[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08J 11/20 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815621.8

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1252156C

[22] 申请日 2002.8.8 [21] 申请号 02815621.8

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 8 [33] US [31] 60/310,462

[86] 国际申请 PCT/CA2002/001233 2002.8.8

[87] 国际公布 WO2003/014207 英 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.9

[71] 专利权人 富尔福德集团有限公司

地址 加拿大魁北克

[72] 发明人 罗兰德·富尔福德 丹尼尔·马丁哈迪·扎迪

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 9 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

碎胶的再生方法

[57] 摘要

本发明涉及一种使碎屑弹性体转化为再生弹性体的方法，该方法包括如下步骤：a）将碎屑弹性体引入配有搅拌装置的容器中，所述的碎屑弹性体为粉末形式；b）搅拌并加热所述的碎屑弹性体，将碎屑弹性体的加热限制到低于弹性体开始降解的温度；c）将油引入到所述的容器中，并一起混合碎屑弹性体和油；及 d）冷却如此形成的再生弹性体，由此再生弹性体具有类似相应原弹性体的性质。 也公开了再生弹性体及其用途。

1. 一种使碎屑弹性体转化为再生弹性体的方法，该方法包括如下步骤：

a）将碎屑弹性体引入配有搅拌装置的容器中，所述的碎屑弹性体为粉末形式;

b）搅拌并加热所述的碎屑弹性体，将碎屑弹性体的加热限制到低于弹性体开始降解的温度;

c）将油引入到所述的容器中，并一起混合碎屑弹性体和油；及

d）冷却如此形成的再生弹性体，由此再生弹性体具有类似于相应原弹性体的性质。

2. 如权利要求 1 的方法，其中所述的容器配有包括加热系统的温度控制设备。

3. 如权利要求 2 的方法，其中所述的温度控制设备进一步包括冷却系统。

4. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的搅拌装置包括具有安装于心轴上的至少一个叶片的转子。

5. 如权利要求 4 的方法，其中所述碎屑弹性体的搅拌通过转动所述的转子产生剪切力而进行。

6. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中转子以 150~1200rpm 的旋转速度转动。

7. 如权利要求 6 的方法，其中转子以 160~200rpm 的旋转速度转动。

8. 如权利要求 1~3 的方法，其中所述碎屑弹性体转化为所述再生弹性体的时间为 30 秒~20 分钟。

9. 如权利要求 8 的方法，其中所述的时间为 5 分钟~15 分钟。

10. 如权利要求 9 的方法，其中所述的时间为 10 分钟。

11. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中容器为双锅炉型容器。

12. 如权利要求 11 的方法，其中所述的锅炉包括混合室和加热室。

13. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的碎屑弹性体由搅拌产生的热动能产生的热量进行加热。

14. 如权利要求 13 的方法，其中所述的搅拌装置包括具有安装于心轴上的至少一个叶片的转子。

15. 如权利要求 14 的方法，其中所述碎屑弹性体的搅拌通过转动所述的转子产生剪切力进行。

16. 如权利要求 14 或 15 的方法，其中转子以 1500~3000rpm 的旋转速度转动。

17. 如权利要求 16 的方法，其中转子以 1800~2000rpm 的旋转速度转动。

18. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的容器是混合器。

19. 如权利要求 18 的方法，其中所述的混合器为热动能型混合

器。

20. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述碎屑弹性体转化为所述再生弹性体的时间为 30 秒~5 分钟。

21. 如权利要求 20 的方法，其中所述的时间为 45 秒~3 分钟。

22. 如权利要求 21 的方法，其中所述的时间为 1 分钟。

23. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的碎屑弹性体在 50°C~200°C 的温度 t_1 下加热。

24. 如权利要求 23 的方法，其中所述的温度 t_1 是 140°C~170°C。

25. 如权利要求 24 的方法，其中所述的温度 t_1 为 160°C。

26. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述粉末的粒度为 15~200 目。

27. 如权利要求 26 的方法，其中所述的粒度为 20~120 目。

28. 如权利要求 27 的方法，其中所述的粒度为 80~100 目。

29. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中粉末由至少 90%的至少为 15 目大小的粒子组成。

30. 如权利要求 29 的方法，其中所述粒子的大小为至少 30 目。

31. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中粉末由至少 99%的至少为 15 目大小的粒子组成。

32. 如权利要求 31 的方法，其中所述粒子的大小为至少 30 目。

33. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中进行搅拌以避免容器中存在所述弹性体的停滞粒子。

34. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中进行搅拌以均一地加热碎屑弹性体，因此防止其降解。

35. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述方法的油/碎屑弹性体重量比为 0.03~0.2。

36. 如权利要求 35 的方法，其中所述的比例为 0.04~0.14。

37. 如权利要求 36 的方法，其中所述的比例为 0.05~0.09。

38. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中预热所述的油然后混合。

39. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中在大于或等于 t_1 的温度 t_2 下预热所述的油然后混合。

