

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480010990.1

[51] Int. Cl.

C08J 11/10 (2006.01)

C08C 19/08 (2006.01)

C12R 1/00 (2006.01)

C12N 1/20 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100355821C

[22] 申请日 2004.3.29

[21] 申请号 200480010990.1

[30] 优先权

[32] 2003.4.1 [33] DE [31] 10314893.0

[86] 国际申请 PCT/IB2004/000932 2004.3.29

[87] 国际公布 WO2004/087799 德 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.24

[73] 专利权人 克瑞斯特罗控股有限公司

地址 加拿大艾伯塔省

[72] 发明人 威利·纽曼恩

[56] 参考文献

CN1120023 A 1996.4.10

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司

代理人 卢素华 郑霞

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

用于硫化橡胶颗粒表面活化和/或脱硫的方法

[57] 摘要

一种用于硫化橡胶颗粒表面活化和/或脱硫的方法，其用嗜温厌氧的和/或兼性厌氧的和/或微需氧的细菌，和/或这种细菌的一个或多个酶系统，在培养基中以生物工艺方法处理橡胶颗粒，以破坏硫桥并还原硫，所述处理在低于 90℃ 的温度下完成。与未处理的橡胶颗粒相比较，这种处理过的活性橡胶颗粒，显示了改良的硫化性能，并可以生产高质量的产品。

1. 一种用于硫化橡胶颗粒表面活化和/或脱硫的方法，其中用嗜温厌氧的和/或嗜温兼性厌氧的和/或嗜温微需氧的细菌，和/或这些细菌的一个或多个酶系统，在培养基中以生物技术方法处理橡胶颗粒，以破坏硫桥并还原硫，所述处理在低于 90°C 的温度下完成。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述橡胶颗粒的处理是微生物处理和/或酶处理。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述酶处理是通过所述酶系统专门完成的，所述酶系统由所述细菌就地产生或是预先从所述细菌中离析出的。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述培养基含有水、营养物、碳源和细菌或其组合。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述培养基中所述橡胶颗粒材料的浓度保持低于 35%，以质量计。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中用搅拌器充分混合培养基以降低温度和/或浓度梯度。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述处理是在厌氧或微需氧条件下完成。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述处理在低于 50°C 的温度下完成。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中所述处理在温度为 33 至 37°C 的范围内完成。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述处理是在 5 至 9 的 pH 值范围内完成的。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述处理是在 6 至 8 的 pH 值范围内完成。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒在所述培养基中的停留时间在 4 至 8 天的范围内。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒在所述培养基中的停留时间为 5 至 7 天。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒在所述培养基中的停留时间为 6 天。

15. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述细菌包含能进行硫呼吸的细菌, 其选自嗜硫脱硫单胞菌、棕榈油酸脱硫单胞菌、硫螺菌和氧化乙酸脱硫单胞菌中的一种或多种。

16. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒包含橡胶粒和/或橡胶粉和/或粉状橡胶和/或由碎橡胶和/或废橡胶构成的橡胶颗粒。

17. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒包含由硫化橡胶类型构成的橡胶颗粒, 或者基于硫化橡胶类型的组合物。

18. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒的粒径在 0.1 至 0.6mm 的范围内。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒的所述粒径在 0.2 至 0.4mm 的范围内。

20. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒由机械粉碎工艺、剥离工艺、热磨、冷磨、冷冻粉碎和湿磨中的一种或多种方法来生产, 且所述橡胶颗粒温度保持在低于 90°C 以基本避免所述橡胶颗粒的热氧化降解为宜。

21. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述表面活化和/或脱硫被基本限制在所述橡胶颗粒表面和/或靠近表面的层上, 所述靠近表面的层至多 300nm 厚。

22. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒的所述处理在生物反应器中完成。

23. 根据权利要求 22 所述的方法, 其中所述橡胶颗粒加入至所述生物

反应器和/或将待处理的所述橡胶颗粒从所述生物反应器中移除是连续地或半连续地或间断地进行，以使在从所述生物反应器中移除处理过的所述橡胶颗粒时，没有或仅有少量用于处理所述橡胶颗粒的所述细菌和/或含有酶的培养基会随之排出和/或与大气中的氧气接触。

