粉碎的操作。

#### 【发明详述】

以下记载了本发明的优选实施方式。

- (1) 在制备加热熔融物的工序中，进一步混入黑色颜料。
- (2) 在制备加热熔融物的工序中，进一步混入无机材料填料。
- (3) 在制备加热熔融物的工序中，进一步混入热塑性树脂。
- (4) 在制备加热熔融物的工序中，进一步混入热塑性树脂和高弹体 (elastomer)。
- (5) 作为再生对象的合成树脂产品粉碎物是除去表面涂层的汽车缓冲器的粉碎物、或除去了表面涂层的汽车的内饰品的粉碎物。
- (6) 作为再生对象的合成树脂产品粉碎物含有选自聚烯烃、聚酯、聚苯乙烯、ABS 树脂以及聚酰胺的热塑性树脂。
- (7) 作为再生对象的合成树脂产品粉碎物含有高弹体。
- (8) 根据本发明的上述任一项的方法而制备的彩色再生树脂颗粒状物。
- (9) 彩色树脂模塑品的制备方法，对上述 (8) 的彩色再生树脂颗粒状物进行加热熔融，之后进行成形。

本发明的合成树脂产品的粉碎物的回收利用方法，其特征在于，在合成树脂的粉碎物中，重新地组合混合入具有光屏蔽性的白色颜料和调整色调的彩色颜料，此外，根据需要混入热塑性树脂和高弹体以及填料，由该混合物的加热熔融物制备固形颗粒状物。

- 5 本发明的合成树脂的粉碎物的回收利用方法中，使用如下的方法：例如向1—100重量%的粉碎物中，添加0—99重量%的热塑性树脂、0—40重量%的高弹体和0—50重量%的填料（粉碎物和聚烯烃、高弹体和/或填料合计为100重量%），此外，在100重量份的粉碎物中，混入的白色颜料和彩色颜料分别为0.01—20重量份、优选为0.05—15重量份、更优选为0.15—12重量份、进  
10 一步优选为0.2—12重量份，特别优选为0.25—10重量份。

本发明中，优选在作为再生对象的合成树脂产品的粉碎物中，加入选自热塑性树脂、高弹体和填料中的至少一种以上的成分，这是由于这样可以提高通过本发明方法得到的模塑品的机械特性等物性。

- 作为本发明中再生对象的合成树脂产品的粉碎物的例子，可以列举从树脂  
15 产品成形（成型）时和加工时产生的废弃部分，废旧的仪表盘，缓冲器、铸件等车内外装饰部件等汽车部件，家电产品，工业用部件，住宅等建材部件等回收的废旧的树脂材料的粉碎物。特别是从废旧的仪表盘、缓冲器、铸件等车  
内、外装饰部件等汽车部件、家电产品、工业用部件、住宅等建材部件等回收的废旧的除去了表面涂层（涂膜）的树脂材料的粉碎物是可以适宜使用的。

- 20 成为本发明的再生对象的优选的合成树脂产品的粉碎物是由热塑性树脂构成的合成树脂产品的粉碎物、或者是通过物理方法或化学方法将由热塑性树脂构成的合成树脂产品上作为表面涂层等而设置的硬化树脂模塑品除去（例如使用热、光（含紫外线）、水、溶剂、硬化催化剂等，使硬化性树脂硬化，将丙  
25 烯酸树脂、尿烷树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸—蜜胺树脂、或丙烯酸—蜜胺树脂等表面涂层作为涂层的硬化树脂模塑品），而得到的热塑性树脂模塑品的粉碎物。

- 作为再生对象的合成树脂产品的热塑性树脂材料的例子，可以列举聚烯烃类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚氨酯类树脂、苯乙烯类树脂、ABS树脂（丙烯腈—丁二烯—苯乙烯树脂）、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯等的聚  
30 酯类树脂、改性的聚苯醚、聚苯硫醚等的聚苯醚类树脂、聚甲基丙烯酸甲酯这

样的聚丙烯酸类树脂、6-尼龙、66-尼龙、12-尼龙、6-12-尼龙等的聚酰胺类树脂、聚砜类树脂等。此外，作为合成树脂产品粉碎物，含有热塑性树脂和高弹体的合成树脂产品（模塑品）的粉碎物或者颗粒等的粒状模塑品是适用于本发明的树脂再生方法的主要的对象物。