40. 如权利要求 39 的方法，其中温度 t_2 的值为 t_1~t_1+60°C。

41. 如权利要求 40 的方法，其中温度 t_2 的值为 t_1+10~t_1+40°C。

42. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的油选自合成油、植物油及其混合物。

43. 如权利要求 42 的方法，其中所述的油是合成油。

44. 如权利要求 43 的方法，其中所述的合成油选自芳香油、环烷油、石蜡油及其混合物。

45. 如权利要求 44 的方法，其中所述的合成油为石蜡油。

46. 如权利要求 45 的方法，其中所述的碎屑弹性体是乙烯丙烯二烯单体橡胶。

47. 如权利要求 44 的方法，其中所述的合成油是芳香油或环烷油。

48. 如权利要求 47 的方法，其中所述的碎屑弹性体是苯乙烯丁二烯橡胶。

49. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中在步骤（c）中维持所述的搅拌。

50. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中在步骤（c）和（d）期间维持所述的搅拌。

51. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的方法进一步在步骤（b）后及步骤（c）之前包括：

b′）停止所述的搅拌，

及在将油引入到所述的容器中后，在步骤（c）中又开始所述的搅拌。

52. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中在步骤（d）中使再生弹性体保持连续移动以避免降解。

53. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的方法进一步在步

骤（c）后及步骤（d）之前包括：

c′）将所述的再生弹性体从所述的容器中脱出。

54. 如权利要求 53 的方法，其中使用螺旋型冷却设备进行步骤（d）。

55. 如权利要求 54 的方法，其中所述的螺旋型冷却设备包括温度控制设备。

56. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中在步骤（d）中，所述的再生弹性体冷却到低于 120°C 的温度以防止其降解。

57. 如权利要求 56 的方法，其中所述的温度为 90°C~120°C。

58. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的方法在空气存在下进行。

59. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的方法在惰性气氛下进行。

60. 如权利要求 59 的方法，其中所述的惰性气氛基本上不含氧。

61. 如权利要求 59 或 60 的方法，其中所述的惰性气体为氩或氮。

62. 如权利要求 59 的方法，其中所述的副反应是氧化。

63. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的碎屑弹性体没有发生塑炼。

64. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述的再生弹性体没有

发生塑炼。

65. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中在所述工艺结束时得到的再生弹性体的量值相当于所述碎屑弹性体和所述引入容器中的油结合重量的 97.0~99.9%。

66. 如权利要求 66 的方法，其中所述的值为所述碎屑弹性体和所述引入容器中的油结合重量的 98.5~99.5%。

67. 如权利要求 1~3 任一项的方法，其中碎屑弹性体是碎胶，及再生弹性体为再生橡胶。

68. 一种再生弹性体，通过如权利要求 1~35 和 38~68 任一项的方法得到。

69. 一种如权利要求 46 限定的方法得到的再生弹性体，其中所述的再生弹性体可有效地用于选自衬垫、软管及屋顶产品的组合物中。

70. 一种如权利要求 48 限定的方法得到的再生弹性体，其中所述的再生弹性体可有效地用于软管和汽车轮胎的组合物中。

71. 一种如权利要求 68 限定的方法得到的再生弹性体，其中所述橡胶的聚合物含量为 10~40wt%。

72. 如权利要求 71 的再生弹性体，其中聚合物含量为 25~35wt%。

73. 如权利要求 69 的再生弹性体在橡胶工业中的用途。

74. 如权利要求 73 的用途，其中再生弹性体在其用于橡胶工业

前，通过选自混合、模塑、挤出及压延的方法制备。

75. 如权利要求 73 或 74 的用途，其中所述的再生弹性体在其用于橡胶工业前，可加入通常制备天然橡胶中使用的添加剂。

76. 如权利要求 69 的再生弹性体在机动车工业产品的组合物中的用途。

77. 如权利要求 76 的用途，其中所述的组合物包括 1~40wt%的所述的再生弹性体。

78. 如权利要求 77 的用途，其中所述的组合物包括 25~35wt%的所述的再生弹性体。

79. 如权利要求 69 的再生弹性体在软管制造中的用途。

80. 如权利要求 79 的用途，其中所述的软管包括 1~40wt%的所述的再生弹性体。

81. 如权利要求 80 的用途，其中所述的软管包括 25~35wt%的所述的再生弹性体。

82. 如权利要求 69 的再生弹性体在衬垫或密封制造中的用途。

83. 如权利要求 82 的用途，其中所述的衬垫包括 1~40wt%的所述的再生弹性体。

84. 如权利要求 83 的用途，其中所述的衬垫包括 25~35wt%的所述的再生弹性体。

85. 如权利要求 82 的用途，其中所述的密封包括 1~40wt%的所述的再生弹性体。

86. 如权利要求 85 的用途，其中所述的密封包括 25~35wt%的所述的再生弹性体。

碎胶的再生方法

技术领域

本发明涉及回收橡胶领域中的改进。更具体地说，本发明涉及使碎胶转化为再生橡胶的方法。

现有技术的描述

弹性体的回收通常，更具体地说是橡胶的回收，从社会和环境的观点看，是一个主要关心的问题。由于从硫化橡胶生产高质量橡胶产品中几乎没有进步而不能满足工业要求的质量，因此目前的形势要求开发新的技术，通过从碎胶中生产大量高质量具有竞争力的产品以显示扩大非常抢手市场的能力。如果回收弹性体或橡胶可用一些常规的用于原弹性体或橡胶的加工方法进行加工，则可以实现上述的目的。

