(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2017 年 10 月 19 日 (19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/177792 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 11/28 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/077225

(22) 国际申请日: 2017 年 3 月 20 日 (20.03.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610218391.3 2016 年 4 月 10 日 (10.04.2016) CN

(71) 申请人: **北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 **南京绿金人橡塑高科有限公司 (NANJING L.J.R. RUBBE & PLASTIC CO. LTD)** [CN/CN]; 中国江苏省南京市高新开发区南京软件园团结路 100 号 126 室, Jiangsu 210032 (CN)。

(72) 发明人: **张立群 (ZHANG, Liqun)**; 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 **王尧 (WANG, Yao)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 **史金炜 (SHI, Jinwei)**; 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 **丁林林 (DING, Linlin)**; 中国北京市北京市经济技术开发区西环中路 12 号, Beijing 100176 (CN)。 **任冬云 (REN, Dongyun)**; 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: **北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.)**; 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学旧图东配楼 302 室, Beijing 100124 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING CROSS-LINKED NETWORK THROUGH LOW-TEMPERATURE SELECTIVE RUPTURE OF VULCANIZED RUBBER

(54) 发明名称 : 一种硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法

(57) Abstract: Provided is a method for regenerating a cross-linked network through the low-temperature selective rupture of a vulcanized rubber, belonging to the field of recycling waste rubber resources. In the present invention, firstly, after the vulcanized rubber and a de-cross-linking coagent are mixed, solvent swelling is carried out, and a de-cross-linking temperature is maintained. The vulcanized rubber is de-cross-linked through the interaction and matching of the de-cross-linking coagent, and a good selective rupture effect on the sulphur-sulphur bonds in the waste rubber can be achieved. At a relatively low temperature, a substantial rupture of the cross-linked network can be realised, thereby obtaining a regenerated rubber with a high sol content and a high molecular weight.

(57) 摘要: 一种硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法，属于废橡胶资源回收再生利用领域。本发明首先将硫化橡胶及解交联助剂混合后，通过溶剂溶胀并保持解交联温度，通过解交联助剂的相互作用及配合对硫化橡胶进行解交联，可以对废橡胶中的硫-硫键有很好的选择性断裂作用，在相对较低的温度下能够实现交联网络的大幅破裂，得到溶胶含量、分子量高的再生胶。

WO 2017/177792 A1

一种硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法

技术领域：

本发明涉及一种硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法，对硫化橡胶在低温环境下选择性交联网络进行再生，属于废橡胶资源回收再生利用领域。

背景技术:

我国是橡胶使用大国，大量的橡胶在使用后造成了十分严重的环境污染，并且是对资源的严重浪费。仅 2014 年度我国的轮胎产量已经接近 1000 万吨。加强对废橡胶资源的有效回收利用，能够在环保、资源、收益等方面均取得巨大回报。如何进一步促进废橡胶的合理、高质量回收是十分重要的。

高温高压动态脱硫罐法制备再生胶是我国目前使用最为广泛的再生胶生产工艺，工艺流程时间废胶粉、脱硫助剂、水加入到脱硫罐中，通过在高温高压条件下处理 3 个小时，实现废橡胶交联网络断裂，生产再生胶的目的。此法产生的再生胶力学性能较好，但存在的缺陷也较多。其中，解交联的过程中较高的反应温度和脱硫助剂较低的断链选择性，使得最终产物溶胶含量及溶胶分子量均较低。

双螺杆挤出机脱硫再生硫化橡胶（CN 101508795A. Aug. 19, 2009. 一种采用双螺杆挤出机脱硫再生硫化橡胶的方法））作为国内目前较为领先的再生胶生产工艺，创新性的将物理化学联动与双螺杆联动相结合，生产出的再生胶产品性能较为出色。但缺陷体现在生产过程中，解交联作用没有选择性，高温、高压、高剪切的作用可能导致主链的过分降解，得到的产物溶胶含量及溶胶分子量均较低。

