



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104105751 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201280057618.0

(22)申请日 2012.11.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104105751 A

(43)申请公布日 2014.10.15

(30)优先权数据

13/304,509 2011.11.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2012/001063 2012.11.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/075216 EN 2013.05.30

(73)专利权人 新橡胶科技控股有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 詹姆斯·F·费希尔

(74)专利代理机构 北京市磐华律师事务所

11336

代理人 董巍 谢梅

(51)Int.Cl.

C08J 11/18(2006.01)

C08C 19/08(2006.01)

(56)对比文件

US 5597851 A, 1997.01.28, 权利要求1-18
项.

审查员 刘央央

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

对交联的弹性体材料进行脱硫的方法

(57)摘要

在0.5wt.%至2wt.%的具有硫醇末端的有机催化剂存在下,通过使诸如废旧轮胎橡胶等交联的弹性体材料经受机械搅拌过程,而对所述材料进行脱硫。

1. 对热固性硫交联的弹性体材料进行脱硫的方法,其特征在于,在0.5wt.%至2wt.%的量的具有硫醇末端的无毒生物催化剂存在下,在低于80℃的温度使一批量所述材料在高剪切搅拌器中经受机械高剪切搅拌过程,以将所述材料恢复至硫化前的状态,适于被再硫化成有用的产品。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述生物催化剂是氨基酸。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,所述催化剂是半胱氨酸。

4. 如权利要求2所述的方法,其中,所述催化剂是L-半胱氨酸。

5. 如权利要求4所述的方法,所述方法包括1wt.%的L-半胱氨酸。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的方法,其中,所述搅拌过程在60℃的温度实施。

7. 如权利要求1-5中任一项所述的方法,其中,所述硫交联的弹性体材料是废旧橡胶。

8. 对热固性硫交联的弹性体材料进行脱硫的方法,其特征在于,在0.5wt.%至2wt.%的量的胱氨酸存在下,在低于80℃的温度使一批量所述材料在高剪切搅拌器中经受机械高剪切搅拌过程,以将所述材料恢复至硫化前的状态,适于被再硫化成有用的产品。

对交联的弹性体材料进行脱硫的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废物回收,特别涉及对诸如来自成型操作的废料等交联的弹性体材料进行脱硫的方法。

背景技术

[0002] 脱硫是回收利用废弃的热固性弹性体材料以产生能被再硫化为有用的产品的材料。热固性弹性体产生自被不可逆地固化的聚合物。现有技术的脱硫过程使用化学、超声波、利用微生物的生物、机械、微波或蒸汽技术。

[0003] 被称为高剪切搅拌(HSM)的一种这样的机械过程提供了极高水平的剪切和拉伸应力,从而诱导被处理的材料中的化学反应。转让给申请人的美国专利7,461,970描述了这样的过程。它使用搅拌设备,该搅拌设备具有两个相对的、相对于彼此可围绕轴旋转的搅拌构件,且该搅拌构件具有远离轴延伸的面层表面(facing surfaces)以限定搅拌室。在至少一个表面上的搅拌构造阵列发挥搅拌材料并将腔室内的材料朝向轴推动的作用。已经证明该机械过程具有利用剪切能量来使热固性弹性体脱离交联的能力,使得材料的原始物理性质恢复约60%。

[0004] 其它的机械过程包括在所述搅拌室中添加化学品至材料的步骤。然而,这些化学品是极毒的,并造成在该过程中排放的有毒气体。现今这些过程仅在对有毒排放物没有控制或没有保护环境免受这样的污染的强制性的法规的国家中使用。

[0005] 转让给本申请人的W003/014206A1描述了用于处理交联的弹性体的过程,以使得未处理的材料的预定部分作为硫化的颗粒保持,从而产生包含分散在脱硫的弹性体的基质(matrix)中的硫化的弹性体的可流动的材料。

发明内容

[0006] 本发明的发明人发现,将具有硫醇末端(thiol terminus)的合适的催化剂添加至高剪切搅拌的机械过程已表明能显著改善所恢复的材料性能,并缩减了大约一半的处理时间。

[0007] 根据本发明,提供了对热固性交联的弹性体材料进行脱硫的方法,所述方法包括在0.5wt.%至2wt.%的量的具有硫醇末端的生物催化剂存在下在低于80°C的温度使所述材料经受机械搅拌过程。

[0008] 通过生物催化剂是指自生物源(诸如毛发)获得的催化剂。具有硫醇基的氨基酸代表合适的生物源。优选的催化剂是L-半胱氨酸。添加这样的催化剂可以将性能提高多达12.5%,且将处理时间减少50%。

[0009] 将0.5wt.%至2wt.%的量选作范围是因为这是橡胶胶料(rubber compound)中的硫的通常的剂量,所以选择所述量的生物催化剂以与该剂量相匹配。

[0010] 生物催化剂是无毒、易得、且在该百分比是高性价比的,且在没有计划性地添加橡胶加速剂的情况下不会造成橡胶的再固化(re-cure)。它们在<80°C的适中的温度是有效

的,且优选在25℃-40℃的范围内。如果脱硫过程的温度超过约80℃,所述材料可能会再硫化,从而违背了脱硫过程的目的。

具体实施方式

[0011] 图1显示了在专利US7,461,970中所描述的类型的高剪切搅拌器(HSM) 100。该设备用于演示本发明。

[0012] 利用对照胶料(control compound) 65A天然橡胶,以及利用公认的HSM方案进行第一过程,然后进行充分的后处理,以产生可组合(compoundable)的母炼胶。