- 5 作为回收利用方法的主要对象的合成树脂产品的代表例，可以列举从汽车回收的缓冲器。回收的缓冲器只要是废旧的缓冲器，就没有特别地限制，优选为含有结晶性丙烯树脂、高弹体和颜料的缓冲器。例如，可以使用含有 40—90 重量%的结晶性丙烯树脂与 10—60 重量%的高弹体，除结晶丙烯树脂与高弹体之外的和 0—20 重量%的其它的树脂成分的回收缓冲器。可以把含有碳黑、
- 10 二氧化钛等颜料的回收缓冲器作为再生处理对象，特别可以把含有碳黑和二氧化钛的物质作为再生的处理对象。可以使用下列回收的缓冲器：相对于 100 重量份的塑料成分（树脂成分+高弹体成分），含有 2 或 2 以下重量份、更优选为 1.5 或 1.5 以下重量份、进一步优选为 1 或 1 以下重量份、特别优选 0.6 或 0.6 重量份以下的碳黑。此外，可以使用下列回收的缓冲器：相对于 100 重量份的
- 15 塑料成分（树脂成分+高弹体成分），含有 1.5 重量份以下、进一步优选 1 重量份以下、更优选 0.5 重量份以下、特别优选 0.3 重量份以下的除碳黑以外的颜料。可以使用下列的回收缓冲器：相对于 100 重量份的塑料成分（树脂成分+高弹体成分），含有 50 或 50 以下重量份，更优选为 40 或 40 以下重量份、进一步优选为 30 或 30 以下重量份、特别优选 20 或 20 重量份以下的滑石等填料。
- 20 可以使用如下的回收的缓冲器：以热塑性树脂为树脂材料，其中，该热塑性树脂在 ASTM·D1238（温度 230℃、负载 2.16kg）下测得的熔体流速（MFR）优选为 1—100g/10 分，更优选为 3—70g/10 分、特别优选为 5—50g/10 分。

合成树脂产品的粉碎物是粉碎成直径通常为 30 或 30 以下 mm，优选为 1—30mm，更优选为 1—25mm、进一步优选为 1—20mm 的粉碎品，特别优选

25 为 1—12mm。此外，使用加热挤出机等对合成树脂产品的粉碎物进行熔融，并形成球状的物质可以与合成树脂产品的粉碎物同样地使用。

成为本发明的回收利用对象的含黑色颜料的合成树脂的粉碎物优选为其熔融模塑品的 L\*为 28.00 或 28.00 以下，a\*为-1.00—0.40，b\*为-1.50—0.50 那样的黑色或灰色的粉碎物。更优选的是，该粉碎物熔融模塑品是 L\*为 20.00—

30 37.00，a\*为-1.00—0.40，b\*为-1.50—0.60 的粉碎物。进一步优选的是，熔融

模塑品是  $L^*$  为 23.00—36.00,  $a^*$  为 -0.70—0.10,  $b^*$  为 -1.20—0.20 的粉碎物, 进一步优选的是, 熔融模塑品是  $L^*$  为 23.00—33.00,  $a^*$  为 -0.70—0.10,  $b^*$  为 -1.20—0.20 的粉碎物, 特别优选的是, 熔融模塑品是  $L^*$  为 23.00—28.00,  $a^*$  为 -0.70—0.10,  $b^*$  为 -1.20—0.20 的粉碎物。

- 5 本发明得到的彩色再生树脂颗粒状物显示的色调优选为  $L^*$  超出 28.00、在 68.00 以下,  $a^*$  为 -8.00—7.00,  $b^*$  为 -12.0—20.00 下显示的色调。

作为向合成树脂产品的粉碎物中添加混合的白色颜料的例子, 可以列举二氧化钛 (氧化钛)、铅白、氧化锌。特别优选的是二氧化钛。

- 作为二氧化钛, 可以利用迄今为止作为颜料使用的二氧化钛, 而没有限制, 例如可以使用通过氯化法和硫酸法制得的二氧化钛。优选通过氯化法制备的二氧化钛。对颗粒的形状没有特别的限定, 可以使用正方晶类、金红石型、锐钛矿型等, 特别优选正方晶类和金红石型。对平均粒径没有特别的限定, 优选为 0.01—0.5 $\mu\text{m}$ , 进一步优选为 0.05—0.5 $\mu\text{m}$ , 更优选为 0.1—0.4 $\mu\text{m}$ , 特别优选为 0.2—0.3 $\mu\text{m}$ , 由于具有优异的分散性、操作性和适用性, 因此是优选的。对二氧化钛的 DOP 吸油量没有特别的限定, 优选为 5—40 (cc/100g), 进一步优选为 8—30 (cc/100g), 更优选为 10—20 (cc/100g), 特别优选为 12—18 (cc/100g)。