赵美琳，张素霞等人（赵美琳, 张素霞. DTT 水解大豆胰蛋白酶抑制剂的研究[J]. 四川职业技术学院学报, 2010, 20(3): 120-122.）在研究中发现二流苏糖醇能够对大豆胰蛋白酶中的二硫键有很好的打开作用，能够发挥有效的降

解性能。

作为一种还原剂，二硫代苏糖醇具有在较低温度较好的选择性还原活性，具有很好地选择性的断裂硫-硫键的作用，并且在较低温度下就表现出较好的选择性断裂性能。通过这种作用，结合其他助剂，可以有效地实现低温环境下的、有效地硫化橡胶选择性解交联的过程。

发明内容：

本发明所要达到的技术目标是提供一种硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法。

本发明内容包含以下要点：一种硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法，将硫化橡胶置于溶剂中充分溶胀，加入解交联助剂，在 50-105℃的条件下保温 24-96 小时，通过真空热烘去除产物中溶剂，可选择性的断裂硫化橡胶中的 S-S 键，获得溶胶含量为 95%-99%，溶胶分子量为 15000-50000 的再生硫化橡胶。其特征是：硫化橡胶与解交联助剂的质量分数比为硫化橡胶 100 份，二硫代苏糖醇 0.5~5.5 份，二苯二硫醚 0~3 份，正己烷硫醇 0~0.5 份，异丙硫醇 0~0.3 份。

上述方法中所用的溶剂为甲苯或二甲苯。

上述方法中所述的助剂配方，根据硫化橡胶的种类不同，每 100 份硫化橡胶需要加入的二硫代苏糖醇 0.5~5.5 份，二苯二硫醚 0~3 份，正己烷硫醇 0~0.5 份，异丙硫醇 0~0.3 份。

上述方法中所述的硫化助剂使用温度为 50-105℃。

上述方法中所用的硫化橡胶为硫黄硫化的天然橡胶、丁基橡胶或乙丙橡胶。

本发明所述硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法对断裂交联键的有很好的选择性，并且反应温度低，得到的再生胶溶胶含量高，可用于生产轮胎等方面。

本发明所述的硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法具有如下优

点：

1、解交联反应温度低。本发明所述的硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法可以在50-105℃的条件下对硫化橡胶进行选择性解交联；

2、解交联程度高。本发明所述的硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法在相应温度及条件下有效提高解交联程度，得到的产物中溶胶含量可达到95%-99%；

3、解交联选择性好。本发明所述的硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法在使用温度及条件下具有良好的解交联选择性，得到的产物中溶胶分子量可达到15000-50000，有效地保护了橡胶分子主链。

本发明所述硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法对断裂交联键的有很好的选择性，并且反应温度低，得到的再生胶溶胶含量高，可用于生产轮胎等方面。

下面结合具体实施方式对本发明做进一步的描述。

具体实施方式：

实施例1：采用硫化天然橡胶胶样，置于甲苯中充分溶胀。加入低温选择性断裂硫化橡胶交联网络的配方助剂：硫化天然橡胶 100 份，二硫代苏糖醇5.5份，二苯二硫醚0份，正己烷硫醇0份，异丙硫醇0份。控制体系温度105℃，保温60小时。得到产物溶胶含量大于98%，交联密度小于$1*10^{-6}mol/cm^3$，分子量大于50000。

实施例 2：采用硫化丁基橡胶胶样，置于二甲苯中充分溶胀。保持温度80℃，加入低温选择性断裂硫化橡胶交联网络的配方助剂：硫化丁基橡胶100份，二硫代苏糖醇2.5份，二苯二硫醚1份，正己烷硫醇0.5份，异丙硫醇0.3份。保温96小时。得到产物溶胶含量大于95%，交联密度小于$1*10^{-6}$ mol/cm^3，分子量大于30000。

