

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6232381号

(P6232381)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 11/28 (2006.01)

C O 8 J 11/28 Z A B

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2014-542649 (P2014-542649)	(73) 特許権者	514130264
(86) (22) 出願日	平成24年11月19日(2012.11.19)		ニュー ラバー テクノロジーズ ホール
(65) 公表番号	特表2015-502426 (P2015-502426A)		ディングス インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成27年1月22日(2015.1.22)		アメリカ合衆国 9 4 9 0 1 カリフォル
(86) 国際出願番号	PCT/CA2012/001063		ニア州 サンラファエル マウンテンビュ
(87) 国際公開番号	W02013/075216		ーアベニュー 1 2 9
(87) 国際公開日	平成25年5月30日(2013.5.30)	(74) 代理人	100095407
審査請求日	平成27年10月29日(2015.10.29)		弁理士 木村 満
(31) 優先権主張番号	13/304,509	(74) 代理人	100109449
(32) 優先日	平成23年11月25日(2011.11.25)		弁理士 毛受 隆典
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100132883
			弁理士 森川 泰司
		(74) 代理人	100123618
			弁理士 雨宮 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋型エラストマー材料の脱硫方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.5～2重量%の量の、チオール末端を有する生物学的触媒の存在下において、80℃未満の温度下で、材料に機械的混合工程を受けさせることを含み、

前記混合工程は高剪断混合を用いた工程である、

熱硬化性架橋型エラストマー材料の脱硫方法。

【請求項 2】

前記生物学的触媒はアミノ酸である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記触媒はシステインである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記触媒は L-システインである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記触媒は 1 重量%の L-システインを含有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記混合工程は、25～80℃の範囲の温度下で行われる、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記混合工程は、60℃の温度下で行われる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

10

20

前記触媒はシスチンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記架橋型エラストマー材料はスクラップゴムである、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、廃棄物再生利用の分野に関する。特に、成形作業から出るスクラップのような架橋型エラストマー材料の脱硫方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

脱硫は、再加硫処理され有用な産物となり得る材料を産出するために、不用となった熱硬化性エラストマー材料を再生する方法である。熱硬化性エラストマーは、非可逆的に屈曲したポリマーから生じるものである。従来の脱硫工程は、化学、超音波、微生物における生物学、機械、マイクロ波または蒸気の技術に利用されていた。高剪断混合（HSM）として知られている 1 つの機械的工程は、非常に高いレベルの剪断および延伸性の応力を提供し、それによって処理されている材料中において化学反応を誘導する。本出願人による特許文献 1 には、そのような工程について記載されている。そこでは、軸について互いに相対的に回転可能であり、混合室を規定するように、当該軸から離れて延伸している対向した表面をそれぞれが有する 2 つの対向混合部材を備える混合装置が利用されている。少なくとも 1 つの表面上に設けられる混合形成体のアレイは、材料を混合して、当該室内において軸に向かって材料を進ませるように作用する。この機械的工程では、熱硬化性非架橋型エラストマーに対して、材料の元の物理特性の大凡 60 % へと戻せるという剪断応力を利用した可能性が実証されている。

20

【0003】

他の機械的工程では、混合室内の材料へ化学物質を添加するステップを含む。しかし、これらの化学物質は非常に有毒性が高いものであり、当該工程の間に排出されるため、河川毒水化を引き起こす。このような汚染から環境を保護するため、今日、これらの工程は、有毒物排出について制御がない、または実施可能な規制である国においてのみ使用されている。

30

【0004】

本出願人による特許文献 2 には、架橋型エラストマーの処理工程が記載されている。当該工程では、未処理材料の所定の一部が加硫細粒として残っており、それによって、脱硫エラストマーのマトリックス中において分散された加硫エラストマーを含有する流動性材料を作り出すようになっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 米国特許第 7, 461, 970 号明細書

【特許文献 2】 国際公開第 03 / 014206 号

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、高剪断混合を用いた機械的工程において、チオール末端を有する適切な触媒を添加することにより、再生した材料の特性が著しく改良され、当該工程にかかる時間を大凡半減できるということを発見した。

【0007】

本発明によると、熱硬化性架橋型エラストマー材料の脱硫方法が提供される。当該方法は、0.5 ~ 2 重量 % の量の、チオール末端を有する生物学的触媒の存在下において、80 °C 未満の温度下で、材料に機械的混合工程を受けさせることを含む。

50

【0008】

生物学的触媒とは、髪のような生物学的な原料から得られる触媒を意図している。チオール基を有するアミノ酸は、適切な生物学的な原料を代表するものである。好ましい触媒は、L-システインである。このような触媒の添加により、12.5%も当該特性を改良することが可能となり、50%も工程時間を減少させることが可能となる。

【0009】

0.5～2重量%の量は範囲として選択される。これは、典型的なゴム化合物における硫黄の用量によるためであり、生物学的触媒の量は、この用量に適合するように選択される。