- 本发明中使用的彩色颜料可以使用公知的颜料, 例如可以列举金属的氧化物、氢氧化物、硫化物、铬酸盐、碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐等无机颜料; 偶氮类、二苯基甲烷类、三苯基甲烷类、酞菁类、硝基类、亚硝基类、蒽醌类、喹吡啶酮类、联苯胺类、缩合多环类等有机颜料等。此外, 还可以是着色纤维和具有光泽的金属颗粒等。对于彩色颜料的色调没有特别的限定, 还可以使用黄、蓝、红、绿等中的任一种色调。其中的颜料可以将两种以上组合使用。

- 作为本发明中使用的彩色颜料的具体例子, 可以列举铁红、镉红、镉黄、群青、钴蓝、钛黄、铅丹、铅黄、普鲁士蓝、硫化锌、铬黄、钡黄、钴蓝、钴绿等无机颜料; 喹吡啶酮红、聚偶氮黄、蒽醌红、蒽醌黄、聚偶氮红、偶氮色淀黄、二萘嵌苯、酞菁蓝、酞菁绿、异吲哚啉黄、色淀红、永久红、对位红、甲苯胺栗棕、联苯胺黄、坚牢天蓝、亮洋红 6B 等有机颜料, 着色纤维, 具有光泽的金属颗粒等, 这些颜料可以将两种以上组合使用。

- 钛黄的平均粒径没有特别的限制, 优选为 0.1—1.5 $\mu\text{m}$ , 进一步优选为 0.5—1.3 $\mu\text{m}$ , 更优选为 0.7—1.1 $\mu\text{m}$ , 特别优选为 0.8—1 $\mu\text{m}$ , 由于这样的颗粒具有

优异分散性、操作性和适用性，因此。钛黄的 DOP 吸油量没有特别的限制，优选为 15—40 (cc/100g)，进一步优选为 20—35 (cc/100g)，特别优选为 20—30 (cc/100g) 的范围。钛黄的 pH 值没有特别的限制，优选为 6—10，特别优选为 7—9 的范围。

- 5 作为群青，可以使用迄今为止作为颜料使用的群青，而没有限定。群青的平均粒径没有特别的限定，优选为 0.1—5 $\mu\text{m}$ ，进一步优选为 0.5—4 $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.8—3.5 $\mu\text{m}$ ，还特别优选为 1—3 $\mu\text{m}$ 。由于这样的颗粒具有优异的分散性、操作性和适用性，因此是优选的。群青的 DOP 吸油量没有特别的限制，优选为 20—50 (cc/100g)，进一步优选为 25—40 (cc/100g)，特别优选为 30—35
- 10 (cc/100g)。群青的 pH 值没有特别的限制，优选为 5—11，进一步优选为 5.5—11，特别优选为 7—11。

- 作为酞菁蓝，可以使用任何迄今为止作为颜料使用的酞菁蓝，而没有限定，例如可以使用通过 Waller 法和邻苯二甲腈法制备的酞菁蓝。酞菁蓝的颗粒形状没有特别的限定，可以使用  $\alpha$  型、 $\beta$  型等。酞菁蓝的平均粒径没有特别的限定，
- 15 优选为 0.01—2 $\mu\text{m}$ ，进一步优选为 0.05—1.5 $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.1—0.4 $\mu\text{m}$ ，特别优选为 0.1—1 $\mu\text{m}$  的范围。

- 作为酞菁绿，可以使用任何迄今为止作为颜料使用的酞菁绿，而没有限定，例如可以使用通过 Waller 法和邻苯二甲腈法制备的酞菁绿。酞菁绿的颗粒形状没有特别的限定，可以使用  $\alpha$  型、 $\beta$  型等。酞菁绿的平均粒径没有特别的限定，
- 20 优选为 0.01—2 $\mu\text{m}$ ，进一步优选为 0.05—1.5 $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.1—0.4 $\mu\text{m}$ ，特别优选为 0.1—1 $\mu\text{m}$ 。酞菁绿的 pH 值没有特别的限制，优选为 4—9，进一步优选为 4—8 的范围。

