



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 28 974 T2** 2006.11.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 931 809 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 28 974.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 101 304.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.07.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.11.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08J 11/10** (2006.01)  
**C08L 17/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**2934598**            **26.01.1998**    **JP**

**3060598**            **27.01.1998**    **JP**

**5617098**            **19.02.1998**    **JP**

(73) Patentinhaber:

**Toyoda Gosei Co., Ltd., Aichi, JP; Toyota Jidosha K.K., Toyota, Aichi, JP**

(74) Vertreter:

**KRAMER - BARSKE - SCHMIDTCHEN, 81245 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**Matsushita, Mitsumasa, Aichi-gun, Aichi-ken, 480-1192, JP; Mouri, Makoto, Aichi-gun, Aichi-ken, 480-1192, JP; Okamoto, Hirotaka, Aichi-gun, Aichi-ken, 480-1192, JP; Sato, Norio, Aichi-gun, Aichi-ken, 480-1192, JP; Suzuki, Yasuyuki, Toyota-shi, Aichi-ken, 471-8571, JP; Owaki, Masao, Toyota-shi, Aichi-ken, 471-8571, JP; Suzuki, Noriyuki, Toyota-shi, Aichi-ken, 471-8571, JP; Nakashima, Katsumi, Ichinomiya-shi, Aichi-ken, JP; Honda, Hidenobu, Ichinomiya-shi, Aichi-ken, JP; Yoshida, Toru, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP; Takeuchi, Katsumasa, Ichinomiya-shi, Aichi-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Kautschukzusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kautschukzusammensetzung, bei der ein wiederaufbereiteter Kautschuk eingesetzt wird, der durch die Wiederaufbereitung eines vulkanisierten Kautschuks, wie z.B. von Altreifen, erhalten wird, und auch ein Verfahren zu deren Herstellung.

**[0002]** Als Reaktion auf ein zunehmendes Bewusstsein für den Umweltschutz ergaben sich wesentliche Anforderungen im Hinblick auf ein Recycling von Industrieabfällen. Unter diesen Umständen ist eine rasche Verbesserung der Recyclingeffizienz eines Kautschukprodukts, wie z.B. von Altreifen, erforderlich.

**[0003]** Herkömmlich wurde ein Kautschukprodukt, wie z.B. Altreifen, im Allgemeinen als Brennstoff für einen Zementkalzinierofen oder als wiederaufbereiteter Kautschuk wiederverwendet, während die Wiederverwendung als wiederaufbereiteter Kautschuk, der wieder als Kautschukprodukt rezykliert wird, am meisten bevorzugt ist.

**[0004]** Einige herkömmliche Verfahren zur Wiederaufbereitung eines vulkanisierten Kautschuks sind nachstehend als Beispiele angegeben.

(1) Ein Wiederaufbereitungsmittel wird einem grob pulverisierten vulkanisierten Kautschuk zugesetzt und das Gemisch wird in einem Autoklaven (z.B. bei Bedingungen von 200°C und 14,5 kg/cm<sup>2</sup> für 5 Stunden) erhitzt und dann unter Verwendung einer Fertigbearbeitungswalze raffiniert, wodurch ein wiederaufbereiteter Kautschuk erhalten wird. Dieses Verfahren wird als PAN-Verfahren bezeichnet.

**[0005]** Ein wiederaufbereiteter Kautschuk, der mit dem vorstehend beschriebenen PAN-Verfahren erhalten worden ist, oder ein revulkanisierter Kautschuk, der daraus durch eine Revulkanisierung des wiederaufbereiteten Kautschuks erhalten worden ist, zeigt jedoch eine niedrige Festigkeit, wenn er allein verwendet wird, und folglich handelt es sich dabei um einen Kautschuk, dessen Anwendungsbereich extrem eingeschränkt ist. Als Ergebnis ist es schwierig, einen solchen wiederaufbereiteten Kautschuk allein zur Bildung eines in der Praxis geeigneten Kautschukprodukts (einschließlich eines revulkanisierten Kautschuks und dergleichen) zu verwenden.

**[0006]** Demgemäß wurde versucht, den vorstehend diskutierten wiederaufbereiteten Kautschuk als Additiv einem frischen Kautschuk zuzusetzen, um einen Kautschukformgegenstand zu erhalten, bei dem der Verbrauch des frischen Kautschuks vermindert ist.

(2) Es ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein vulkanisierter Kautschuk zu Teilchen pulverisiert wird, deren Teilchengröße mehrere hundert µm beträgt, und dann einem unvulkanisierten frischen Kautschuk zugesetzt wird. Auch in diesem Fall kann ein Kautschukformgegenstand erhalten werden, bei dem der Verbrauch des frischen Kautschuks vermindert ist.

**[0007]** Wenn jedoch ein wiederaufbereiteter Kautschuk einem frischen Kautschuk zugesetzt wird, werden die Brucheigenschaften, die Abriebbeständigkeit, die Härtungseigenschaften und dergleichen nachteilig beeinflusst, und ferner ist es selbst dann, wenn anschließend ein Vulkanisierungsmittel zur Durchführung einer Revulkanisierung zugesetzt wird, schwierig, ein in der Praxis geeignetes Kautschukprodukt zu erzeugen.

**[0008]** Ferner unterliegt ein Kautschukgemisch, das durch Mischen eines pulverisierten vulkanisierten Kautschuks mit frischem Kautschuk erhalten wird, leicht einem Abbau, der ursprünglich an der Grenzfläche zwischen einem Molekül des vulkanisierten Kautschuks und einem Molekül des frischen Kautschuks aufgrund einer unzureichenden Bindung an dieser Grenzfläche stattfindet.

**[0009]** Demgemäß ist es schwierig, durch diese Verfahren zur Wiederverwendung einen hervorragenden wiederaufbereiteten Kautschuk mit einer zufrieden stellenden Qualität zu erhalten.

(3) Ein Verfahren zur Wiederverwendung eines vulkanisierten Kautschuks (z.B. eines Altreifens), der Fasern aus thermoplastischem Harz enthält, wie z.B. ein Kautschukabfall, ist in der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 56-76439 beschrieben. Dieses Verfahren nutzt ein einfaches Wiederaufbereitungsverfahren. Ein vulkanisiertes Kautschukpulver aus z.B. einem Kautschukabfall wird zu einem weichgemachten Material devulkanisiert, zusammen mit Schwefel geknetet und dann mit einem thermoplastischen Harz mit einer kautschukartigen Elastizität unter Erhitzen bei einer Temperatur nicht unter einer Vulkanisierungstemperatur erneut geknetet, wodurch ein Material zum Spritzgießen erhalten wird.