【0010】

生物学的触媒は非毒性なものであり、容易に入手できるものであり、その割合で費用面において効率的であり、さらに、予定されている加硫促進剤の添加が無いのであれば、ゴムの再硬化を引き起こさない。当該触媒は、中程度の温度の80℃未満において効果的であり、好ましくは25～40℃の範囲において効果的である。脱硫工程の温度が約80℃を超えた場合には、当該材料は再加硫し、従って、脱硫工程の目的は達せられないかもしれない。

【発明を実施するための形態】

【0011】

特許文献1において記載されている型の高剪断混合機(HSM)100の機器が、本発明の実証のためにも使用された。

【0012】

第1の工程では、コントロール化合物の65A天然ゴムを用い、HSMにおいて承認されているプロトコルを用いて処理した。次いで、合成可能なマスターバッチを作るために十分な後処理を行った。

【0013】

硬化可能なコントロール化合物とするために、硫黄および加硫促進剤を添加した。当該コントロール化合物の物理特性および流動特性は、その後、移動ダイ・レオメータを使用して評価した。

【0014】

第2の工程では、前述の第1の工程において用いたものと同一のHSMおよび混合プロトコルのもとで、同様のコントロール化合物を使用して行った。しかし、HSM工程の間における最後の可塑化ステップの直前に、1重量%のL-システイン材料を前述のコントロール化合物中に予め分散させておいた。当該工程は、25～80℃の温度範囲内、好ましくは60℃の温度において制御した。

【0015】

結果として、硬化・合成可能なマスターバッチが作られた。この新規の合成可能なマスターバッチにおける同様の物理特性および流動特性は、当該触媒のL-システインの添加効果を決定するように、評価された。

【0016】

比較結果を以下に示す。

【表 1】

硬化特性 – MDR 6 mins @ 170°C		
パラメータ	コントロール化合物 65A 天然ゴム	コントロール化合物 プラス 1% L-システイン
ML	15.67	14.73
MH	27.88	27.37
TS2	0.56	0.46
TC50	1.1	0.58
TC90	1.34	1.21
物理特性 – 20 min @ 150°C		
パラメータ	コントロール化合物 65A 天然ゴム	コントロール化合物 プラス 1% L-システイン
引張り psi	2328	2620
伸長 %	231	246
デュロメータ A	66	67

【0017】

確認されたパラメータは、次の意味を有している。

MDR – 移動ダイ・レオメータ

ML – 最小トルク

MH – 最大トルク

TS2 – スコーチタイム（レオメータの曲線上においてトルクが2ポイント上昇するまでの時間）

TC50 – 最大硬化におけるMHの50%となるまでの時間

TC90 – 最大硬化におけるMHの90%となるまでの時間

【0018】

全体的に見ると、物理特性における12.5%の改良と、約50%の工程時間減少とが達成された。第1の工程は1.5Kgのバッチ量进行处理するために約10分かかり、前述の第2の工程では同様のバッチ量进行处理するために約5分かかった。

【0019】

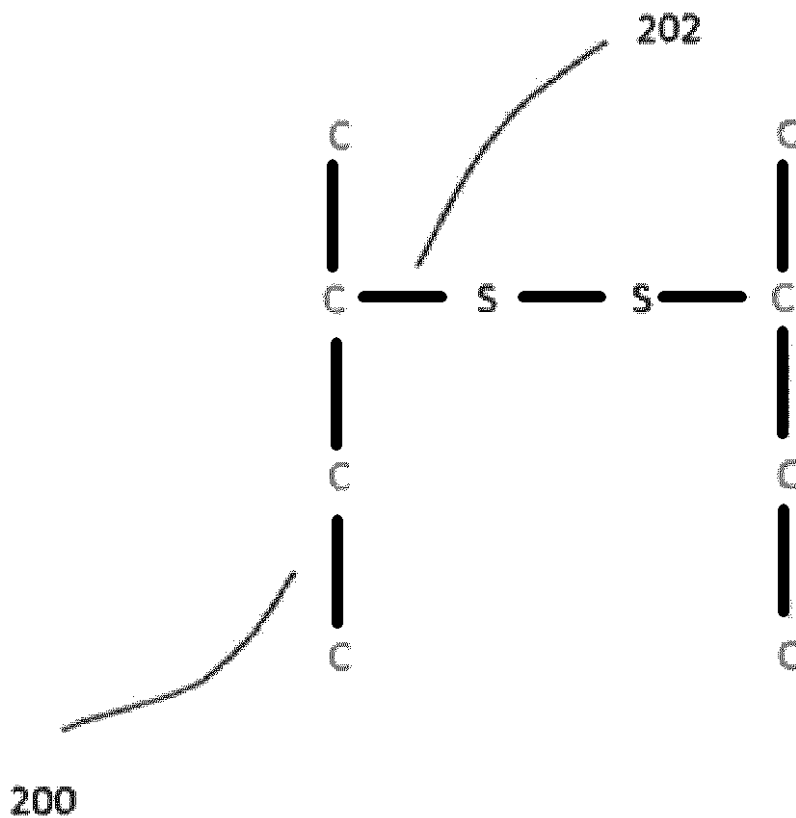
L-システインは天然のアミノ酸であり、栄養補助物質である。当該アミノ酸は、タンパク質におけるジスルフィド結合を切断することによって粘液を溶かすために、医薬品において去痰剤としても使用されている。このように、L-システインは人間に医療目的の