- 作为铁红，可以使用任何迄今为止作为颜料使用的铁红，而没有限定。铁红的颗粒形状没有特别的限定，可以使用立方晶系等。铁红的平均粒径没有特别的限定，
- 25 优选为 0.01—1 $\mu\text{m}$ ，进一步优选为 0.05—0.5 $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.08—0.4 $\mu\text{m}$ ，特别优选为 0.1—0.3 $\mu\text{m}$  的范围。铁红的 DOP 吸油量没有特别的限制，优选为 10—50 (cc/100g)，进一步优选为 12—40 (cc/100g)，特别优选为 15—30 (cc/100g)。铁红的 pH 值没有特别的限制，优选为 4—8，进一步优选为 5—7 的范围。

- 30 作为喹吡啶酮红，可以使用任何迄今为止作为颜料使用的喹吡啶酮红，而

没有限定。喹吡啶酮红的颗粒形状没有特别的限定，可以使用 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型等。喹吡啶酮红的平均粒径没有特别的限定，优选为 $0.01-2\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.05-1.5\mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.1-1\mu\text{m}$ 的范围。

- 作为蒽醌红，可以使用任何迄今为止作为颜料使用的蒽醌红，而没有限定。
- 5 蒽醌红的平均粒径没有特别的限定，优选为 $0.01-2\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.05-1.5\mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.1-1\mu\text{m}$ 。蒽醌红的 pH 值没有特别的限制，优选为 $4-9$ 的范围。

白色颜料和彩色颜料可以保持其原有状态直接添加，也可以将颜料母炼胶（master batch）化后再添加。使用颜料和树脂成分的母炼胶技术是已知的。

- 10 根据希望，还可以向树脂产品粉碎物中添加混合碳黑或者铁黑等黑色颜料。黑色颜料可以给予再生树脂模塑品高的光遮蔽性。黑色颜料可以将两种以上组合使用。

- 作为碳黑，可以使用迄今为止作为颜料使用的碳黑，而没有限定。例如可以使用通过熔炉法和通道法制备的碳黑、乙炔黑、灯黑、槽法碳黑、科琴黑等。
- 15 此外，碳黑可以使用经氧化处理后得到的物质。作为碳黑，特别优选使用通过熔炉法制备的乙炔黑，这是由于得到的模塑品在外观的均匀性上优异，分散性优异，且其黑度，提高光泽的效果也得到提高。碳黑的平均粒径没有特别的限定，优选为 $0.001-0.3\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.005-0.2\mu\text{m}$ ，更优选为 $0.001-0.1\mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.01-0.03\mu\text{m}$ ，这是由于这样的颗粒具有优异的分散性、操作性和
- 20 适用性，还可在提高黑度、光泽上发挥良好的效果。

- 作为铁黑，可以使用通过烧结法得到的黑色的氧化铁。铁黑的颗粒形状没有特别的限定，可以使用八面体等多面体形，球状等，特别优选八面体形。铁黑的平均粒径没有特别的限定，优选为 $0.05-0.4\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.15-0.35\mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.2-0.35\mu\text{m}$ 。铁黑的 DOP 吸油量没有特别的限制，优选
- 25 为 $10-80$  (cc/100g)，进一步优选为 $15-50$  (cc/100g)，更优选为 $20-40$  (cc/100g)，特别优选为 $25-35$  (cc/100g)的范围。铁黑的 pH 值没有特别的限制，优选为 $9-11$ ，特别优选为 $9-10$ 。

根据希望，还可以向树脂产品粉碎物中添加混合填料，由于其可以提高再生树脂模塑品的物性，因此添加填料是优选的。填料可以将两种以上组合使用。

- 30 作为填料，可以使用除颜料以外的有机类填料和无机类填料。作为无机类

填料,可以使用滑石、粘土、云母、硅石、硅藻土、碱式硫酸镁晶须(MOS-HIGE)、六钛酸钾晶须(TISMO)、硅灰石、蒙脱石、皂土、白云石、碳钠铝石、硅酸盐、碳纤维、玻璃(包括玻璃纤维)、钡铁氧体、氧化铍、氢氧化铝、氢氧化镁、碱式碳酸镁、碳酸钙、碳酸镁、硫酸镁、硫酸钙、硫酸钡、硫酸铵、亚硫酸钙、硅酸钙、硫化铝、硼酸锌、甲基硼酸钡、硼酸钙、硼酸钠等,或者锌、铜、铁、铅、铝、镍、铬、钛、锰、锡、铂、钨、金、镁、钴、锶等金属和这些金属的氧化物,不锈钢,焊锡黄铜等合金,碳化硅、氮化硅、氧化锆、氮化铝、碳化钛等金属类陶瓷等的粉末纤维状晶须及纤维等。作为纤维或者纤维状晶须,可以使用L/D优选为10或10以上、进一步优选为15或15以上的物质。作为纤维,可以使用纤维长优选为0.1—5mm、进一步优选为1—5mm的物质,可以使用纤维直径优选为30 $\mu$ m或30 $\mu$ m以下、进一步优选为1—30 $\mu$ m、特别优选为1—15 $\mu$ m的物质。特别是作为碳纤维,可以使用纤维长度优选为0.1—5mm、进一步优选为1—5mm的物质,并可以使用纤维直径优选为30 $\mu$ m以下、更优选为1—30 $\mu$ m、特别优选为1—15 $\mu$ m的物质。