**[0010]** Das Verfahren, das in der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 56-76439 beschrieben ist, weist zusätzlich zu den Problemen, die bei dem vorstehend diskutierten PAN-Verfahren auftreten, die folgenden Pro-

bleme auf.

[1] Die Erzeugungsschritte sind kompliziert, zeit- und arbeitsaufwändig und teuer.

[2] Zur Revulkanisierung sollte Schwefel zugesetzt werden, um die Hafteigenschaften und die physikalischen Eigenschaften zu verbessern.

[3] Da ein devulkanisierter Kautschuk, der mit einem Vulkanisierungsmittel und einem thermoplastischen Harz ergänzt ist, unter Erhitzen bei einer Temperatur nicht unter der Vulkanisierungstemperatur erneut geknetet wird, wird der devulkanisierte Kautschuk in der gesamten thermoplastischen Harzphase dispergiert, während er revulkanisiert wird. In einem solchen Verfahren kann eine Mikrodispersion nur schwer erreicht werden und eine Zusammensetzung als Legierung einer Kautschukphase und einer thermoplastischen Harzphase kann nicht erhalten werden.

[4] Obwohl ein Material zum Spritzgießen aus einem vulkanisierten Kautschuk, wie z.B. einem Kautschukabfall, und einem thermoplastischen Harz mit einer kautschukartigen Elastizität erhalten werden kann, wird das resultierende Material zu einem kautschukartigen Elastomer, dessen Anwendungsbereich beschränkt ist und dessen technologischer Nutzen ebenfalls schlecht ist.

(4) Wenn ein vulkanisierter Kautschuk, wie z.B. ein Kautschukabfall, der Fasern aus einem thermoplastischen Harz enthält, in einem PAN-Verfahren wiederaufbereitet wird, ermöglicht es die Standardverarbeitungstemperatur des PAN-Verfahrens, die nicht höher als der Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes ist, dass die Form der Fasern so beibehalten wird, wie sie in dem wiederaufbereiteten Kautschuk vorlag, und auch, dass eine Lochscheibe leicht verstopft wird. Darüber hinaus gelangen die Fasern miteinander in Eingriff, wobei eine Aggregation gebildet wird, wenn die Fertigbearbeitungswalze in dem vorstehend beschriebenen Zustand eingesetzt wird, was zu einem Aggregationsteil führt, in dem die Fasern schlecht dispergiert sind, was die Oberflächenqualität und die physikalischen Eigenschaften eines Formgegenstands beeinflussen kann, bei dem es sich um ein revulkanisiertes Material handelt.

**[0011]** Selbst wenn ein vulkanisierter Kautschuk, wie z.B. ein Kautschukabfall, der noch Fasern aus einem thermoplastischen Harz enthält, bei einer Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes behandelt wird, aggregiert das geschmolzene thermoplastische Harz unter Bildung raumerfüllender Teilchen von mehreren hundert µm oder größer, da es keiner Scherbeanspruchung unterworfen worden ist. Als Ergebnis führt ein Teil, der diese raumerfüllenden Teilchen enthält, zu einer Verschlechterung der Oberflächenqualität und der physikalischen Eigenschaften eines Formgegenstands, bei dem es sich um ein revulkanisiertes Material handelt.

(5) Die japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 5-329842 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Kautschukprodukts, bei dem die Form der Fasern, die in dem Kautschuk enthalten waren, als solche beibehalten wurde.

**[0012]** Das Verfahren gemäß der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 5-329842 weist ein Problem auf, das demjenigen ähnlich ist, das in dem PAN-Verfahren auftritt. Demgemäß kann ein erhaltenes revulkanisiertes Material eines Kautschuks nur in einem Gegenstand verwendet werden, dessen Oberflächenqualität nicht berücksichtigt wird, wie z.B. solchen Gegenständen, die bei Konstruktions- und Bauarbeiten verwendet werden.

**[0013]** Die vorstehend beschriebenen herkömmlichen Verfahren, wie z.B. das Kautschukpulververfahren und das PAN-Verfahren können auch auf die Wiederverwendung eines vulkanisierten Kautschuks, wie z.B. einen Fasern-enthaltenden Kautschukabfall, angewandt werden, wenn die Fasern im Vorhinein entfernt worden sind. Zu diesem Zweck sollte jedoch nach einer Pulverisierung z.B. mittels Gefriermahlen eine Trennung durch ein Mittel wie z.B. Blassieben folgen, was zu hohen Kosten führt.

**[0014]** EP 0 887 372 A1 und JP-A-09/227724 beschreiben einen devulkanisierten Kautschuk, der einen Kautschuk, dessen Schwefelnetzungen getrennt worden sind, und Russteilchen mit einem Durchmesser von 100 nm oder weniger umfasst. Gemäß eines Verfahrens zur Herstellung von Kautschukformprodukten aus wiederaufbereitetem Kautschuk, das in diesen Dokumenten beschrieben ist, werden die Kautschukformprodukte durch Mischen des devulkanisierten Kautschuks und von frischem unvulkanisierten Kautschuk miteinander erhalten, wobei der vulkanisierte Kautschuk durch Erhitzen in einem Temperaturbereich von 180°C bis 350°C und Ausüben eines Scherdrucks im Bereich von 10 bis 150 kg/cm<sup>2</sup> auf den pulverisierten vulkanisierten Kautschuk devulkanisiert wird.

**[0015]** EP 0 744 436 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines unvulkanisierten, wiederaufbereiteten Kautschuks, bei dem vulkanisierter Abfallkautschuk mit unvulkanisiertem neuen Kautschuk und einem Devulkanisierungsmittel gemischt wird und das resultierende Gemisch in einem Temperaturbereich von 50°C bis 400°C und einer Scherkraft im Bereich von 1 bis 150 kg/cm<sup>2</sup> geknetet wird. Der gemäß diesem Dokument er-

haltene devulkanisierte Kautschuk umfasst devulkanisierten Kautschuk, der mit unvulkanisiertem frischen Kautschuk gemischt ist.