目前有几个在应用的主要市场，用于从碎屑弹性体、碎胶、tire derived fuel、由胎体制备的冲切或冲压产品及使用橡胶粒子的结合技术制造的垫子及许多的低端应用产品中回收弹性体。但是，针对解决从硫化橡胶的一些化学处理中得到的回收橡胶的那些研究中有望找到一种取代长期使用方案的选择方案。多种专利的方法声称使用涉及热、机械能或其他形式的能量例如超声的化学处理进行成功的碎胶的化学部分硫化。脱硫定义为硫碳结合的逆反应。不幸的是，从经济的角度或考虑由建议方法得到的产品性能较差，那些方法没有实现大规模的工业应用。

发明内容

因此，本发明的目的是提供从碎屑弹性体转化为再生弹性体的方法。本发明的另一个目的是提供具有类似原弹性体性质的再生弹性体。

根据本发明的第一方面，提供一种使碎胶弹性转化生产再生弹性体的方法，该方法包括如下的步骤：

a）将碎屑弹性体置于配备有搅拌装置的容器中，碎屑弹性体为粉末形式;

b）搅拌并加热碎屑弹性体，将碎屑弹性体的加热限制到低于弹性体开始降解的温度;

c）将油引入到容器中并一起混合碎屑弹性体和油；及

d）冷却如此形成的再生弹性体，由此再生弹性体具有类似相应的原弹性体的性质。

本发明使用的术语“弹性体”是指具有可形成其中聚合物链结合在一起的网络结构的交联聚合物。该术语作为更广义的术语而不只是橡胶，因为在许多的场合橡胶也可包括如填充剂和硫化剂的其他添加剂。

根据本发明的第二方面，提供一种由本发明第一方面或其任一种优选实施方式中描述的方法得到的再生弹性体。

申请人非常惊奇地发现，通过搅拌和加热碎屑弹性体，然后其与预热的油混合，可以使碎屑弹性体转化为再生弹性体并可避免其降解。同时，申请人发现通过这样的方法，得到的再生弹性体是无粘着性、无塑炼性或没有塑炼性发泡的软质粉末。再生弹性体不沾污接触其的手，而且具有特征光滑触感。进一步，再生弹性体具有类似对应原弹性体的性质。在试验期间，表明再生弹性体可与对应的原弹性体相容，而且具有类似的聚合物含量。因此，在弹性体化合物中，再生弹性体可取代通常使用的部分原弹性体而不影响化合物的特性。

优选实施方式的描述

在根据本发明的第一方面的实施方式中，容器是具有双锅炉型的容器。优选，锅炉包括混合室和加热室。优选搅拌装置包括具有安装

于心轴上的至少一个叶片的转子。碎屑弹性体的搅拌可通过转动转子以产生剪切力而进行。优选，转子的转动速度为 150~1200 rpm，更优选为 160~200 rpm。碎屑弹性体可以在 30 秒~20 分钟，及优选 5 分钟~15 分钟内，更优选为约 10 分钟内转化为再生弹性体。

在本发明第一方面的另一个优选实施方式中，容器优选为混合器，更优选为热动能型混合器。碎屑弹性体可以通过搅拌产生的热动能产生的热进行加热。优选搅拌装置包括具有安装于心轴上的至少一个叶片的转子。碎屑弹性体的搅拌可通过转动转子以产生剪切力而进行。优选，转子的转动速度为 1500~3000 rpm，更优选为 1800~2000 rpm。碎屑弹性体可以在 30 秒~5 分钟，及优选 45 秒~3 分钟内，更优选为约 1 分钟内转化为再生弹性体。

容器

在本发明第一方面的方法中，容器可配有包括加热系统的温度控制装置。温度控制设备进一步包括冷却系统。

另外的步骤

根据本发明的第一方面，所述的方法进一步可在步骤（b）后及步骤（c）之前包括：

b′）停止搅拌

及在将油引入容器中后，在步骤（c）中又开始搅拌。该方法也进一步在步骤（c）后及步骤（d）之前包括：

c′）将再生弹性体从容器中脱出。

温度

在本发明第一方面的方法中，碎屑弹性体优选在 50°C~200°C 的温度下加热，更优选为 140°C~170°C，及甚至更优选在约 160°C 下进行。

粒度

在本发明的第一方面的方法中，粉末的粒度为约 15 目~约 200 目，优选为约 20~约 120 目，更优选为约 80~100 目。粉末也优选由至少 90%粒度为至少 15 目的粒子构成，优选为至少 30 目。粉末进一步有至少 99%的粒度为至少 15 目的粒子构成，优选为至少 30 目。