15 填料优选无机填料,特别优选滑石。

本发明的合成树脂产品的粉碎物的再生中,根据需要,可以添加润滑剂、抗静电剂、表面活性剂、成核剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、阻燃剂等添加剂和分散剂等。

作为分散剂,可以列举高级脂肪酸、高级脂肪酸酰胺、金属皂、甘油酯、水滑石、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡等。

作为添加剂,可以列举苯酚类、磷类、硫类等抗氧化剂,二苯甲酮、连三氮杂茛、HALS等紫外线吸收剂,磷类、卤素类等阻燃剂等。

如上所述,本发明的合成树脂产品粉碎物的再生时,根据需要,可以添加混合物热塑性树脂,和/或高弹体。添加混合的热塑性树脂和高弹体期望使用与合成树脂产品的树脂材料同样的树脂,或同等的树脂。

因此,作为合成树脂产品的粉碎物的回收利用中,可以使用的热塑性树脂材料的例子,可以列举烯烃类树脂(例如,高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、结晶的聚丙烯)、聚碳酸酯类树脂、聚氨酯类树脂、苯乙烯类树脂、ABS树脂(丙烯腈—丁二烯—苯乙烯树脂)、聚对苯二甲酸丁二酯和聚对苯二甲酸乙二酯等聚酯类树脂,改性聚苯醚和聚苯硫醚等的聚苯醚类树脂,聚甲基丙烯酸甲酯那

样的丙烯酸类树脂, 6-尼龙、66-尼龙、12-尼龙、6·12-尼龙等的聚酰胺类树脂, 聚砜等。

5 在根据本发明制备彩色再生树脂时, 首先, 向具有原料的黑色或者灰色等色调的合成树脂产品的粉碎物中, 混合入被推测为适量的白色颜料或者彩色颜料, 然后根据需要, 添加热塑性树脂和高弹体等, 并进行熔融混合, 接着, 直接制备实验片或者通过再生树脂颗粒状物制备试验片, 通过试验机, 测定其色调, 或者通过目视判断, 还可根据需要, 测定其各种物性, 从而判断添加量是否合适。此外, 基于该判断, 根据需要, 改变添加物的添加量和添加物的种类, 进行同样的操作, 使用该方法, 可以得到彩色再生树脂颗粒状物, 其中该彩色再生树脂颗粒状物可用于具有期望色调和物性的彩色再生树脂的成型。

10 本发明中, 合成树脂产品的粉碎物与各成分的混合方法、混合装置、混合设备没有特别的限制, 可以使用公知的单轴挤压机(混合机)、双轴挤压机(混合机)、将双轴挤压机和单轴挤压机(混合机)串联连接的串联型混合装置、轧光机、密炼机、混合辊筒、布拉本德、塑度仪、捏合机等混合和/或搅拌装置等。

本发明得到的彩色再生树脂可以使用挤压成形、薄片成形、喷射成形、喷射压缩成形、气体注入喷射成形、吹塑成形、真空成型等公知的成形和成型方法, 并作为在缓冲器、塑料部件、门密封条、仪表盘、密封条、控制台盒等汽车用内外装饰部件, 电池、风扇护罩等发动机内部部件等的汽车部件, 家电产品的内外装饰部件, 住宅建材的内外装饰部件, 缓冲部件, 包装部件等中使用的模塑品而回收使用。利用本发明的废塑料回收方法, 可得到具有光滑面的模塑品、具有皱缩(绞)等的凹凸或图案的模塑品和具有光滑凹凸或图案的模塑品等。

25 以下给出了本发明的实施例。此外, 实施例中的模塑品(试验片)的亮度和色调的评价方法按如下方法进行。

评价方法: 使用仓敷纺织株式会社产的分光光度计(光源: D-65 10°视野)测定试验片的收缩表面一侧(绞面侧)的亮度  $L^*$ 、色调  $a^*$ 、色调  $b^*$ (CIE1976)。