**[0016]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Kautschukzusammensetzung, die einen wiederaufbereiteten Kautschuk enthält und die ein Kautschukmaterial und ein thermoplastisches Material mit hervorragenden Kautschukeigenschaften durch einen einfachen und wirtschaftlichen Schritt bereitstellen und das Recycling eines gebrauchten Kautschukprodukts fördern kann, sowie eines Verfahrens zur Herstellung der Kautschukzusammensetzung.

**[0017]** Die vorstehend beschriebene Aufgabe wird durch die Kautschukzusammensetzung gemäß Anspruch 1 und die Verfahren gemäß den Ansprüchen 10 und 12 gelöst. Weiterentwicklungen der vorliegenden Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

**[0018]** Die vorliegende Erfindung wird nachstehend detaillierter beschrieben.

**[0019]** Eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung enthält einen wiederaufbereiteten Kautschuk. Dieser wiederaufbereitete Kautschuk enthält 40 Gew.-% oder mehr eines Toluolunlöslichen Gelkomponentenrückstands von dem vulkanisierten Kautschuk.

**[0020]** Die Netzwerkkettendichte des Kautschuks in der Gelkomponente auf der Basis der Netzwerkkettendichte des Kautschuks des vulkanisierten Kautschuks beträgt  $1/20$  bis  $1/4$ . Die Gelkomponentenmenge und die Netzwerkkettendichte der Kautschuks in der Gelkomponente zeigen, dass das Kautschukmolekül eine Vernetzungsstruktur beibehält.

**[0021]** Ein solcher wiederaufbereiteter Kautschuk weist eine Fluidität und eine Verträglichkeit mit einem thermoplastischen Harz oder mit einem frischen Kautschuk und einem thermoplastischen Harz auf und kann in dem thermoplastischen Harz oder dem frischen Kautschuk und dem thermoplastischen Harz fein dispergiert werden. Demgemäß bindet der vorstehend beschriebene wiederaufbereitete Kautschuk leicht mit dem thermoplastischen Harz oder dem frischen Kautschuk und dem thermoplastischen Harz, was zu einer verbesserten oder stärkeren Kautschukeigenschaft einer Kautschukzusammensetzung führt, die das Gemisch der beiden enthält.

**[0022]** Der Ausdruck „stärkere Kautschukeigenschaft“ bedeutet, dass dann, wenn ein vorstehend beschriebener wiederaufbereiteter Kautschuk zur Bildung eines Formgegenstands aus revulkanisiertem Kautschuk revulkanisiert wird, die Eigenschaften des Formgegenstands aus revulkanisiertem Kautschuk, wie z.B. die Zugfestigkeit, die Reißdehnung und die Elastizität, äquivalent zu den entsprechenden Eigenschaften eines Gegenstands sind, der aus einem frischen Kautschuk und einem wiederaufbereiteten Kautschuk, der mit einem herkömmlichen Verfahren erhalten worden ist, und/oder einem thermoplastischen Harz hergestellt worden ist, oder besser als diese sind.

**[0023]** Darüber hinaus kann, da in einer erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung eine bestimmte Menge eines wiederaufbereiteten Kautschuks einem thermoplastischen Harz oder einem frischen Harz und einem thermoplastischen Harz zugesetzt wird, die entsprechende Verwendungsmenge des frischen Kautschuks und des thermoplastischen Harzes eingespart werden. Als Folge davon kann das Recycling eines gebrauchten Kautschukprodukts gefördert werden.

**[0024]** Wie es vorstehend beschrieben worden ist, kann die vorliegende Erfindung eine Kautschukzusammensetzung bereitstellen, die einen wiederaufbereiteten Kautschuk enthält, der einen Kautschukformgegenstand mit hervorragenden Kautschukeigenschaften bereitstellen und das Recycling eines gebrauchten Kautschukprodukts fördern kann.

**[0025]** Gemäß den Verfahren der vorliegenden Erfindung kann eine Kautschukzusammensetzung mit den vorstehend diskutierten hervorragenden Eigenschaften erhalten werden.

**[0026]** Gemäß eines weiteren erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein vulkanisierter Kautschuk unter Bildung eines wiederaufbereiteten Kautschuks devulkanisiert, der zusammen mit einem thermoplastischen Harz eine Kautschukzusammensetzung aus dem Kautschuk und dem thermoplastischen Harz bildet.

**[0027]** [Fig. 1](#) ist eine mikroskopische Photographie ( $\times 53000$ ), die eine Kautschukverbundstruktur von Beispiel 1 der Ausführungsform 1 zeigt.

[0028] [Fig. 2](#) ist eine schematische Ansicht eines Kautschukverbunds von Beispiel 1 der Ausführungsform 1.

[0029] [Fig. 3](#) ist eine mikroskopische Photographie ( $\times 13000$ ), die den Dispersionszustand des Harzes in einer Struktur eines wiederaufbereiteten Kautschuks von Beispiel 1 der Ausführungsform 2 angibt.

(1) Zusatz eines wiederaufbereiteten Kautschuks zu einem thermoplastischen Harz oder einem unvulkanisierten frischen Kautschuk und einem thermoplastischen Harz

[0030] Eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung ist eine Kautschukzusammensetzung, bei der es sich um ein Gemisch handelt, das einen wiederaufbereiteten Kautschuk, der als Ergebnis eines Wiederaufbereitungsverfahrens durch Anwenden von Wärme und einer Scherbeanspruchung auf einen vulkanisierten Kautschuk erhalten wird, und ein thermoplastisches Harz oder einen unvulkanisierten frischen Kautschuk und ein thermoplastisches Harz umfasst, wobei der wiederaufbereitete Kautschuk 40 Gew.-% oder mehr eines Toluolunlöslichen Gelkomponentenrückstands enthält und die Netzwerkkettendichte des Kautschuks in der Gelkomponente auf der Basis der Netzwerkkettendichte des Kautschuks des vulkanisierten Kautschuks  $1/20$  bis  $1/4$  beträgt.

[0031] In diesem wiederaufbereiteten Kautschuk verbleiben 40 Gew.-% oder mehr einer Toluolunlöslichen Gelkomponente in dem vulkanisierten Kautschuk.