24. 根据权利要求 1 所述的方法，其中通过所述处理包含在所述橡胶颗粒中的硫桥至少部分被破坏，并且将硫转移成一种或多种产气反应产物，且将所述产气反应产物连续地或半连续地从气相中除去以避免细菌的抑制和/或毒化。

25. 根据权利要求 1 所述的方法，其中处理过的所述橡胶颗粒在处理后用水洗涤，减少含盐量，然后充分干燥。

26. 一种由权利要求 1 所述的方法处理过的橡胶颗粒用于制造弹性体合金的用途。

27. 根据权利要求 26 所述的用途，其中所述橡胶颗粒是粉状橡胶。

用于硫化橡胶颗粒表面活化和/或脱硫的方法

发明领域

本发明涉及一种用于硫化橡胶颗粒表面活化和/或脱硫的方法。

现有技术

由德国专利 DE4425049C1、德国专利 DE19607281A1 和美国专利 US5506283 可知用于粉碎的碎橡胶和废橡胶的不同活化方法。这些方法是基于物理的或化学的操作原理或者这两种操作原理的组合。

由德国专利 DE4042009C2、欧洲专利 EP0493732B1、美国专利 US5597851 和德国专利 DE19728036A1 进一步可知用于粉状橡胶和橡胶颗粒的微生物与酶活化的方法。

德国专利 DE4042009C2 和欧洲专利 EP0493732B1 公开了一种方法，其是基于在橡胶硫化中结合有硫的多硫化物的微生物氧化作用。通过向细菌悬浮液状态的矿质化学营养微生物限定供应氧气的方法，氧化橡胶颗粒表面的多硫化物硫 (polysulphide sulphur)。所述细菌属于硫杆菌属 (Thiobacillus genus)。通常，硫的氧化一直到硫酸盐阶段才完成。该方法的最终产物为对硫化具有良好适用性的重增塑、低硫橡胶材料。

美国专利 US5597851 公开了一种类似方法。该方法特点在于，一方面嗜热的兼性矿质化学营养嗜酸热硫化叶菌 (*Sulfolobus acidocaldarius*) 主要用作硫氧化微生物，且另一方面，仅用该微生物的酶系统来完成橡胶颗粒的处理。橡胶颗粒自身并不直接接触微生物。

德国专利 DE19728036A1 公开了一种方法，其中以限定氧化反应时间/持续时间的方法对硫化橡胶颗粒进行生物工艺处理，在颗粒表面产生羟基、环氧基和羧基形式的特定反应官能团。因此，用不同的塑料、沥青和其他聚合物来硫化活性粉状橡胶和橡胶颗粒，是可能的。硫杆菌属 (Thiobacillus genus) 的细菌也用于微生物氧化。

用于硫氧化的粉状橡胶和橡胶颗粒的微生物活化的现有已知方法，具有如下重大缺点：

1. 这些活化方法是基于氧化方法的。另外，不可避免地同时发生需要的多硫化物硫氧化和不需要的氧化聚合物链（自由基附着物）氧化。在颗粒表面上仍有结合活性的位点几乎被消除。降解度尤其取决于橡胶类型（双键的数量）、反应温度、反应持续时间和悬浮液中溶解氧的浓度。
2. 聚合物链降解尤其引起不需要的特定橡胶组分（增塑剂、炭黑、氧化锌等）的释放。
3. 为避免外来污染，该方法不得不在非常低的 pH 值（1 至 3）下实现，这样需要对生物反应器材料和废水处理有额外要求。

这些缺点可以通过厌氧方法来避免。由 Bredberg（在 journal Appl. Microbiol. Biotechnol.(2001)55 第 43-48 页中 K. Bredberg, J. Persson, M. Christiansson, B. Stenberg, O. Holst: “Anaerobic desulfurization of ground rubber with the thermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus* – a new method for rubber recycling “）可知这种方法，其使用硫还原的、厌氧性的、超嗜热的古生菌激烈热球菌(*Pyrococcus furiosus*)。然而该方法仍有如下缺点-特别是由于古生菌的超嗜热性：