30 **【实施例 1—9】**

### (1) 再生处理对象的合成树脂产品

作为废旧塑料, 使用从用于汽车的废旧的涂层回收缓冲器(被着色为黑色)上除去涂层并粉碎成 5—10mm 的塑料。经过粉碎的废旧的除去了涂层的回收缓冲器, 通过 ASTM·D1238 (温度 230°C, 负载 2.16kg) 测定的熔体流速 (MFR) 为 28.6g/10 分, 含有约 60 重量份的结晶性聚丙烯, 约 30 重量份的高弹体 (EPR (乙烯·丙烯共聚物橡胶) 等, 或混合有其它的高弹体)、约 10 重量份的滑石以及约 0.5—1 重量份的颜料 (碳黑、氧化钛等, 或者混有其它颜料的颜料)。

### (2) 添加混合材料

- 1) 聚丙烯是结晶性聚丙烯 (均质) [熔体流速 (MFR): 30g/10 分, 侧基率: 96.0%]。
- 2) 高弹体是乙烯—丙烯共聚物 [门尼粘度 ( $ML_{1+4}$ ) (100°C): 35, 乙烯含量: 72 重量%]。
- 3) 滑石的平均粒径 (激光衍射法) 是 2.7 $\mu\text{m}$ 。
- 4) 铁黑的平均粒径是 0.27 $\mu\text{m}$ , DOP 吸油量是 26—30 (cc/100g), pH 是 9—10。
- 5) 碳黑的平均粒径是 0.017 $\mu\text{m}$  (熔炉法)。
- 6) 二氧化钛的平均粒径是 0.22 $\mu\text{m}$ , DOP 吸油量是 14 (cc/100g), pH 是 5.5—7.5。
- 7) 钛黄的平均粒径是 0.91 $\mu\text{m}$ , DOP 吸油量是 25, pH 是 7.8。
- 8) 群青 A 的平均粒径是 1—3 $\mu\text{m}$ , DOP 吸油量是 31—33 (cc/100g), pH 是 8.5—10.5。
- 9) 酞菁蓝为  $\alpha$  型。
- 10) 酞菁绿为  $\alpha$  型, 其 DOP 吸油量是 39.3 (cc/100g), pH 是 7。
- 11) 铁红的平均粒径是 0.16 $\mu\text{m}$ , DOP 吸油量是 23 (cc/100g), pH 是 5—7。
- 12) 喹吖啶酮红为  $\beta$  型, pH 是 8.5—9.5。
- 13) 葱醌红的 DOP 吸油量是 54 (cc/100g), pH 是 5.5—8.5。
- 14) 在全部的实施例, 抗氧化剂使用 IRGANOX1010 (0.05 重量份) 和 IRGAFOS168 (0.05 重量份)。
- 15) 在全部的实施例, 作为 HALS 类添加剂, 使用 Sanol LS770 (0.2 重

量份)。

16) 在全部的实施例 5 中, 作为分散剂, 使用硬脂酸钙 (0.1 重量份)。

(3) 使用 Platech 社产的滚筒混合器, 将各成分进行干混合后, 使用宇部兴产 (株) 产的双轴搅拌机 (UME40-48T), 在  $L/D=47.7$ 、桶温:  $200^{\circ}\text{C}$ , 20 目筛板, 处理量: 60kg/小时的条件下, 进行熔融混合, 得到颗粒。

在各实施例 5 中, 废旧塑料、聚丙烯、高弹体和滑石合计为 100 重量份 (废旧塑料: 77 重量%, 聚丙烯: 15 重量%, 高弹体: 3 重量%和滑石: 5 重量%)。

使用合模力为 130t 的注塑机, 在模具: 正方形板 ( $100\times 100\times 3\text{mm}$ , 皮纹形), 成形温度: 180、190、200、210 ( $^{\circ}\text{C}$ ), 注射压力:  $P1-P2-P3-P4=$   
10 108-98-88-78 (MPa)、注射速度:  $V1-V2-V3-V4=30-30-20-20$  (%)、螺栓反压: 无、螺栓转数: 60%、模具温度:  $40^{\circ}\text{C}$ , 周期: 注射 10 秒、冷却 20 秒的条件下, 对颗粒连续成形 10 次 (shots), 采用 6-10 次的模塑品 (试验片)。