[0032] Die Netzwerkkettendichte des Kautschuks in der Gelkomponente beträgt  $1/20$  bis  $1/4$ , und zwar auf der Basis des Kautschuks des vulkanisierten Kautschuks. Dies bedeutet, dass das Kautschukmolekül darin eine Vernetzungsstruktur beibehält.

[0033] Ein solcher wiederaufbereiteter Kautschuk weist eine Fluidität auf und ist mit einem frischen Kautschuk sehr gut verträglich und kann in dem frischen Kautschuk fein dispergiert werden. Als Folge davon verbindet sich dieser wiederaufbereitete Kautschuk leicht mit dem frischen Kautschuk, was zu einer stärkeren Kautschukeigenschaft einer Kautschukzusammensetzung führt, die ein Gemisch der beiden enthält.

[0034] Der Ausdruck „stärkere Kautschukeigenschaft“ bedeutet, dass dann, wenn ein vorstehend beschriebener wiederaufbereiteter Kautschuk zur Bildung eines Formgegenstands aus revulkanisiertem Kautschuk revulkanisiert wird, die Eigenschaften des Formgegenstands aus revulkanisiertem Kautschuk, wie z.B. die Zugfestigkeit, die Reißdehnung und die Elastizität, äquivalent zu den entsprechenden Eigenschaften eines vulkanisierten Kautschukgegenstands sind, der aus einem frischen Kautschuk hergestellt worden ist, oder besser sind als die entsprechenden Eigenschaften eines wiederaufbereiteten Kautschuks, der mit einem herkömmlichen Verfahren erhalten worden ist.

[0035] Da darüber hinaus in einer erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung eine bestimmte Menge eines wiederaufbereiteten Kautschuks einem thermoplastischen Harz oder einem frischen Kautschuk und einem thermoplastischen Harz zugesetzt wird, kann die entsprechende Menge des frischen Kautschuks eingespart werden. Als Ergebnis kann das Recycling eines gebrauchten Kautschukprodukts gefördert werden.

[0036] Ein erfindungsgemäßes Verfahren ist ein Verfahren, bei dem Wärme und eine Scherbeanspruchung in einer Kombination angewandt werden, um einen vulkanisierten Kautschuk wiederaufzubereiten, um eine Kautschukzusammensetzung mit hoher Qualität zu erhalten, die nicht erhalten werden kann, wenn das Wiederaufbereiten entweder nur mit Wärme oder nur mit der Scherbeanspruchung durchgeführt wird.

[0037] Wenn ein Reifen (ein Gemisch aus Naturkautschuk und einem Kautschuk auf Butadienbasis) mit einem herkömmlichen Verfahren, wie z.B. einem Wiederaufbereiten nur durch Erhitzen (PAN-Verfahren), wiederaufbereitet wird, findet z.B. ein Spalten von Vernetzungspunkten von Schwefel und einer Hauptkette des Naturkautschuks statt, was zu einem Erweichen führt, das von einer gleichzeitigen Härtung aufgrund einer Oxidation des Kautschuks auf Butadienbasis begleitet ist.

[0038] Bei dem PAN-Verfahren kann diese Zersetzung des Naturkautschuks und des Kautschuks auf Butadienbasis durch Einstellen der Behandlungsbedingungen gesteuert werden, wobei in diesem Fall jedoch der Wiederaufbereitungsgrad des vulkanisierten Kautschuks gegebenenfalls vermindert und dessen Verträglichkeit mit dem frischen Kautschuk gegebenenfalls weiter verschlechtert wird. Demgemäß kann ein wiederaufbereiteter Kautschuk, der mit einem solchen herkömmlichen Verfahren erhalten worden ist, nur für beschränkte Anwendungen eingesetzt werden.

**[0039]** Andererseits wird in der vorliegenden Erfindung die gleichzeitige Verwendung von Wärme und einer Scherbeanspruchung eingesetzt, um einen vulkanisierten Kautschuk wiederaufzubereiten. Es wurde gefunden, dass die vorliegende Erfindung das Spalten der Vernetzungspunkte aufgrund des Effekts der Scherbeanspruchung fördert und die Zersetzung des Kautschuks unterdrückt.

**[0040]** Bei einem Reifen, dem eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung zugesetzt wird, kann eine Verschlechterung der Reifeneigenschaften vermindert werden, und auch die Menge des verbrauchten unvulkanisierten frischen Kautschuks kann aufgrund der zugesetzten Kautschukzusammensetzung, die aus einem wiederaufbereiteten Kautschuk hergestellt worden ist, vermindert werden, wodurch dieser sowohl im Hinblick auf die Ressourcenschonung als auch im Hinblick auf ein Recycling sehr bevorzugt ist.

**[0041]** Die mit diesem Verfahren durchgeführte Wiederaufbereitung unter einer Scherbeanspruchung ermöglicht auch das feine Pulverisieren von Teilchen der Gelkomponente in dem wiederaufbereiteten Kautschuk. Demgemäß führt dies zu einem verbesserten Aussehen und verbesserten mechanischen Eigenschaften eines Kautschukprodukts, das durch eine Revulkanisierung erhalten worden ist.

**[0042]** Andererseits wird nach der Wiederaufbereitung in dem herkömmlichen PAN-Verfahren eine Weichmachbehandlung unter Verwendung einer Walze durchgeführt, jedoch war es schwierig, die Teilchen der Gelkomponente zu einer geringeren Größe zu pulverisieren, was durch die Verwendung der vorliegenden Erfindung nur durch die Verwendung der Walze erreicht wird.

**[0043]** Wenn die Menge der Toluol-unlöslichen Gelkomponente weniger als 40 Gew.-% beträgt, kann zusätzlich zur Spaltung der Vernetzung in nachteiliger Weise eine Spaltung der Hauptkette des Kautschukmoleküls stattfinden, was zu einer Tendenz dahingehend führt, dass die Klebrigkeit zunimmt, was zu verschlechterten physikalischen Eigenschaften führen kann.