[0013] 添加硫和橡胶加速剂以获得可固化的对照胶料。然后利用移动模流变仪(moving die rheometer)评估所述对照胶料的物理和流变性能。

[0014] 利用相同的对照胶料,在与所述第一过程中所用的HSM和组合方案相同下进行第二过程。然而在该HSM过程期间,在最终的塑化步骤之前,将1wt.%的L-半胱氨酸材料预先分散在所述对照化合物中。该过程控制在25℃-80℃的温度范围内,优选的温度是60℃。

[0015] 结果产生了可固化组合的母炼胶。评估所述新颖的可组合的母炼胶的相同的物理和流变性能,以确定添加催化剂L-半胱氨酸的效果。

[0016] 以下显示了比较的结果。

[0017]	固化特性-MDR 6 分钟 @ 170℃		
	参数	对照胶料 65A 天然橡胶	对照胶料+1% L-半胱氨酸
	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
	物理性能-20 分钟@150℃		
	参数	对照胶料 65A 天然橡胶	对照胶料+1% L-半胱氨酸
	拉伸强度 (Tensile) psi	2328	2620
	伸长率%	231	246
	硬度计 A	66	67

[0018] 被鉴定的参数具有以下含义:

[0019] MDR-移动模流变仪

[0020] ML-最小转矩

[0021] MH-最大转矩

[0022] TS2-焦烧时间(到在流变仪曲线上的转矩上升2点的时间)

[0023] T50-到最大固化MH的50%的时间

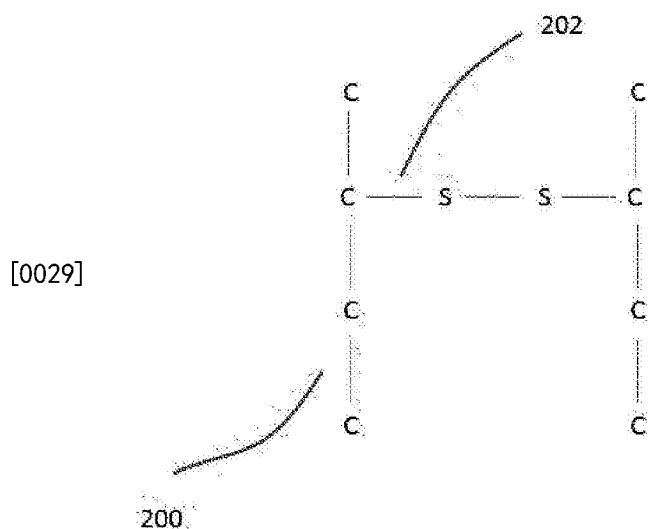
[0024] T90-到最大固化的90%的时间

[0025] 总的来说,实现了在物理性能上提高了12.5%,且减少了约50%的处理时间。所述第一过程使用了约10分钟来处理1.5Kg的批量大小,而所述第二过程使用了约5分钟来处理相同的批量大小。

[0026] L-半胱氨酸是一种天然存在氨基酸和营养补充剂。其在医学上也用作祛痰剂,以通过打破蛋白质中的二硫键来溶解粘液。由于L-半胱氨酸被人类摄取用于医疗目的,因此它是明确地无毒的。

[0027] 因此,在像脱硫的工业过程中使用L-半胱氨酸不会造成因它的使用而引起的有毒排放物。半胱氨酸的其它类属的同系物(generic homologues)也可以用作该过程中的催化剂,包括胱氨酸,胱氨酸是衍生自两个半胱氨酸分子的结合以产生S-S键的产物。

[0028] 通常的热固性弹性体的交联的化学结构如下:



[0030] 碳原子C的链200彼此通过化学键或具有硫元素S的交联(crosslinks) 202彼此交联。

[0031] 在所述新颖的过程中,通过添加0.5wt. %-2wt. %,优选的实施方案是1wt. %的L-半胱氨酸至天然橡胶胶料,通过L-半胱氨酸,硫元素之间的化学键或交联被定向并弱化。这使得更多的这些交联被选择性地解除连接,而碳元素之间的化学键或连接并没有被弱化,仍然是较强的。由于这个原因,申请人认为具有硫醇末端的类似的有机化合物将提供相同的或类似的效果。

[0032] 所述机械施加的剪切能量与碳连接相比切断更多的硫连接202,从而保留更多的碳链200。这反过来又保留了更多的材料的原始性能且允许该过程以更短的时间完成。

[0033] 而且具有硫醇末端-S-H的其它生物来源的有机化学品也可以用作该过程中的催化剂,因为它们通过硫醇末端以与L-半胱氨酸相似的方式相互作用,且是固有地无毒的。

[0034] 该过程对于对交联的热固性弹性体材料(诸如来自成型操作的废旧橡胶)脱硫是有用的。这种橡胶具有较高的价值。该脱硫过程将橡胶恢复至硫化前的状态,在硫化前的状态中它可以被再硫化成有用的产品。来自成型操作的废旧橡胶废弃物可以被再度使用。本发明也可以应用于来自轮胎的废旧橡胶,尽管来自轮胎的废旧橡胶经受了許多其它处理且通常不适合充分回收利用。

[0035] 所有的参考文献通过引用并入本文中。