1. 在温度范围 90-100℃ 间粉状橡胶处理经过超长时期，会导致弹性体聚合物链的降解，从而导致重要技术参数（抗张强度、断裂伸长率、磨损等）降低。
2. 由于粉状橡胶暴露在高温下，释放出更多的橡胶组分（增塑剂、炭黑、氧化锌、化学防护剂等），其在微生物中具有毒性作用，从而限制了该脱硫方法或导致该过程中断。
3. 在高温范围实现该方法对于大规模生产是不经济的，且具有生态影响（释放有毒物质到工艺废水中）。

发明内容

因此,本发明的目的是提供一种用于硫化橡胶颗粒表面活化和/或脱硫的方法,其可在低于90℃的温度下充分完成,并可避免前述微生物氧化方法的缺点。

本发明基于如此考虑:提供一种用于硫化橡胶颗粒表面活化和/或脱硫的方法,其中用嗜温厌氧的和/或嗜温兼性厌氧的和/或嗜温微需氧的细菌,和/或这些细菌的一个或多个酶系统,在培养基中以生物技术方法处理橡胶颗粒,以破坏硫桥并还原硫。术语兼性厌氧细菌可理解为在有氧或无氧条件下都可存在的细菌。

与Bredberg公开方法的本质区别在于嗜温微生物的应用。嗜温细菌的最佳生存条件是在20至45℃。因此依照本发明的方法可在温度显著低于90℃条件下进行。所以,可以消除或至少极大减少前述的用超嗜热微生物处理的缺点。此外,由于依照本发明在所述方法中使用的细菌为厌氧的和/或兼性厌氧的和/或微需氧的细菌,所述方法需要排除氧气或在氧气浓度非常低的条件下进行。所以,可以避免前述微生物氧化方法的缺点。

依照本发明方法,这种处理橡胶颗粒的操作原理在于微生物破坏在颗粒表面上硫化橡胶的硫桥,并且部分地或大部分地还原硫,而没有降解弹性体聚合物链。依照本发明的方法,可生产活化橡胶颗粒,与非活化橡胶颗粒比较,可提供高硫化能力。因此,用这种活化的橡胶颗粒,特别是以粉状橡胶和橡胶颗粒的形式,来生产高质量产品是可能的。

依照本发明的方法中,橡胶颗粒的处理可以是微生物处理和/或酶处理。在酶处理方法的情况下,所述处理尤其是通过所述细菌的所述酶系统专门完成的,其优选从细菌中离析出的。

术语微生物处理可理解为细菌自身与橡胶颗粒表面接触(相互作用)。然而,在酶处理中所述处理,例如破坏硫桥和/或还原硫,仅通过酶系统或细菌酶系统来完成。

具体来说,可用如下方式完成酶处理:首先,细菌以预培养(preculture)方式进行培养,通过采用一种进一步的硫基质,例如元素硫,不与待处理硫化橡胶颗粒接触。随后,停止细菌生长并用常规公知方法将酶系统离析

(收获)出来。然后,用离析出的酶系统来专门完成硫化橡胶颗粒的处理。

然而,细菌就地生产酶系统,也是可能的,例如酶处理所需要的酶系统不是预先离析出的。

有效地,用于处理橡胶颗粒的培养基含有水、营养物、碳源和细菌或者由它们组成,并因而为一悬浮液。有益的改进是在培养基中橡胶颗粒材料的浓度充分保持低于35%,以质量计。在反应物质转移过程和细菌生长过程中,当混合反应物质时,更高的橡胶颗粒浓度会导致问题,例如由高浓度的有毒化学物质,特别是抗氧化剂而引起的。

进一步提供混合以降低温度和/或浓度梯度的基质。优选充分地混合,例如使用搅拌器。

依照本发明方法进一步的有用改进是所述处理可在厌氧或微需氧条件下完成。此外,所述处理在温度低于90°C,特别是低于50°C时充分完成,优选地在嗜温细菌的最佳温度范围,其大约在20至45°C。所述处理优选在温度为33至37°C的范围内完成。