**[0044]** Die Obergrenze des Gelkomponentengehalts beträgt vorzugsweise weniger als 80 Gew.-%. Ein Gehalt von nicht weniger als 80 Gew.-% kann eine unzureichende Wiederaufbereitung eines vulkanisierten Kautschuks verursachen, was zu einer Verminderung der Dispergierbarkeit in einem unvulkanisierten frischen Kautschuk führen kann. Als Ergebnis können die Oberflächenqualität und die mechanischen Eigenschaften eines erhaltenen Kautschukprodukts nachteilig beeinflusst werden.

**[0045]** Eine vorstehend beschriebene Gelkomponente kann abhängig von den Arten von vulkanisierten Kautschuken variieren und umfasst z.B. ein Polymergel, das durch dreidimensionales Vernetzen eines Kautschuks gebildet wird, ein Kohlenstoffgel, das aus einem Kautschuk und Ruß hergestellt wird, und anorganische Substanzen, wie z.B. Ruß.

**[0046]** In einem wiederaufbereiteten Kautschuk, der eine Butadienkomponente, wie z.B. Butadienkautschuke, Styrol-Butadien-Kautschuke und Acrylnitril-Butadien-Kautschuke enthält, ist es bevorzugt, dass 50% oder mehr der endständigen Vinylgruppen der Butadienkomponente des vulkanisierten Kautschuks nach der Wiederaufbereitung in dem wiederaufbereiteten Kautschuk verbleiben.

**[0047]** Dies ermöglicht es, dass die Butadienkomponente ihre Kautschukeigenschaften beibehält. Bei einem Gehalt von weniger als 50% gehen die Kautschukeigenschaften verloren und die mechanischen Eigenschaften eines Kautschukformgegenstands werden verschlechtert. Wenn eine solche Kautschukzusammensetzung als Material für einen Reifen verwendet wird, kann eine wesentliche Verminderung der Abriebbeständigkeit auftreten und es kann schwierig sein, einen Reifen zu erhalten, der eine praxistaugliche Leistung aufweist.

**[0048]** Eine größere Restmenge an Butadienkautschuk ist mehr bevorzugt, da sie die einfachere Beibehaltung der Eigenschaften eines Butadienkautschuks ermöglicht.

**[0049]** Wenn eine Netzwerkkettendichte in der Gelkomponente  $1/4$  auf der Basis der Netzwerkkettendichte des vulkanisierten Kautschuks übersteigt, ist die Wiederaufbereitung unzureichend und die Dispergierbarkeit in und die Verträglichkeit mit einem unvulkanisierten Kautschuk werden verschlechtert. Als Folge davon können die Oberflächenqualität und die mechanischen Eigenschaften eines erhaltenen Kautschukprodukts nachteilig beeinflusst werden. Andererseits kann eine Dichte von weniger als  $1/20$  das Spalten der Hauptkette des Kautschukmoleküls zusätzlich zu der Vernetzungsspaltung verursachen, was zu einer Tendenz einer Zunahme der Klebrigkeit führt, die zu verschlechterten physikalischen Eigenschaften führen kann.

## (2) Vulkanisierter Kautschuk

**[0050]** Ein Beispiel für den vorstehend beschriebenen vulkanisierten Kautschuk ist eine Substanz, die durch Mischen eines Rohkautschuks, bei dem es sich um ein Cluster aus langkettigen organischen Substanzen mit Kohlenstoffhauptketten handelt, mit einem Vulkanisierungsmittel wie z.B. Schwefel, einer Schwefelverbindung oder einem Peroxid zur Bildung verschiedener Schwefelnetzungen, wie z.B. einer -S-Bindung, einer -S-S-Bindung und einer -S-S-S-Bindung zwischen den Kohlenstoffhauptketten erhalten wird, wodurch ein Elastomer- oder Kautschuk-artiger physikalischer Zustand erreicht wird. Ferner wird der vulkanisierte Kautschuk vorzugsweise in einem Zustand bereitgestellt, bei dem durch selektives Spalten der Vernetzungen bei der Anwendung von Wärme und einer Scherbeanspruchung ein Radikal erhalten wird.

**[0051]** Eine organische Kettenverbindung, wie sie vorstehend beschrieben worden ist, umfasst Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butylkautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Styrol-Butadien-Kautschuke, Chloropren-Kautschuke, Nitril-Kautschuke, Acryl-Kautschuke, Acrylnitril-Butadien-Kautschuke, Epichlorhydrin-Kautschuke, chloresulfonierte Polyethylene, chlorierte Polyethylene, Silikonkautschuke, EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer) und dergleichen.

**[0052]** Als vulkanisierter Kautschuk, der vorstehend diskutiert worden ist, wird vorzugsweise ein Kautschukprodukt, wie z.B. ein Reifen, verwendet.

**[0053]** Da Reifen insbesondere in großen Mengen entsorgt werden, erhöht die Wiederverwendung solcher Reifen die Recyclingeffizienz.

**[0054]** Während ein vulkanisierter Kautschuk aus einem Material bestehen kann, kann es sich auch um ein Gemisch von zwei oder mehr Materialien handeln. Der Zustand des Gemischs kann ein Cluster aus Kautschukmassen mit Größen innerhalb eines bestimmten Bereichs sein, oder es kann sich um eine Dispersion mit einer Größe von 1 mm oder weniger handeln. Ein Gemisch aus zwei oder mehr Arten der pulverisierten Materialien einer einzelnen vulkanisierten Substanz kann ebenfalls eingesetzt werden.

**[0055]** Wenn der vulkanisierte Kautschuk aus zwei oder mehr Arten ausgebildet ist, sind zu kombinierende Kautschuke grundsätzlich nicht speziell zu spezifizieren, jedoch ist die Kombination von Kautschuken mit einer ähnlicheren Molekülstruktur und einer ähnlicheren Polarität im Hinblick darauf, ein wiederaufbereitetes Produkt mit stabilen Eigenschaften zu erhalten, mehr bevorzugt. Beispielsweise kann eine Kombination aus einem Naturkautschuk und einem Styrol-Butadien-Kautschuk oder einem Naturkautschuk, einem Styrol-Butadien-Kautschuk und einem Butadienkautschuk genannt werden.

