



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94113887.9

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

[43]公开日 1996 年 3 月 20 日

C08J 11/18

[22]申请日 94.11.3

[30]优先权

[32]94.6.25 [33]MY[31]PI9401654

[71]申请人 B·C·塞克哈公司

地址 马来西亚吉隆坡

[72]发明人 B·C·塞克哈 V·A·科尔马

E·N·索特尼科瓦

V·P·米龙尼尤克

L·N·特卢诺瓦

N·A·尼基蒂纳

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐普度 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 天然橡胶与合成橡胶的回收及改进

[57]摘要

一种回收已用过的硫化弹性材料的方法, 该方法是将所述的弹性材料在低于 40℃ 的温度下与浆料化学品混炼, 该浆料在一定控制方法下能引发质子交换, 从而打开弹性材料的硫化网络。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种回收已用过的硫化弹性材料的方法，该方法是将所述的弹性材料在低于40℃的温度下与浆料化学品混炼，该浆料在一定控制方法下于40℃以下能引发质子交换，从而打开弹性材料的硫化网络。

2. 权利要求1所述的方法，其中浆料化学品包括二甲基二硫代氨基甲酸的锌盐和2-巯基苯并噻唑，摩尔比率1:1至1:12。

3. 权利要求2所述的方法，其中化学粘合剂在硬脂酸、氯化锌和硫磺存在下被分散于二元醇中。

4. 权利要求3所述的方法，其中二元醇为二甘醇。

5. 前述任一权利要求1所述的方法，其中母料是由浆料化学品与已用过的弹性材料按40:60至90:10的比例混合而成。

6. 权利要求1所述的方法，其中将6份上述浆料化学品和100份上述弹性材料混合。

7. 权利要求6所述的方法，其中使用权利要求5中的母料，并且母料和弹性材料合适的比率为6份浆料比100份弹性材料。

8. 权利要求1所述的方法，其中已用过的弹性材料是由天然橡胶、合成橡胶或者混合物通过普通硫磺硫化体系硫化而成的。

9. 权利要求1所述的方法，其中硫磺硫化弹性材料可以是适合于从广泛的模压和挤出的橡胶制品中回收的屑粒形式。

10. 前述任意一项权利要求所述的方法，其中通过加工、模压和/或硫化制得产品。

11. 一种能打开硫磺硫化弹性材料的硫化网络的组合物，它包括二甲基二硫代氨基甲酸锌和2-巯基苯并噻唑，其相应的摩尔比率在1:1到1:12的范围内。

12. 权利要求11所述的组合物，它在硬脂酸、氧化锌和硫磺的存

在下被二元醇活化。

13. 权利要求12所述的组合物，其中二元醇是二甘醇。

14. 权利要求11-13中任意一项所述的组合物，它是组合物的各成分与用过的硫磺硫化弹性材料的母料形式的混合物，其中所定义的组合物：弹性材料的比率为大约40:60至90:10。

## 天然橡胶与合成橡胶的回收及改进

本发明涉及回收已用过的弹性制品，如轮胎、模压制品、手套、和皮带，它们都是由天然橡胶或合成橡胶或二者的结合通过普通的硫磺促进硫化体系硫化而成。

在工业中，从已用过的橡胶制品中回收橡胶是众所周知的技术，需回收的橡胶大约有二十万吨。橡胶回收的常规方法是用高温和催化剂去分解将要回收的弹性材料，结果导致能量消耗高和原料聚合物的明显降解。然而，回收的橡胶因其物理性能较差而限制了用途。一般回收橡胶的拉伸强度不超过5至6兆帕，而，同一化合物的原料天然橡胶的拉伸强度超过20兆帕。常规方法需繁重的劳动并且质量控制和标准化困难、复杂。

橡胶回收的常规方法大体是将硫化橡胶屑粒与催化剂混合，在分散器中将混合物加热至170℃以上并保持4至6个小时以上。将所得材料混炼然后出片。这样的回收橡胶产物可作为处理助剂或稀释剂小量的同新鲜橡胶混合使用。但混合物中回收橡胶的数量将对最终硫化产物的物理和力学性能产生不利影响。

用过的轮胎和其它橡胶制品将危害全球的环境。用安全的回收方法去对付这些还在增长的环球问题是一个显而易见的要求。现在地球上堆积的用过的轮胎是水灾的公害。为了解决这个环球问题人们制定了一些目标和方案。其中有用造粒法将轮胎造粒铺在路面上；有将这些屑粒燃烧产生能量等方法。