因此,在最佳的适于嗜温厌氧的和/或嗜温兼性厌氧的和/或嗜温微需氧的细菌的生存条件下,作为一个整体完成橡胶颗粒的处理。此外,据此可充分防止前述已知方法的缺点。

根据所述方法的改进,pH值处于5至9的范围,特别是从6至8。此外,橡胶颗粒的处理时间在4至8天的范围内,特别是从5至7天,优选大约6天。

尤其可通过采用如下工艺参数和条件来实现最佳的成功脱硫:

工艺温度	33至37°C
pH值	6至8
混合方式	使用搅拌器充分混合
平均处理时间	6天
橡胶颗粒的粒径	0.2至0.4mm

依照本发明方法的一个有用改进是所述培养基中使用的和/或用于生

产酶系统的细菌为能够进行硫呼吸的细菌，例如硫还原。

在试验期中可以确定，根据相应适应期，不同厌氧或兼性厌氧或微需氧嗜温细菌能够破坏硫化橡胶中的硫桥，并还原硫。尤其可用细菌嗜硫脱硫单胞菌 (*Desulfuromonas thiophila*)、棕榈油酸脱硫单胞菌 (*Desulfuromonas palmitatis*)、硫螺菌 (*Sulfurospirillum deleyianum*) 和氧化乙酸脱硫单胞菌 (*Desulfuromonas acetoxidans*) 来实现正向的结果。因而可方便地应用基本上属于一种或多种这些菌株的细菌。此外，全部或部分所述细菌可被混合为种群。

通过应用厌氧嗜温混合种群，其除了硫还原细菌外还包括大比例的产甲烷细菌，可产生非常好的脱硫率。这一种群可以从 Saale river 沉积物中离析出来，并且以特定稳定性为特征。

本发明的一个具体实施例是，所用待处理的橡胶颗粒，其主要指的是橡胶粉和/或粉状橡胶和/或橡胶颗粒。所述橡胶粉和粉状橡胶可理解为颗粒直径小于 1mm 的原料，所述橡胶颗粒为颗粒直径在大约 1mm 和 5mm 之间的原料。当待处理橡胶颗粒的粒径在 0.1 至 0.6mm 的范围内时，是有用的并且有利的，特别是从 0.2 至 0.4mm，例如当所指的是橡胶粉和粉状橡胶时。

根据一个有用的改进，待处理的橡胶颗粒主要是由硫化橡胶类型构成的橡胶颗粒，或者基于硫化橡胶类型的组合物。依照本发明的方法本质上适合于所有硫化橡胶类型的表面活化和/或脱硫，例如 SBR (苯乙烯丁二烯弹性体)，NR (天然橡胶)，NBR (丙烯腈丁二烯弹性体、丁腈橡胶) 和 EPDM (三聚乙丙弹性体)。

根据一有利的改进，可从碎橡胶 (例如，旧轮胎、工业橡胶制品诸如密封物(seals)、分段 (sections)、胶模 (rubber mouldings)、传送带等) 和/或废橡胶 (橡胶生产和加工工业的生产废料) 中生产橡胶颗粒。如此依照本发明方法可适合于再生碎的和/或废的橡胶。

进一步的实施例是，在机械粉碎工艺中，特别是剥离工艺和/或热磨和/或冷磨和/或冷冻粉碎和/或湿磨中，生产待处理橡胶颗粒。当用机械粉碎

工艺生产橡胶颗粒时，橡胶颗粒温度保持非常低，尤其是在显著低于 90°C 时，可以基本上避免橡胶颗粒的热氧化降解，这是特别有利的。

依照本发明方法的一个特别有利的改进是，为了不改变橡胶颗粒材料主要物质的材料性能，表面活化和/或脱硫可以被基本上限制在橡胶颗粒表面和/或靠近表面的层上。因此靠近表面的层应至多 300 nm 厚。这意味着嗜温脱硫的作用被特意限制在颗粒表面和/或靠近表面的层上。