**[0056]** Ein vulkanisierter Kautschuk kann aus verschiedenen Kautschukmaterialien erhalten werden.

**[0057]** Beispielsweise können Kautschukprodukte wie z.B. Kautschukreifen, Dichtstreifen, Schläuche, Kolbenbecher, Riemen, Teppiche und dergleichen, zu entsorgende gebrauchte Kautschukmaterialien, nicht gebrauchte Materialien, wie z.B. Abfall von frischen Kautschukmaterialien, und nicht erfolgreich geformte Kautschukgegenstände eingesetzt werden. Obwohl diese Kautschukmaterialien als Gemisch verwendet werden können, ist es bevorzugt, ein einzelnes Material zu verwenden, um einen wiederaufbereiteten Gegenstand mit stabilen Eigenschaften zu erhalten.

## (3) Wiederaufbereitungsgrad von vulkanisiertem Kautschuk

**[0058]** Die mechanischen Eigenschaften eines wiederaufbereiteten vulkanisierten Kautschukmaterials in einer Kautschukzusammensetzung hängen von den Wiederaufbereitungsgraden der vulkanisierten Kautschuke ab. Der Wiederaufbereitungsgrad eines vulkanisierten Kautschuks kann als Gewichtsquellungsgrad eines wiederaufbereiteten vulkanisierten Kautschukmaterials in einer Kautschukzusammensetzung oder als Gew.-% eines Gels (Gelanteil) dargestellt werden.

**[0059]** Wenn der Gewichtsquellungsgrad eines vulkanisierten Kautschuks, der in einer Kautschukzusammensetzung wiederaufbereitet wurde, um das Doppelte niedriger ist als der Grad vor der Wiederaufbereitung, dann ist die Wiederaufbereitung unzureichend und ein Gemisch, bei dem ein vulkanisierter Kautschuk, der durch eine Scherbeanspruchung pulverisiert worden ist, lediglich mit einem thermoplastischen Harz gemischt ist, wird erhalten. In einem solchen Gemisch ist der vulkanisierte Kautschuk mit einem thermoplastischen Harz schlecht verträglich und kann die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften verursachen. Als Folge davon kann eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung nicht erhalten werden.

**[0060]** Die Gew.-% eines Gels einer Kautschukpolymerkomponente in einer Kautschukzusammensetzung betragen vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer Kautschukpolymerkomponente des vulkanisierten Kautschuks. Ein Gel, das in einer Menge von weniger als 20% vorliegt, kann nicht nur das Spalten der Vernetzungen verursachen, sondern auch die Spaltung der Hauptkette, was zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen kann. Wenn ein Gel in einer Menge von mehr als 70 Gew.-% vorliegt, wird die Wiederaufbereitung unzureichend, und ein Gemisch, bei dem ein vulkanisierter Kautschuk, der durch eine Scherbeanspruchung pulverisiert worden ist, lediglich mit einem thermoplastischen Harz gemischt ist, wird erhalten. In einem solchen Gemisch ist der vulkanisierte Kautschuk mit einem thermoplastischen Harz schlecht verträglich und kann die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften verursachen. Als Folge davon kann ein erfindungsgemäßer Kautschukverbund nicht erhalten werden.

**[0061]** Wenn der Kautschukzusammensetzung Ruß zugesetzt wird, wie es nachstehend beschrieben wird, liegt ein Gel vorzugsweise in einer Menge vor, die 20 Gew.-% übersteigt, um die Wanderung des Rußes in ein thermoplastisches Harz zu unterdrücken. Wenn ein Gel in einer Menge von weniger als 20% vorliegt, schreitet die Spaltung der Hauptkette eines Kautschuks fort und kann dazu führen, dass eine Oberfläche eines Formgegenstands eine unerwünschte Klebrigkeit und ein Ausbluten eines Zersetzungsprodukts zeigt.

**[0062]** Die vorstehenden Gew.-% des Gels (Gelanteil) einer Kautschukpolymerkomponente bedeuten ein Verhältnis der Polymerkomponente, die in der Polymerkomponente Toluol-unlöslich ist, die in einem vulkanisierten Kautschuk vor der Wiederaufbereitung enthalten ist.

#### (4) Wiederaufbereiteter Kautschuk

**[0063]** Die Mooney-Viskosität des wiederaufbereiteten Kautschuks ( $M_{1+4}$ , 100°C) liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 10 bis 120. Wenn die Mooney-Viskosität 120 übersteigt, kann eine Wiederaufbereitung des Kautschuks gegebenenfalls nicht ausreichend durchgeführt werden. Wenn die Mooney-Viskosität im Gegensatz dazu weniger als 10 beträgt, kann eine Hauptkette des Kautschuks gespalten werden, was zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Kautschukzusammensetzung aufgrund einer Klebrigkeit führt.

**[0064]** Eine Schwefelvernetzung, die zwischen Kohlenstoffhauptketten des wiederaufbereiteten Kautschuks gebildet wird, umfasst eine -S-Bindung, eine -S-S-Bindung, eine -S-S-S-Bindung und dergleichen. Es ist bevorzugt, dass 90% oder mehr der Gesamtzahl der Vernetzungen die -S-Bindung sind. Wenn die -S-Bindung in einer Menge von weniger als 90% vorliegt, dann kann der Anteil der -S-S-Bindung und der -S-S-S-Bindung, die beide eine schwache Bindungsfestigkeit aufweisen, zunehmen, und dies führt zu übermäßigen Spaltungen der Vernetzungen in einem Gemisch aus dem frischen Kautschuk oder/und dem thermoplastischen Harz, was zu verschlechterten physikalischen Eigenschaften führt.

**[0065]** In der Beschreibung der vorliegenden Erfindung steht der Begriff „Wiederaufbereitung“ für die Devulkanisierung eines vulkanisierten Kautschuks, um einen Zustand zu erreichen, bei dem die Wiederverwendung des Kautschuks mit und ohne Revulkanisierung des Kautschuks möglich ist. Der Verbund kann auch mittels einer chemischen Bindung zwischen einem Radikal eines Kautschuks und einem thermoplastischen Harz erhalten werden.

#### (5) Unvulkanisierter frischer Kautschuk

**[0066]** Beispiele für unvulkanisierten frischen Kautschuk sind Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butylkautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Styrol-Butadien-Kautschuke, Chloropren-Kautschuke, Nitril-Kautschuke, Acryl-Kautschuke, Epichlorhydrin-Kautschuke, Silikonkautschuke, EPDM und dergleichen.