搅拌

在本发明的第一方面的方法中，优选进行搅拌以避免容器中形成弹性体的停滞粒子。也可以进行搅拌以均一地加热碎屑弹性体，因此防止其降解。可以在步骤（c）及优选也在步骤（d）期间保持搅拌。

油

在本发明的第一方面的方法中，油/碎屑弹性体的重量比为 0.03~0.2，优选为 0.04~0.14，更优选为 0.05~0.09。优选预先加热油，然后混合，优选温度 t_2 比 t_1 高或等于 t_1。温度 t_2 的值为 t_1~t_1+60°C，及优选为 t_1+10~t_1+40°C。所述的油选自合成油、植物油及其混合物。所述的油优选为合成油，更优选为选自芳香油、环烷油、石蜡油及其混合物。但使用石蜡油时，碎屑弹性体优选为乙烯丙烯二烯单体的橡胶（EPDM）。当使用芳香油或环烷油时，碎屑弹性体优选为苯乙烯丁二烯橡胶（SBR）。

冷却

在本发明的第一方面的方法中，在步骤（d）中，再生弹性体保持为连续移动以避免降解。步骤（d）优选使用螺旋型冷却设备进行，所述的设备优选包括温度控制装置。在步骤（d）中，优选碎屑弹性体冷却到低于 120°C 的温度，更优选到 90°C~120°C 的温度，以防止降解。

方法的试验条件

本发明第一方面的方法在空气存在下进行。该方法也可在惰性气

氛下进行，所述的惰性气体优选为氩或氮。优选，气氛为基本上没有氧。优选，减少可能的副反应危险例如氧化。

回收的物质

在本发明第一方面的方法中，在工艺结束时得到的再生弹性体的量值相当于碎屑弹性体和引入容器的油的结合重量的 97.0~99.9%，优选为 98.5~99.5%。

塑炼

在本发明的第一方面的方法中，优选，碎屑弹性体或再生弹性体没有塑炼性。

橡胶

在本发明的第一方面的方法中，优选碎屑弹性体为碎胶。

再生弹性体

在本发明的第二方面，再生弹性体优选为粉末形式，更优选再生弹性体具有发泡粉末外观。优选，再生弹性体是没有塑炼性的弹性体。也优选其不含有水份。再生弹性体具有光滑的触感，再生弹性体优选包括一定量的油，为 3~14 wt%，所述的油包胶进入再生弹性体。更优选，一定量的所述的油为 5~8 wt%。同时，再生弹性体优选不含有水份。再生弹性体显示出通过通常橡胶工业中使用的混合、模塑、挤出及压延方法加工所需要的所有的特性。再生弹性体可有效地用于选自衬垫、软管及屋顶产品的组合物中。同样，再生弹性体可有效地用于软管和汽车轮胎的组合物中。

再生弹性体优选为再生橡胶。再生橡胶聚丙烯聚合物的含量为 10~40 wt%，优选为 25~35 wt%。

再生弹性体的利用

本发明第二方面的再生弹性体用于橡胶工业。优选，再生弹性体在其用于橡胶工业之前，通过混合、模塑、挤出及压延方法进行制备。再生弹性体在其用于橡胶工业之前，可加入通常用于天然橡胶制备中使用的添加剂。再生弹性体也可用于机动车工业产品的组合物中。该组合物优选包括 1~40 wt%，优选 25~35 wt%的所述的再生弹性体。也可以在制造软管、衬垫或密封中使用再生弹性体。所述的软管、衬垫或密封优选包括 1~40 wt%，更优选 25~35 wt%所述的再生弹性体。所述的弹性体优选为橡胶。

试验部分

如下非限制性描述及化合物说明本发明。

一般的步骤

根据两种主要的方案，方案 A 和 B，申请人制备了再生橡胶。根据这两种方案的任一种在处理由碎屑得到的橡胶时，要去除粉末中含有的所有不希望的组分（钢、纤维、一般的粉尘）。在本发明的实施中使用的试验条件与权利要求中给出的定义一致。

方案 A

称量一定量的由碎屑得到的具有给定大小 80、100 或 120 目的颗粒粉末状的橡胶，引入到容积为 8 US 加仑的双锅炉型的容器中。容器配有安装于心轴上的具有三个能够产生剪切力叶片的搅拌装置。转子叶片进行了充分的设计，这样进行搅拌以避免在容器中存在橡胶的停滞粒子。因此，所有的橡胶粉末均一地经受热和机械能组合的处理。转子速度的设定基于引入到容器中的橡胶粉末的量、类型和粒度，并以足够水平以产生剪切力。加热粉末 5 分钟直到其温度达到 140°C~160°C。在过程中严格控制温度是必要的以防止降解形式的任何的对粉末的损害。当所有的粒子达到需要的温度，温度为约 190°C~200°C 的热油（芳香油、环烷油或石蜡油）以油/橡胶重量比为 0.05~0.12 加入。所述的比例取决于粉末的性质和粒度及选择的油的类