实施例3：采用硫化乙丙橡胶胶样，置于甲苯中充分溶胀，加入低温选择

性断裂硫化橡胶交联网络的配方助剂：硫化丁基橡胶 100 份，二硫代苏糖醇 0.5 份，二苯二硫醚 3 份，正已烷硫醇 0.3 份，异丙硫醇 0.3 份。控制温度 50℃，保温 24 小时。得到产物溶胶含量为大于 60%，交联密度小于 $2*10^{-5}$ mol/cm^3，分子量大于 15000。

权 利 要 求 书

1、一种硫化橡胶低温选择性断裂交联网络再生的方法，其特征是：将硫化橡胶置于溶剂中充分溶胀，加入解交联助剂，在 50-105℃的条件下保温 24-96 小时，通过真空热烘去除产物中溶剂，得到再生硫化橡胶；硫化橡胶与解交联助剂的质量分数比为硫化橡胶 100 份，二硫代苏糖醇 0.5~5.5 份，二苯二硫醚 0~3 份，正己烷硫醇 0~0.5 份，异丙硫醇 0~0.3 份。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所用溶剂为甲苯或二甲苯。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述的硫化橡胶为硫黄硫化的天然橡胶、丁基橡胶或乙丙橡胶。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/077225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 11/28 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI; CNABS; DWPI; SIPOABS: rubber, dithiothreitol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105860130 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.), 17 August 2016 (17.08.2016), the whole document	1-3
A	CN 101508795 A (JIANGSU QIANGWEI PLASTIC TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 19 August 2009 (19.08.2009), the whole document	1-3
A	CN 103613808 A (TONGLING SIDE TECHNOLOGY CO., LTD.), 05 March 2014 (05.03.2014), the whole document	1-3
A	CN 104311985 A (ANHUI TELECOM DEVICE TRADE INDUSTRY CO., LTD.), 28 January 2015 (28.01.2015), the whole document	1-3
A	CN 102229714 A (CHINA DIVE COMPANY LIMITED), 02 November 2011 (02.11.2011), the whole document	1-3
A	US 2011201771 A1 (UNIV AKRON et al.), 18 August 2011 (18.08.2011), the whole document	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 May 2017 (12.05.2017)	**15 June 2017 (15.06.2017)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **MIAO, Wenjun** Telephone No.: (86-10) **62084390**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/077225

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105860130 A	17 August 2016	None	
CN 101508795 A	19 August 2009	CN 101508795 B	11 May 2011
CN 103613808 A	05 March 2014	None	
CN 104311985 A	28 January 2015	None	
CN 102229714 A	02 November 2011	CN 102229714 B	28 November 2012
US 2011201771 A1	18 August 2011	WO 2010053553 A1	14 May 2010

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/077225

A. 主题的分类

C08J 11/28(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNKI;CNABS;DWPI;SIPOABS: 橡胶，二硫代苏糖醇，二硫苏糖醇，rubber，dithiothreitol

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105860130 A (北京化工大学等) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-3
A	CN 101508795 A (江苏强维橡塑科技有限公司等) 2009年 8月 19日 (2009 - 08 - 19) 全文	1-3
A	CN 103613808 A (铜陵市肆得科技有限责任公司) 2014年 3月 5日 (2014 - 03 - 05) 全文	1-3
A	CN 104311985 A (安徽电信器材贸易工业有限责任公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 全文	1-3
A	CN 102229714 A (中潜股份有限公司) 2011年 11月 2日 (2011 - 11 - 02) 全文	1-3
A	US 2011201771 A1 (UNIV AKRON等) 2011年 8月 18日 (2011 - 08 - 18) 全文	1-3

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 5月 12日	2017年 6月 15日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	苗文俊
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084390

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/077225

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	105860130	A	2016年 8月 17日	无			
CN	101508795	A	2009年 8月 19日	CN	101508795	B	2011年 5月 11日
CN	103613808	A	2014年 3月 5日	无			
CN	104311985	A	2015年 1月 28日	无			
CN	102229714	A	2011年 11月 2日	CN	102229714	B	2012年 11月 28日
US	2011201771	A1	2011年 8月 18日	WO	2010053553	A1	2010年 5月 14日