#### (6) Gewichtsverhältnis von wiederaufbereitetem Kautschuk zu frischem Kautschuk

**[0067]** Die Kombination eines wiederaufbereiteten Kautschuks mit einem frischen Kautschuk kann eine Kombination aus zwei oder mehr Arten von Kautschuken mit identischen Zusammensetzungen oder eine Kombination aus zwei oder mehr Arten von Kautschuken mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sein.

**[0068]** Die Art eines wiederaufbereiteten Kautschuks und eines frischen Kautschuks kann grundsätzlich nicht speziell spezifiziert werden, jedoch sind Kautschuke mit einer ähnlicheren Molekülstruktur und einer ähnlichen Polarität im Hinblick darauf, einen wiederaufbereiteten Gegenstand mit stabilen Eigenschaften zu erhalten, mehr bevorzugt. Beispielsweise kann eine Kombination aus einem Naturkautschuk und einem Styrol-Butadi-

en-Kautschuk oder einem Naturkautschuk, einem Styrol-Butadien-Kautschuk und einem Butadienkautschuk genannt werden. Ein Verfahren zur Wiederaufbereitung eines vulkanisierten Kautschuks wird später beschrieben.

**[0069]** Ein bevorzugtes Gewichtsverhältnis eines wiederaufbereiteten Kautschuks zu einem frischen Kautschuk, die kombiniert werden, beträgt 100 oder weniger zu 100 Gewichtsteilen.

**[0070]** Ein solches Gewichtsverhältnis ermöglicht es, dass eine Formbarkeit, mechanische Eigenschaften und eine Oberflächenqualität erreicht werden, die denjenigen eines einzelnen frischen Kautschuks ähnlich sind.

**[0071]** Ein Verhältnis von mehr als 100 Gewichtsteilen des wiederaufbereiteten Kautschuks kann eine schlechtere Formbarkeit, schlechtere mechanische Eigenschaften und eine schlechtere Oberflächenqualität verursachen. Da eine zu geringe Menge an zugesetztem wiederaufbereiteten Kautschuk nicht den Zweck eines Recyclings eines gebrauchten Kautschukformgegenstands erreicht, ist es bevorzugt, mindestens 5 Gewichtsteile eines wiederaufbereiteten Kautschuks einem frischen Kautschuk zuzusetzen.

#### (7) Dispersionszustände von wiederaufbereitetem Kautschuk

**[0072]** Ein wiederaufbereiteter Kautschuk in einer erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung liegt vorzugsweise so vor, dass er in Form von Mikroteilchen mit einer maximalen Teilchengröße von 100 µm oder weniger dispergiert ist. Ein solcher Dispersionszustand dient dazu, die Verminderung der Oberflächenqualität und auch der mechanischen Materialeigenschaften zu verhindern.

**[0073]** Um eine Kautschukzusammensetzung in einem solchen Zustand zu erhalten, kann ein wiederaufbereiteter Kautschuk einem frischen Kautschuk in einer gewöhnlichen Weise zugesetzt werden, wie sie zum Kneten eines Kautschuks eingesetzt wird. Das Mischen wird vorzugsweise unter Verwendung einer Walze, eines Kneters, eines Extruders und dergleichen durchgeführt. Wenn andererseits die maximale Teilchengröße 100 µm übersteigt, werden gegebenenfalls die Oberflächenqualität des Formgegenstands und die physikalischen Eigenschaften der Kautschukzusammensetzung verschlechtert. Es ist ferner bevorzugt, dass die maximale Teilchengröße 100 µm oder weniger beträgt, während die durchschnittliche Teilchengröße 10 µm oder weniger beträgt.

**[0074]** Es ist bevorzugt, dass ein wiederaufbereiteter Kautschuk chemisch an einen frischen Kautschuk und/oder ein thermoplastisches Harz an einem radikalisch aktiven Punkt auf der Oberfläche des wiederaufbereiteten Kautschuks bindet. Auf diese Weise wird eine starke Bindung zwischen dem wiederaufbereiteten Kautschuk und einem frischen Kautschuk oder/und einem thermoplastischen Harz sichergestellt, wodurch neue Eigenschaften bereitgestellt werden, die bisher nicht erhalten worden sind.

#### (8) Thermoplastisches Harz

**[0075]** Ein thermoplastisches Harz kann ein Verbund mit einem Kautschukmaterial sein. Ein solcher Verbund umfasst z.B. einen Kautschukteppich mit einem thermoplastischen Harz als Rückseitenmaterial oder/und als obere Haut, sowie einen Schlauch, der mit Fasern aus thermoplastischem Harz verstärkt ist. Wenn ein Verbund, der aus einem vulkanisierten Kautschuk und einem thermoplastischen Harz besteht, als Kautschukmaterial verwendet wird, kann eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung ohne Einbringen eines zusätzlichen thermoplastischen Harzes erhalten werden. Das zusätzliche thermoplastische Harz kann auch zugesetzt werden.

**[0076]** Eine Kautschukzusammensetzung, die bereits wiederaufbereitet worden ist, kann auch als Kautschukmaterial verwendet werden.

**[0077]** Ein thermoplastisches Harz weist ein Wärmeerschmelzungsvermögen auf und liegt im Allgemeinen in verschiedenen Formen vor, wie z.B. in Form von Vliesen, langen Fasern, Geweben oder anderen Fasern, Teilchen, Filmen, Stäben, Platten und dergleichen.

**[0078]** Ein thermoplastisches Harz kann vorzugsweise mit einem Radikal reagieren, das durch Devulkanisieren eines vulkanisierten Kautschuks gebildet wird. Durch dieses Vermögen wird eine chemische Bindung an der Grenzfläche zwischen dem wiederaufbereiteten Kautschuk und dem thermoplastischen Harz gebildet, was es ermöglicht, einen Kautschukverbund zu erhalten, der zufrieden stellende physikalische Eigenschaften auf-

weist.

**[0079]** Bei dem vorstehend beschriebenen thermoplastischen Harz kann es sich z.B. um Polyethylenharze (PE), Polyamidharze, Polyesterharze, Polyacrylnitrilharze, thermoplastische Polyurethanharze, Polypropylenharze (nachstehend als PP-Harze bezeichnet), Harze auf Polystyrolbasis, Harze auf Acrylnitril-Styrol-Basis, Polycarbonate, Polyacetalharze und dergleichen handeln, die allein oder in einer Kombination mit einem oder mehreren Harzen davon verwendet werden können.