众所周知，用六亚甲基四胺和间苯二酚作为促进剂有助于打开硫化橡胶中的交联网络，这已在捷克斯洛伐克公开的文中报导过（简称

“捷克斯洛伐克法”)。但这种方法不能控制,并且所得的回收橡胶会产生变化和降解。虽然这一反应机理不能详细描述出来,但人们相信发生了质子转移反应。

因此,没有一个常规的方法和方案能成功地进一步地解决这一头痛的全球性问题。

人们需要提供一种有效的回收已用过的橡胶制品的方法,它能有效地打开已用过的橡胶屑粒的硫化网络结构,而不过度降解合物主链。这样回收的橡胶保持了原始天然橡胶和合成橡胶原来的物理和力学性能,并在橡胶制造过程中广泛应用。

我们现在研究的方法基本上将已用过的橡胶制品屑粒转变成在相同混合条件下和新鲜橡胶的性能接近的材料。本方法精致、简便并且不需要能量和繁重的劳动。

我们重新研究了捷克期洛伐克反应过程,现在已研究出了一套全新的系统,该系统能引发质子转移反应。然而我们的方法不用任何对人体有害的化学物质——六胺。相反,我们采用在一般橡胶制造过程中用过的化学物质。

本发明主要包括一种化学浆料的使用,该浆料能够以控制的方式在40℃以下引发质子交换,从而打开弹性材料的硫化网络。它最好包括采用二甲基二硫代氨基甲酸的锌盐(简称“ZDC”)和巯基苯并噻唑(简称“MBT”),以摩尔比率为1:1至1:2的范围在硬酯酸、氧化锌和硫磺存在下分散于二元醇(优选二甘醇)中。这种均混合物可称作‘浆料’,可和轮胎屑粒或任何其它硫化屑粒在混炼机上结合,有效地打开硫化网络,使得混合物能模压和硫化,其中每100份橡胶屑粒配6份浆料。在整个混炼期间,温度应低于40℃,混炼7至10分钟。粘合剂和轮胎屑粒首先在密炼机中混炼,接着在开炼机上混炼。

我们也开发了更简便的操作浆料化学品的办法。例如通过母料混

合物法。浆料化学品首先可和新鲜或硫化橡胶混合，浆料与橡胶比率在90:10至40:60之间。这种母料混合物可与硫化屑粒混合，应确保粘合剂与橡胶最终比率为6:100，份数为重量份数。

参照以下的实施例和图表用实例具体说明本发明，以下混合物的性能说明本发明方法在实践中是有效的。

### 实施例1

下述材料按给出的比例混合：

|                      |      |
|----------------------|------|
| 1. 2- 巯基苯并噻唑( MBT)   | 20.0 |
| 2. 二甲基二硫代氨基甲酸锌( ZDC) | 6.0  |
| 3. 硬脂酸               | 2.0  |
| 4. 氧化锌               | 2.0  |
| 5. 硫磺                | 1.5  |
| 6. 二甘醇               | 12.0 |

先将粉料剧烈搅拌直接混合，然后加入二甘醇使得整个混合成为均匀浆料。

将500g 轮胎屑粒放在两辊开炼相上混炼3分钟然后加入15g 的粘合剂，进一步混炼2分钟后加入另外15g 粘合剂。最后2分钟的混炼在窄辊距下进行。这时，将混合物出片在150℃15和30分钟下硫化。马来西亚和欧洲的轮胎屑粒的硫化性能分别如下表1所示。

表 1  
硫化性能  
由100%天然橡胶轮胎屑粒制得

| 序号 | 产地                 | 马来西亚      |           | 欧洲        |       |
|----|--------------------|-----------|-----------|-----------|-------|
|    | 性能                 | 1         | 2         | 3         | 4     |
| 1. | 尺寸 (mm)            | 0.1 - 0.5 | 0.1 - 0.5 | 0.1 - 0.5 | > 1.0 |
| 2. | 粘合剂含量<br>(每100份屑粒) | 6         | 6         | 6         | 6     |
| 3. | 硫化温度 (°C)          | 143       | 155       | 143       | 143   |

续表 1  
硫化性能

由100%天然橡胶轮胎屑粒制得

|     |                                                           |      |      |      |     |
|-----|-----------------------------------------------------------|------|------|------|-----|
| 4.  | 门尼粘度, $M_L^{100}$                                         | 68   | 68   | 75   | 120 |
| 5.  | 定伸强度 (MPa)                                                | 3    | 3    | 3.5  | 5.5 |
| 6.  | 拉伸强度 (MPa)                                                | 12.1 | 12.7 | 14.5 | 16  |
| 7.  | 扯断伸长率 (%)                                                 | 350  | 350  | 375  | 400 |
| 8.  | 伸长永久变形 (%)                                                | 15   | 15   | 15   | 12  |
| 9.  | 相对交联密度<br>$V_{rel} \times 10^4$ (mole/cm <sup>3</sup> )*  | 1.1  | 1.2  | 1.2  | 1.3 |
| 10. | 弹性蠕变<br>(MPa) ( $\sigma_0 = 0.8$ MPa)** , $A \times 10^3$ | 0.5  | 0.5  | 0.4  | 0.4 |