对得到的试验片进行亮度和色调的评价。添加的颜料 (圆括号内是添加量,  
15 单位是重量份) 和评价结果在表 1 中给出。

表 1

由原料废旧塑料得到的试验片
L*: 25.55, a*: -0.19, b*: -0.52
原料树脂色调 (目视): 黑色
实施例 1 添加颜料[二氧化钛 (0.3), 钛黄 (0.06), 酞菁绿 (0.01) ]
再生树脂[L*: 29.05, a*: -0.11, b*: -1.23]
再生树脂色调 (目视): 带有蓝色的暗灰色
实施例 2 添加颜料[二氧化钛 (2.3), 群青 A (0.07), 铁红 (0.01) ]
再生树脂[L*: 49.05, a*: -0.51, b*: -2.59]
再生树脂色调 (目视): 带有蓝色的亮灰色
实施例 3 添加颜料[二氧化钛 (0.78), 酞菁蓝 (0.11), 喹吖啶酮红 (0.05) ]
再生树脂[L*: 31.12, a*: -1.33, b*: -4.89]
再生树脂色调 (目视): 带有暗紫色的蓝色
实施例 4 添加颜料[二氧化钛 (1.2), 酞菁蓝 (0.35), 酞菁绿 (0.06) ]
再生树脂[L*: 34.61, a*: -2.29, b*: -3.34]
再生树脂色调 (目视): 带有暗灰色的黄绿色
实施例 5 添加颜料[二氧化钛 (1.26), 钛黄 (1.08), 铁红 (0.08) ]
再生树脂[L*: 45.30, a*: 1.01, b*: 5.68]
再生树脂色调 (目视): 带有灰色的黄色
实施例 6 添加颜料[二氧化钛 (1.92), 钛黄 (1), 铁红 (0.087) ]
再生树脂[L*: 57.58, a*: 2.43, b*: 9.33]
再生树脂色调 (目视): 带红色的黄色的淡灰色
实施例 7 添加颜料[二氧化钛 (0.37), 钛黄 (0.06), 酞菁绿 (0.02), 铁黑 (0.5) ]
再生树脂[L*: 28.63, a*: -0.08, b*: -1.21]
再生树脂色调 (目视): 带有蓝色的暗灰色
实施例 8 添加颜料[二氧化钛 (0.58), 钛黄 (0.19), 酞菁绿 (0.02), 炭黑 (0.2) ]
再生树脂[L*: 29.44, a*: 0.05, b*: -0.98]
再生树脂色调 (目视): 带有蓝色的暗灰色
实施例 9 添加颜料[二氧化钛 (1.1), 钛黄 (0.9), 铁红 (0.155), 炭黑 (0.05) ]
再生树脂[L*: 39.31, a*: 1.57, b*: 3.55]

---

再生树脂色调（目视）：带有灰色的红黄色

---

**【实施例 10—15】**

(1) 再生处理对象的合成树脂产品

作为废旧塑料，使用工业上用的废旧的被染成黑色的废旧聚乙烯类树脂。

- 5 (2) 使用 Platech 社产的滚筒混合器，将各成分在 100 重量份的废旧聚乙烯类树脂中进行干混合后，使用宇部兴产（株）产的双轴混合机（UME40—48T），在 L/D=47.7、桶温：100℃，模头：180℃，100 目筛板，处理量：35kg/小时的条件下，进行熔融混合，得到颗粒。

10 使用合模力为 40t 的热压机，在垫片：100×100×1mm，加热温度：230℃，压力：100kg/cm<sup>2</sup>、冷却温度：20℃，冷却时间：2 分钟的成形条件下收集得到模塑品（试验片）。

对得到的试验片进行亮度和色彩的评价。添加的颜料（圆括号内是添加量，单位是重量份）和评价结果在表 2 中给出。

表 2

---

由原料废旧塑料得到的试验片 [L*: 25.52, a*: 0.31, b*: 0.33] 原料树脂色调（目视）：黑色
实施例 10 添加颜料[二氧化钛 (2.55), 钛黄 (0.64), 酞菁绿 (0.09)] 再生树脂[L*: 52.21, a*: 1.16, b*: 2.36] 再生树脂色调（目视）：带红色的偏黄的中性的灰色
实施例 11 添加颜料[二氧化钛 (0.75), 酞菁蓝 (0.24), 喹吡啶酮红 (0.09) 碳黑 (0.05)] 再生树脂[L*: 28.21, a*: -1.01, b*: -4.57] 再生树脂色调（目视）：深蓝色
实施例 12 添加颜料[二氧化钛 (1.45), 酞菁蓝 (0.03), 酞菁绿 (0.12), 碳黑 (0.05)] 再生树脂[L*: 35.24, a*: -3.35, b*: -3.42] 再生树脂色调（目视）：带有灰色的蓝绿色
实施例 13 添加颜料[二氧化钛 (1.20), 钛黄 (0.12), 铁红 (0.39), 碳黑 (0.05)] 再生树脂[L*: 35.22, a*: 2.45, b*: 0.08] 再生树脂色调（目视）：带有灰色的红色