有用地，可在生物反应器中完成橡胶颗粒的处理。生物反应器是一种设备，其用于通过可复制和可控制的方式以微生物来实现材料转换。此外，进一步还可以连续地或半连续地或间断地实现将待处理橡胶颗粒加入至生物反应器和/或将待处理橡胶颗粒从生物反应器中移除。可选择地或附加地，进一步可以如此操作生物反应器，在从生物反应器中移除处理过的橡胶颗粒时，没有或仅有少量用于处理橡胶颗粒的细菌和/或含有酶的培养基，会随之排出和/或与大气中的氧气接触。这可以通过在厌氧条件下橡胶颗粒的沉淀和随后的移除来实现。

有用地，在该方法中通过处理至少部分地破坏了包含在橡胶颗粒中的硫桥，并且转移硫至一个或多个产气反应产物。产气反应产物之一是硫化氢。一个特别有利的改进是在橡胶颗粒处理期间形成的硫化氢可以被连续地或半连续地从气相中除去。所以，可以防止细菌的抑制和/或毒化。

依照本发明方法，一个有利的改进是处理过的橡胶颗粒在处理后用水洗涤，尤其是减少含盐量，并且小心地充分干燥，尤其是基本上在温度低于 90°C 条件下。

进一步的实施例是，可生产由所述处理方法活化表面的橡胶颗粒，特别是粉状橡胶，以用来制造橡胶产品。在这方面，既可以仅由处理过的表面活化橡胶颗粒，也可以由带有混合原胶的表面活化橡胶颗粒，来基本上制造出这些新的橡胶产品，特别是用化学硫化的方法。

进一步可生产由所述处理方法活化表面的橡胶颗粒，特别是粉状橡胶，以用来制造弹性体合金，特别是通过与塑料结合的相，优选聚丙烯 (PP) 和/或聚氨酯 (PU)。

除了可以改进以该方法制造的橡胶产品的材料性能外，这种表面活化的橡胶颗粒的应用也可减少特定生产成本。

例如，与未处理过的粉状橡胶相比，用原胶与依照本发明方法活化的碎粉状橡胶混合，可使所得产物的材料技术参数得到重大改善，特别是应力-应变性能、撕裂扩大抗性（tear growth resistance）和抗冲击性。这是可以确定的，通过用热塑性的材料，特别是用聚丙烯，与活化碎粉状橡胶和 EPDM 粉状橡胶如此混合所产生的机械物理性能接近热塑性弹性体的物理机械性。尤其是，在弹性上与相对应的未处理碎粉状橡胶的使用相比较，可看到有所改善。这表明，其造成了聚合物相和弹性体相的链的强烈相互扩散，并且也可能造成两相的化学硫化（密集相耦合）。

在下文中结合实施例进一步描述本发明。

低温下碾磨过的 EPDM 粉状橡胶，其颗粒尺寸小于 0.4mm，在厌氧条件下被微生物表面硫化。经过 8 天活化期，所述橡胶的脱硫水平可达到大约 4%。分别混合相同总样品的该微生物活化粉状橡胶和非活化粉状橡胶，并用 EPDM 原胶以 1:1 的比率硫化。各自最终产物的抗张强度和断裂伸长率与 EPDM 原胶的抗张强度和断裂伸长率相比较，结果见下表：

硫化的最终产品来自	抗张强度 Mpa	断裂伸长率 %
EPDM-原胶 (未混合粉状橡胶)	28	595
50% EPDM-原胶 +50%活化粉状橡胶	25	555
50% EPDM-原胶 +50%非活化粉状橡胶	17.5	385

对上述抗张强度和断裂伸长率重要材料参数的已知值进行比较表明，与未处理的橡胶颗粒相比，橡胶颗粒依照本发明的处理，例如在所提出的实施例中粉状橡胶在厌氧条件下进行微生物活化，可使材料性能得到极大改善。

因此总体来说，与未处理的橡胶颗粒相比，依照本发明方法处理过的活化橡胶颗粒具有改良的硫化性能，并可生产较好质量的商品。