\* 相对交联密度由Mooney-Rivlin等式计算:

$$V_{rel} = \frac{E}{RT(\lambda - 1/\lambda^2)}$$

其中E是应变;

$\lambda$  是伸长率;

R是气体常数; 和

T是温度

\*\* 蠕变如下式计算:  $D(\sigma, T) = D_0(\sigma, T) + A(\sigma, T) \log T + T/\eta(\sigma, T)$

其中D是应变(%),  $D_0$ 是 $T=1$ 分钟初始应变(%);

A是高弹应变蠕变的速率常数(1/兆帕);

$\eta$  是粘度(帕·秒)

## 实施例2

实施例1中所述的浆料可与轮胎屑粒和已用过的手套屑粒混合, 粘合剂与硫化屑粒的比率为6:100。混炼及粘合剂的混合过程如实施

例1所述。混炼温度不超过40℃，总的混炼时间不超过10分钟。下表2显示了轮胎或手套屑粒的硫化性能，同时显示了加入填料(轮胎混化物)和不加填料(纯橡胶化合物)的新鲜橡胶的硫化性能。

表 2  
轮胎和手套屑粒的硫化性能及和好的橡胶化合物的性能比较

| 材料种类                                                    | 轮胎屑粒 | 手套屑粒 | 鲜胶 (轮胎化合物) | 鲜胶 (橡胶化合物) |
|---------------------------------------------------------|------|------|------------|------------|
| 拉伸强度 (MPa)                                              | 13   | 14.5 | 18 - 21    | 21 - 23    |
| 伸长率 (%)                                                 | 300  | 900  | 350 - 500  | 700 - 800  |
| 伸长永久变形 (%)                                              | 10   | 15   | -          | -          |
| 相对交联密度<br>$V_{rel} \times 10^3$ (mole/cm <sup>3</sup> ) | 1.4  | 0.6  | -          | -          |

### 实施例3

在本实施例中，将浆料(如实施例1所述)与新鲜橡胶、轮胎屑粒和手套屑粒混合以获得含90%和50%浆料的母料。这样制成的母料再分别与轮胎屑粒和手套屑粒按实施例1中所述的方法混合；不同的是，将6.6份含90%浆料的母料与100份硫化屑粒混合；将12份含50%浆料的母料与100份硫化屑粒混合。所得结果和性能如表3所示。

表 3  
加入粘合剂母料后的性能

| 母料种类 | 新鲜NR: 浆料<br>10:90 |    | NR: 浆料<br>50:50 |    | 手套屑粒: 粘合剂<br>10:90 |    | 手套屑粒: 粘合剂<br>50:50 |    |
|------|-------------------|----|-----------------|----|--------------------|----|--------------------|----|
|      | 处理轮胎              | 手套 | 处理轮胎            | 手套 | 处理轮胎               | 手套 | 处理轮胎               | 手套 |
| 硫化屑粒 |                   |    |                 |    |                    |    |                    |    |

续表 3  
加入粘合剂母料后的性能

|                                                         |      |     |     |     |     |      |     |      |
|---------------------------------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|
| 拉伸强度<br>(MPa)                                           | 11.5 | 17  | 11  | 10  | 10  | 13.5 | 12  | 10.5 |
| 伸长率 (%)                                                 | 250  | 860 | 250 | 610 | 250 | 780  | 320 | 600  |
| 伸长永久变形 (%)                                              | 3    | 10  | 6   | 15  | 10  | 10   | 6   | 15   |
| 相对交联密度<br>$V_{rel} \times 10^4$ (mole/cm <sup>3</sup> ) | 1.3  | 0.7 | 1.3 | 0.6 | 1.2 | 0.6  | 1.3 | 0.6  |

上述实施例说明用本发明从已用过的天然橡胶、合成与天然橡胶混合物、合成橡胶的硫化物中制备回收橡胶混化物的方法是通用和有效的。所得回收橡胶化合物显示了令人满意的物理和力学性能。这种化合物能直接用在模压制品中或在轮胎及相关领域中与新鲜橡胶混合。母料法能用丁苯橡胶代替天然橡胶而进一步精炼。通过仔细控制粘合剂混合过程，混炼过程和混炼温度，可从废轮胎和手套中获得最终回收化合物，其物理和力学性能将进一步提高。

如本发明所述，显然在许多方法中都可能有些不同。这种不同没有被认为脱离了本发明范围。上面所述新的特点在懂技术的人看来显然是提高了的优点。应当注意，甲基丙烯酸也可与硬脂酸一同使用或者代替硬脂酸使用。也可用丙二醇、二缩丙二醇或三甘醇以及其它可用简单实验鉴定的适宜的二元醇来代替二甘醇。

这些特点是发明中各个独立的方面，它们都包含在本发明中，不论它们是否包含在下述权利要求范围内。例如，实施例1“浆料”的成分可有 $\pm 20\%$ 的变动，优选 $\pm 10\%$ 的变动。