---

---

实施例 14 添加颜料[二氧化钛 (0.65), 钛黄 (0.55), 铁红 (0.12), 碳黑 (0.05) ]

再生树脂[L\*: 31.86, a\*: 0.81, b\*: 0.82]

再生树脂色调 (目视): 带有暗灰的紫色

---

实施例 15 添加颜料[二氧化钛 (2.10), 钛黄 (0.98), 铁红 (0.05) ]

再生树脂[L\*: 61.68, a\*: 1.90, b\*: 11.26]

再生树脂色调 (目视): 带红色的黄的淡灰色

---

### 【实施例 16—21】

#### (1) 再生处理对象的合成树脂产品

5 作为废旧塑料, 使用工业用的废旧的染成黑色的含 20 重量%碳纤维的废旧聚酰胺树脂。

(2) 实施例 16—21 中, 使用 Platech 社产的滚筒混合器, 在 100 重量份的废旧聚酰胺树脂中, 干式混入表 3 中所示各成分后, 使用宇部兴产 (株) 产的双轴混合机 (UME40—48T), 在 L/D=47.7、桶温: 260℃, 处理量: 40kg/小时的条件下, 进行熔融混合, 得到颗粒。

10 使用合模力为 130t 的注塑机, 在模具: 正方形板 (100×100×3mm, 皮纹形), 成形温度: 270、280、280、280 (℃), 注射压力: P1—P2—P3—P4=108—98—88—78 (MPa)、注射速度: V1—V2—V3—V4=30—30—20—20 (%), 螺栓反压: 无、螺栓转数: 60%、模具温度: 80℃, 周期: 注射 10 秒, 冷却 20 秒的条件下, 对颗粒连续成形 10 次, 收集 6—10 次的模塑品 (试验片)。

15 对得到的试验片进行亮度和色彩的评价。添加的颜料 (圆括号内是添加量, 单位是重量份) 和评价结果在表 3 中给出。

表 3

由原料废旧塑料得到的试验片
L*: 24.98, a*: 0.13, b*: 0.28
原料树脂色调 (目视): 黑色
实施例 16 添加颜料[二氧化钛 (2.75), 钛黄 (0.71), 酞菁绿 (0.11) ]
再生树脂[L*: 51.97, a*: 1.21, b*: 2.55]
再生树脂色调 (目视): 带红色的偏黄的中性的灰色
实施例 17 添加颜料[二氧化钛 (0.92), 酞菁蓝 (0.28), 碳黑 (0.05) ]
再生树脂[L*: 28.18, a*: -1.06, b*: -4.46]
再生树脂色调 (目视): 深蓝色
实施例 18 添加颜料[二氧化钛 (1.55), 酞菁蓝 (0.05), 酞菁绿 (0.15), 碳黑 (0.05) ]
再生树脂[L*: 35.11, a*: -3.22, b*: -3.48]
再生树脂色调 (目视): 带灰色的蓝绿色
实施例 19 添加颜料[二氧化钛 (1.4), 钛黄 (0.15), 铁红 (0.42), 碳黑 (0.05) ]
再生树脂[L*: 35.47, a*: 2.51, b*: 0.14]
再生树脂色调 (目视): 带灰色的红色
实施例 20 添加颜料[二氧化钛 (0.82), 钛黄 (0.71), 铁红 (0.14), 碳黑 (0.05) ]
再生树脂[L*: 32.03, a*: 0.85, b*: 0.84]
再生树脂色调 (目视): 带暗灰色的紫色
实施例 21 添加颜料[二氧化钛 (2.35), 钛黄 (1.07), 铁红 (0.06) ]
再生树脂[L*: 61.36, a*: 1.93, b*: 10.85]
再生树脂色调 (目视): 带红色的偏黄的淡灰色

### 【工业实用性】

通过本发明, 可以提供一种有效回收利用包含丙烯类树脂等的热塑性树脂  
5 为主要成分的废旧塑料的方法。

本发明的废旧塑料的回收利用方法, 通过重新混合具有光屏蔽性的白色颜料和希望的彩色颜料, 可以重新着色为除黑色以外的色调。由于还可以根据希望重新着色为除回收的废塑料色调之外的色调, 因此, 该方法作为废塑料的回收利用方法是特别有利的。