0.05~0.12 加入。所述的比例取决于粉末的性质和粒度及选择的油的类型及其温度。在搅拌下使混合物保持约 5 分钟的时间以使反应完成。再生橡胶从容器中脱出并冷却。优选使再生橡胶在冷却时保持连续移动以避免再生橡胶降解。在一些情况下，使用螺旋型冷却设备使再生橡胶冷却。得到的再生橡胶略微有点发泡、无油腻、无塑炼性及无粘着性或无粘合性。其也具有特征的光滑的触感。

方案 B

称量一定量的由碎屑得到的具有给定大小 80、100 或 120 目的颗粒粉末状的碎屑橡胶，引入到容积为 1L 热力学混合器的容器中。混合器配有含有冷却夹套的温度控制系统，及配有安装于心轴上的具有能够产生高剪切力叶片的搅拌装置。由搅拌产生的热力能产生热量，由此由碎屑得到的弹性体被加热。转子叶片进行了充分的设计，这样进行搅拌以避免在容器中存在橡胶的停滞粒子。因此，所有的橡胶粉末均一地经受热和机械能组合的处理。转子速度的设定基于引入到容器中的橡胶粉末的量、类型和粒度，并以足够水平以产生高剪切力。剧烈搅拌粉末 30 秒直到其温度达到 140°C~160°C。在过程中严格控制温度是必要的以防止降解形式的任何的对粉末的损害。当所有的粒子达到需要的温度，温度为约 190°C~200°C 的热油（芳香油、环烷油或石蜡油）以油/碎屑橡胶重量比为 0.05~0.12 加入。所述的比例取决于粉末的性质和粒度及选择的油的类型及其温度。在搅拌下使混合物保持约 30 秒的时间以使反应完成。再生橡胶从容器中脱出并冷却。优选使再生橡胶在冷却时保持连续移动以避免再生橡胶降解。在一些情况下，使用螺旋型冷却设备使再生橡胶冷却。得到的再生橡胶略微有点发泡、无油腻、无塑炼性及无粘着性或无粘合性。其也具有特征的光滑触感。

再生橡胶的化学和物理性质

试验室研究表明形成脱硫的在再生橡胶过程中少量游离硫的存在使用本发明方法的反应过程中有效地发生。

进行试验用于测试由本发明方法得到的橡胶物质的再生能力，所述的物质由如下的制剂组成：

再生橡胶	100 phr
氧化锌	4 phr
硬脂酸	2 phr
Delac®S	1 phr

当没有硫加入化合物中时，使用 TechPro 的 ViscoGraph 在 150°C 下进行流变试验，显示出典型的硫化曲线。这是一些量的游离硫在橡胶粒子的化学处理过程中已经被有效释放的证据。脱硫涉及连接不同分子的 C-S 和 S-S 键的断裂。确信通过加入到橡胶粒子中油的溶胀作用可加速脱硫过程。

另外，也确信在一些位置上发生主链的断裂，因为再生橡胶的原始温度和机械性能比相同类型原橡胶的强度和机械性能差，由拉伸强度、伸长率及剪切性能所证实。

已经进行了其他的试验以确定在本发明第一方面的过程中损失的油的量。当使用方法 A 时，反应物、碎屑橡胶+油的量与最终的产品即再生橡胶进行了比较。在第一试验中，在 5 分钟内将 Goodyear 80 目的碎屑 EPDM 加热直到其温度达到 152°C。然后，在 199°C 下以油/碎屑橡胶重量比为 0.08 加入 Shellflex 油。混合时间为 5 分钟，在过程结束时，得到的再生橡胶 EPDM 显示出可能有 0.6wt%的油损失。

在第二试验报告中，在 5 分钟内将 ROUSE 120 目的碎屑 EPDM 加热直到其温度达到 153°C。然后，在 200°C 下以油/碎屑弹性体重量比为 0.08 加入 Shellflex 油。混合时间为 5 分钟，在过程结束时，得到的再生橡胶 EPDM 显示出可能有 0.9wt%的油损失。

在第三试验中，在 5 分钟内将 SIMCO 100 目的碎屑 EPDM 加热

直到其温度达到 160°C。然后，在 200°C 下以油/碎屑弹性体重量比为 0.08 加入 Shellflex 油。混合时间为 5 分钟，在过程结束时，得到的再生橡胶 EPDM 显示出可能有 1.3wt%的油损失。

含有再生橡胶化合物的物理特征和分析

通过设计基于再生橡胶的化合物，已经评价了加工能力和机械性能。已经设计了含有各种比例的再生橡胶和原橡胶的基础化合物，列于表 1 中。根据方案 A 使用 80 目的碎屑 SBR 和 Shellflex 油作为原料得到了再生 SBR。

表 1 含有原橡胶 SBR 和再生 SBR 的化合物 1~4 的组成

组分	化合物 1 的组成 (%)	化合物 2 的组成 (%)	化合物 3 的组成 (%)	化合物 4 的组成 (%)
再生橡胶 SBR	25	50	75	100
SBR 1502	75	50	25	0
炭黑	20	20	20	20
N330	4	4	4	4
氧化锌	2	2	2	2
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5
Delac NS	1.5	1.5	1.5	1.5
硫				