ために摂取されるので、非毒性であることは明らかである。従って、脱硫のような産業工程におけるL-システインの使用は、その使用によって作られる有毒物質の排出を引き起こさない。他の一般的なシステインの同族体においても、当該工程における触媒として使用され得る。これにはシスチンも含まれ、当該シスチンは、S-S結合を得るように2つのシステイン分子が結合したものから由来する物質である。

【0020】

典型的な熱硬化性エラストマーの架橋型化学構造は、次の通りである。

【化1】



【0021】

炭素原子Cの鎖200は、化学結合によって、または硫黄元素Sとの架橋202によって、それぞれ互いに架橋している。

【0022】

新規工程においては、0.5重量%と2重量%との間で、好ましい実施の形態である1重量%のL-システインを天然ゴム化合物へ添加することによって、硫黄元素間の化学結合または架橋が標的とされ、L-システインにより脆くなってしまう。これは、当該架橋の多くについて選択的に切断を引き起こすが、その一方では、炭素元素間における化学結合または架橋は脆くならず強固なままとなっているということである。この理由として、本出願人は、チオール末端を有する類似した有機化合物が、同様または類似した効果を与えるのであろうと考えている。

【0023】

機械的に適用された剪断エネルギーは、炭素架橋よりも多くの硫黄架橋202を切断する。それによって、多くの炭素鎖200は維持される。これにより、多くの材料の元の特性が維持され、より短い時間において工程を完了させることもできる。

【0024】

また、チオール末端-S-Hを有する他の生物学的な原料の有機化学物質においても、当該工程における触媒として使用することができる。この理由としては、これらはチオー

10

20

30

40

50

ル末端を通してL-システインと同様の様式において相互作用し、本質的に非毒性であるためである。

【0025】

当該工程は、成形作業から出るスクラップゴムのような熱硬化性架橋型エラストマー材料の脱硫に有益なものである。このゴムは高価値を有している。脱硫工程は、当該ゴムを加硫される前の状態へと戻す。戻された状態のものは、再加硫処理して有益な産物になり得る。すなわち、成形作業から出たスクラップゴム廃棄物を再利用することができる。本発明はタイヤからのスクラップゴムにも適用できるが、これには多数の他の処理を施す必要があり、また、一般的には完全なリサイクルには適していない。

【0026】

全ての文献は参照によりここに組み込まれる。

(付記)

(付記1)

0.5～2重量%の量の、チオール末端を有する生物学的触媒の存在下において、80℃未満の温度下で、材料に機械的混合工程を受けさせることを含む、熱硬化性架橋型エラストマー材料の脱硫方法。

(付記2)

前記生物学的触媒はアミノ酸である、付記1に記載の方法。

(付記3)

前記触媒はシステインである、付記1に記載の方法。

(付記4)

前記触媒はL-システインである、付記2に記載の方法。

(付記5)

前記触媒は約1重量%のL-システインを含有する、付記4に記載の方法。

(付記6)

前記混合工程は、約60℃の温度下で行われる、付記1ないし5のいずれか1つに記載の方法。

(付記7)

前記触媒はシスチンである、付記1に記載の方法。

(付記8)

前記混合工程は高剪断混合を用いた工程である、付記1ないし7のいずれか1つに記載の方法。

(付記9)

前記架橋型エラストマー材料はスクラップゴムである、付記1ないし8のいずれか1つに記載の方法。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100148633

弁理士 桜田 圭

(74)代理人 100147924

弁理士 美恵 英樹

(72)発明者 フィッシャー、ジェームズ エフ

カナダ N O C 1 M 0 オンタリオ州 シンガンプトン コンセッション 1 1 サウス 2 9 5 3

審査官 増田 健司

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 0 7 7 4 2 (J P , A)

特開昭 5 3 - 8 5 8 4 1 (J P , A)

特開平 8 - 4 1 1 0 7 (J P , A)

特表 2 0 0 5 - 5 0 4 8 5 9 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 2 6 3 0 4 1 (J P , A)

特許第 4 6 6 9 1 7 9 (J P , B 2)

米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 1 6 4 3 1 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 0 8 J 1 1 / 2 8

C 0 8 C 1 9 / 0 0