在 5L 的 Banbury 混合器中进行化合物 1~4 的混合操作。按上述列出的顺序以一步（段）方式加入所有的成分。

使用拉伸测试仪评价固化的化合物的机械性能。从压缩的模塑片冲切出哑铃状的样品。压塑压机的固化条件是在 180°C 下 10 分钟。测量了拉伸性能和剪切性能，并与基于原 SBR 橡胶的化合物的拉伸和剪切性能进行比较。对于含有 25、50、75 和 100 phr 再生橡胶化合物的结果列于表 2。

表 2 化合物 1~4 的机械性能

化合物	再生橡胶的浓度（phr）	抗拉伸性 psi	伸长率%	抗撕裂性 Lb-ft	肖氏硬度 A
化合物 4	100	711	78	79	75
化合物 3	75	1204	236	167	71
化合物 2	50	1678	456	239	62
化合物 1	25	1858	563	275	56

已经进行了进一步的关于以下列出的参数对再生橡胶基化合物机械性能影响的评价。

结果列于表 3.1~3.3 中。

3.1 转化时间对机械性能的影响

化合物	时间（min）	拉伸（psi）	伸长率%	MOD 100%（psi）	MOD 200%	MOD 300%	撕裂冲切
2	4	1029.8	338.1	309.7	652.7	963.3	189.8
3	6	1026.1	395.4	325.8	593.1	853	207.2
2	10	1678.5	456.6	359.4	723.2	1124.1	239
4	14	817.3	371.6	301.2	534.9	721.8	188.6

3.2 回收橡胶的百分数对机械性能的影响

化合物	回收率%	邵尔硬度	拉伸（psi）	伸长率%	MOD 100%（psi）	MOD 200%	MOD 300%	撕裂冲切
1	25	55	1858.6	563.8	229.4	450.7	779	275.4
2	50	62	1578.5	456.6	359.4	723.2	1124.1	239
3	75	71	1204	236	600	1071		167.1
4	100	75	711.6	78.4				79

3.3 转化温度对机械性能的影响

化合物	温度 ℃	拉伸（psi）	伸长率%	MOD 100%（psi）	MOD 200%	MOD 300%	撕裂冲切
1	160	1378	275	355.9	966.1		199.9
2	170	1307.7	355.2	355.2	272.7	1131.7	198.6
3	180	1055.1	355.8	271	597.5	938	162.3
4	200	1678.5	456.6	359.4	723.2	1124.1	239

化合物 5 和 6 都是含有原 SBR 和再生 SBR 的化合物。化合物 5 含有 25wt%的再生 SBR 及化合物 6 含有 30wt%的再生 SBR。根据方案 A 使用 80 目的碎屑 SBR 和 Shellflex 为原料已经得到了再生 SBR。表 4~6 列出了在数次试验中使用这些化合物得到的结果。

表 4 化合物 5 和 6 的流变 191 试验

性能	化合物 5	化合物 6
Min	5.1	5.3
T 上升	1.20	1.20
T25	1.48	1.43
S25	8.4	7.4
T90	2.33	3.38
S90	17.7	12.9
最大	19.1	13.8
速度	10.93	2.86
AMT	14.0	8.5

表 5 化合物 5 和 6 的焦烧（Scortch） 121 试验

性能	化合物 5	化合物 6
起始	33.6	35.8
MIN	18.9	19.6
T3	>20	>20

表 6 化合物 5 和 6 的物理性能

性能	化合物 5	化合物 6
断裂拉伸（psi）	1081	886
模量 100%	302	207
200%	547	378
300%	789	562
伸长率%	480.1	563
硬度	65	62
比重	1.35	1.33

根据如下的表，化合物 5 和 6 可接受用于软管制造中。当将化合物 5 和 6 施加到管芯上时没有遇到困难。软管和覆盖表面显示出光滑和非颗粒状。在磨和压延机上成功地实现了化合物 5 和 6 的加工。化

合物没有粘性，而且它们没有降解为碎裂胶粉。这些化合物的表面光滑，而且没有显示出表面缺陷的证据。表面类似于标准的产品。

化合物 7、8 和 9 是含有原 EPDM 和再生 EPDM 的化合物。化合物 7 含有 20wt%的再生 EPDM，化合物 8 含有 30wt%的再生 EPDM，及化合物 9 含有 40wt%的再生 EPDM。根据方案 A 使用 80 目的碎屑 EPDM 和 Sunpar 2280 油为原料已经得到了再生 EPDM。表 7~9 列出了在数次试验中使用这些化合物得到的结果。

表 7 化合物 7、8 和 9 的流变 191 试验

性能	化合物 7	化合物 8	化合物 9
Min	4.8	4.8	5.2
T 上升	0.99	0.98	0.97
T25	1.30	1.27	1.23
S25	9.2	9.1	9.2
T90	2.00	1.91	1.85
S90	21.4	20.8	20.4
最大	23.2	22.5	22.1
速度	17.31	18.22	18.05
AMT	18.4	17.7	16.9

表 8 化合物 7~9 的焦烧 121 试验

性能	化合物 7	化合物 8	化合物 9
起始	24.9	24.8	28.3
MIN	19.2	19.1	20
T3	>20	>20	>20

表 9 化合物 7~9 的物理性能

性能	化合物 7	化合物 8	化合物 9
断裂拉伸（psi）	1109	1074	1035
模量 100%	348	350	350
200%	625	630	620
300%	832	838	831
伸长率%	539	518	493
硬度	75	75	77
比重	1.23	1.23	1.22

根据如下的表，化合物 7~9 可接受用于软管制造中。当将这些化合物施加到管芯上时没有遇到困难。软管和覆盖表面显示出光滑和非颗粒状。在压延机上成功地实现了化合物 8 的加工，显示出在辊上良好的粘着性，光滑的表面及其可接受防粘粉剂。化合物没有粘性。这些化合物的表面光滑，而且没有显示出表面缺陷的证据。

已经进行了这样的试验以证实是否有必要将硫和促进剂加入含有原 EPDM 和再生 EPDM 的 EPDM 化合物中。根据方案 A 使用 80 目的碎屑 EPDM 及 Sunpar 2280 油作为原料已经得到再生 EPDM。化合物 10~21 是含有 2.4~6.7wt%再生 EPDM 橡胶及聚合物（EPDM）含量为 10~30wt%的 EPDM 化合物。化合物 10、11、16 和 17 含有约 2.4%的再生 EPDM 橡胶及聚合物含量约为 10wt%。化合物 12、13、14、18、19 和 20 含有约 4.8%的再生 EPDM 橡胶及聚合物含量约为 20wt%。化合物 15 和 21 含有约 6.7%的再生 EPDM 橡胶及聚合物含量约为 30wt%。化合物 10~15 使用 100 目的再生 EPDM 制备，及化合物 16~21 使用 120 目的再生 EPDM 制造。这些实验的结果列于表 10~15 中。Cont 代表仅含有原 EPDM 及聚合物含量为约 23wt%的化合物。

原 EPDM 橡胶化合物结合到 20cm×50cm 双辊试验室磨上，再生橡胶混合进入其中。总的研磨时间为约 10 分钟。原材料通过磨 10 次，在每两个单程后间隙变窄，然后结合并加入再生材料。当再生材料被分散时，另外的硫或硫化剂在此时加入。当所有的被分散时，然后橡胶被混炼胶卷并通过磨 10 次压片，在最后单程中大约为 100 thou 的厚度。

在 150°C 下 ODR 上得到流变变化曲线，试验片固化到（t_{80}+在 150°C 下 5 分钟）。24 小时后，冲切样品，并使用 Instron 拉伸测试仪试验。

表 10 含有 100 目再生 EPDM 的化合物组成

	Cont	10	11	12	13	14	15
原 EPDM	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
再生 EPDM	-	12.0	12.0	24.0	24.0	24.0	36.0
MBTS	-	-	-	-	-	0.23	0.23
TMTD	-	-	-	-	-	0.35	0.35
硫	-	-	0.3	-	0.3	0.23	0.23

表 11 化合物 10~15 在 150°C 下的流变数据

	Cont	10	11	12	13	14	15
最小扭矩	4.0	4.1	4.1	5.1	4.7	5.8	5.3
最大扭矩	40.3	38.7	43.6	40.3	44.9	47.5	46.9
到 2 pt 上升的时间，分钟	5.0	4.3	3.8	4.0	3.8	3.8	3.8
到 90%固化的时间，分钟	19.0	19.5	24.6	20.3	21.5	22.0	23.0

表 12 化合物 10~15 在 150°C 下的硫化性能

	Cont	10	11	12	13	14	15
肖氏 A 硬度	64	66	70	67	70	70	73
模量 psi 100%	285	330	360	350	350	380	395
200%	525	640	710	660	675	710	710
300%	675	905	940	855	880	900	905
拉伸强度 psi	990	1070	1165	1060	1110	1110	1110
断裂伸长率，%	585	525	470	495	460	450	445
撕裂强度，冲切，pli	227	252	195	230	197	221	215
固化时间，分钟	24	24.5	29.0	25.3	26.5	27.0	28.0

表 13 含有 120 目再生 EPDM 化合物 16~21 的组成

	Cont	16	17	18	19	20	21
原 EPDM	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
再生	-	12.0	12.0	24.0	24.0	24.0	36.0
MBTS	-	-	-	-	-	0.23	0.23
TMTD	-	-	-	-	-	0.35	0.35
硫	-	-	0.3	-	0.3	0.23	0.23

表 14 化合物 16~21 在 150°C 下的流变数据

	Cont	16	17	18	19	20	21
最小扭矩	4.0	4.8	5.0	5.0	6.0	5.5	6.0
最大扭矩	40.3	39.9	44.3	40.0	44.8	43.1	42.6
到 2 pt 上生的时间	5.0	4.8	4.3	4.5	4.0	4.0	4.0
到 90%固化的时间	19.0	19.0	21.5	20.5	18.5	16.8	15.8

表 15 化合物 16~21 在 150°C 下固化的硫化性能

	Cont	16	17	18	19	20	21
固化时间，分钟	24	24.0	26.5	25.5	23.5	21.8	20.8
硬度，肖氏 A	64	68	71	67	70	68	70
模量，psi，100%	285	310	352	325	335	355	340
200%	525	630	665	595	630	665	635
300%	675	825	855	775	820	855	825
拉伸强度	990	1090	1130	1015	1100	1090	1045
伸长率	585	550	495	565	495	500	485
撕裂强度，冲切 pli	227	241	195	229	195	225	227

从表 10~12，可见当聚合物含量为约 10wt%（化合物 10）时，粘度几乎没有变化，最大扭矩略有下降，固化速度变慢。但是，焦烧安全性降低。当加入另外的硫时，最大扭矩增加，固化速度和焦烧安全性降低（化合物 11）。

在加入再生橡胶本身的情况，化合物 10，硬度略微增加，模量、

拉伸强度及耐剪切性增加，而伸长率降低但仍可以接受。一经加入硫，在化合物 11 中，硬度和模量进一步增加，拉伸几乎没有变化，伸长率进一步降低，其于是变得比希望的值小，撕裂增加。

聚合物的含量增加到 20wt%（化合物 12），粘度和最大扭矩增加，焦烧安全性和固化速度变慢（化合物 12 与 10 比较）。性能值的差异很小除了硬度。但是，伸长率比希望值略低，但撕裂强度保持良好。另外的硫产生了微小的变化除了伸长率和撕裂强度（化合物 13 与 12 的比较）。另外的硫和加速剂产生了微小的变化（实施例 14 与 13 比较）除了撕裂再一次变得更高。化合物 14 也具有最大的粘度和流变扭矩。含量增加到 30wt%（化合物 15）几乎没有变化除了伸长率减少和硬度增加。伸长率正好低于希望的水平。

在表 13~15 中，不仅流变而且物理性能的变化趋势或多或少地与表 10~12 中的结果相同，尽管焦烧时间没有增加的那么多，固化时间有一些变快。性能的值非常类似。模量略微变低，伸长率更大。

考虑表 10~15 的结果，其似乎显示出没有过多的必要将硫及加速剂加入到含有原 EPDM 及再生 EPDM 的化合物中。当加入这些化合物时，焦烧安全性和伸长率减少。而且，在除了再生材料之外不加入任何的情况下，性能值似乎足够。不加任何东西和另外的硫化剂的差异并不总是那么大。在再生 120 目材料存在的情况下，性能似乎略比 100 目的材料更好，即，伸长率和撕裂性更好。再生的 EPDM很好地混合到原 EPDM 中并很好地压片。一经固化，再生 EPDM 的表面发光而且与原材料没有区别。

化合物 22 和 23 是含有原 SBR 和再生 SBR 的 SBR 橡胶。化合物 A，作为参考，含有 173.89 phr 的原 SBR。化合物 22 含有 173.89 phr 的原 SBR、45 phr 的再生 SBR 及 10 phr 的炭黑。化合物 23 含有 173.89 phr 的原 SBR、45 phr 的再生 SBR 及 20 phr 的炭黑。再生的 SBR 通过

使用方案 A 的方法得到。再生的 SBR 通过使用 80 目的碎屑 SBR 和环烷油得到。在这些化合物上进行的试验列于表 16 中。

表 16 化合物 22 和 23 的试验

性能	单位	化合物 A	化合物 22	化合物 23
固化性能				
最大扭矩	lb-in	67-87	50.00	59.52
最小扭矩	lb-in	10-18	14.99	19.03
T_s（2）	分钟	0.90-1.18	1.01	0.88
T_c（80）	分钟	1.80-2.50	1.83	1.60
粘度				
MLI+4（100°C）	门尼	58-78	75.91	104.41
物理性能				
拉伸	PSI	2700 分钟	2246	2026
断裂伸长率	%	308-438	345	298
300%应变时的应力	PSI	2270-2950	2033	1996
硬度	肖氏	79-87	82	84
抗撕裂冲切	Lbs/in	200 分钟	290	289
耐磨性	mm^3	101(典型)	87	103
德马蒂亚挠曲寿命	千赫	11(典型)	13	11

化合物 22 的固化性能非常类似于化合物 A，化合物 22 甚至似乎固化地略快但具有相同的胶烧安全性。在较低的温度下固化差异变大。在 166°C 下化合物 22 的 T_c（80）为 5.41 分钟，而化合物 A 的为约 7.5 分钟。化合物 22 的粘度非常令人感兴趣，在挤出机中应能很好地加工。物理性质显示出化合物 22 的性能应与原 SBR 一样好，由于其具有类似 SBR 的性能。在试验期间，显示出再生弹性体与对应的原弹性体相容，而且具有类似的聚合物值。因此，在弹性体化合物中，再生弹性体应取代部分通常使用的弹性体，而不影响化合物的性质。最后，其证明了本发明第一方面方法的效率。