**[0080]** Insbesondere kann die Zähigkeit eines harten thermoplastischen Harzes durch Mischen des thermoplastischen Harzes mit einem wiederaufbereiteten Kautschuk oder durch Zumischen des thermoplastischen Harzes beim Wiederaufbereiten des vulkanisierten Kautschuks verbessert werden. Ein solches hartes thermoplastisches Harz wird verbreitet verwendet und ermöglicht eine effiziente Nutzung eines vulkanisierten Kautschukabfalls.

**[0081]** Das Verhältnis von wiederaufbereitetem Kautschuk zu einem thermoplastischen Harz ist nicht speziell beschränkt. Wenn jedoch eine große Menge des thermoplastischen Harzes zugesetzt wird, wird der Modifizierungseffekt bezüglich des wiederaufbereiteten Kautschuks verstärkt. Wenn ein wiederaufbereiteter Kautschukverbund aktiv verbessert wird, dann kann ein thermoplastisches Harz in einer großen Menge zugesetzt werden.

**[0082]** Das Gewichtsverhältnis eines thermoplastischen Harzes zu einem vulkanisierten Kautschuk (thermoplastisches Harzvulkanisierter Kautschuk) liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 5/95 bis 95/5. Wenn das thermoplastische Harz in einer Menge von weniger als 5 vorliegt oder wenn der vulkanisierte Kautschuk in einer Menge von mehr als 95 vorliegt, werden die Eigenschaften mit denjenigen eines einzelnen vulkanisierten Kautschuks identisch, dem kein thermoplastisches Harz zugesetzt worden ist, wobei kein Modifizierungseffekt erwartet werden kann. Auch wenn das thermoplastische Harz in einer Menge von mehr als 95 vorliegt oder wenn der vulkanisierte Kautschuk in einer Menge von weniger als 5 vorliegt, werden die Eigenschaften mit denjenigen eines einzelnen thermoplastischen Harzes identisch, dem kein vulkanisierter Kautschuk zugesetzt worden ist, wobei kein Modifizierungseffekt erhalten werden kann, was zum Erreichen einer effizienten Nutzung eines Kautschukabfalls nicht geeignet ist.

**[0083]** Mehr bevorzugt beträgt das Verhältnis thermoplastisches Harz/vulkanisierter Kautschuk 10/90 bis 90/10. Bei einem solchen Verhältnis kann ein Kautschukverbund erhalten werden, der einen stärkeren Modifizierungseffekt zeigt.

#### (9) Zugabe von Ruß

**[0084]** Eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung umfasst einen wiederaufbereiteten Kautschuk, dem Ruß zugesetzt worden ist, und ein thermoplastisches Harz, in dem der wiederaufbereitete Kautschuk dispergiert ist, bei dem Kautschukmoleküle in dem wiederaufbereiteten Kautschuk vorzugsweise zusammen mit dem Ruß ein Kohlenstoffgel bilden.

**[0085]** Der Ruß, der in dem vulkanisierten Kautschuk enthalten ist, bindet in einem wiederaufbereiteten Kautschuk durch die Wiederaufbereitung des vulkanisierten Kautschuks an ein Kautschukmolekül und bildet das Kohlenstoffgel. Folglich verbleibt der größte Teil des Rußes in dem wiederaufbereiteten Kautschuk und wandert kaum in eine thermoplastische Harzphase. Demgemäß wird der Ruß nur in dem wiederaufbereiteten Kautschuk dispergiert. Daher können die mechanische Festigkeit und die Oberflächenqualität des gesamten Kautschukverbunds verbessert werden.

**[0086]** Wenn Ruß und ein unvernetztes Kautschukteilchen anstelle eines wiederaufbereiteten Kautschuks in einer thermoplastischen Harzphase dispergiert werden, wandert der Ruß leicht in die thermoplastische Harzphase. Wenn eine übermäßige Menge des Rußes in die thermoplastische Harzphase wandert, werden die Oberflächenqualität eines Kautschukverbunds und die mechanischen Eigenschaften schlechter.

**[0087]** Ein wiederaufbereiteter Kautschuk ist im Allgemeinen ein Kautschuk, der durch eine Devulkanisierung und einer Wiederaufbereitung in der Gegenwart eines thermoplastischen Harzes und von Ruß wiederaufbereitet wird. Durch dieses Verfahren bildet ein Kautschukmolekül des wiederaufbereiteten Kautschuks, das an Ruß gebunden ist, eine große Menge eines Toluol-unlöslichen Kohlenstoffgels.

**[0088]** Ein Kohlenstoffgel ist ein Gel, das aus einem Kautschukmolekül und Ruß besteht. Das hier beschrie-

bene Kohlenstoffgel umfasst ein Gel, bei dem eine dreidimensionale Struktur durch eine Vernetzungsreaktion zwischen einem Kautschukmolekül und Ruß gebildet wird und ein Gel durch die Adsorption eines Kautschukmoleküls auf Ruß gebildet wird.

**[0089]** Es ist bevorzugt, dass 90% oder mehr des Rußes, der dem wiederaufbereiteten Kautschuk zugesetzt wird, ein Kohlenstoffgel bildet. Bei weniger als 90% können die vorstehend genannten Vorteile, die durch den Rußzusatz erhalten werden, nicht effektiv verliehen werden.

**[0090]** Der Anteil des Rußes liegt vorzugsweise innerhalb von 5 bis 60 Gew.-% in dem wiederaufbereiteten Kautschuk einschließlich des Rußes. Wenn die Menge an Ruß weniger als 5 Gew.-% beträgt, ist die gebildete Menge des Kohlenstoffgels zu gering. Wenn die Menge an Ruß 60 Gew.-% übersteigt, ist die gebildete Menge des Kohlenstoffgels übermäßig, was zu einer verminderten Formbarkeit der Kautschukzusammensetzung führt.

#### (10) Eigenschaften eines wiederaufbereiteten Kautschukverbunds

**[0091]** Mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren kann eine Kautschukzusammensetzung, wie z.B. ein wiederaufbereiteter Kautschukverbund, erhalten werden. Der wiederaufbereitete Kautschukverbund umfasst einen wiederaufbereiteten Kautschuk, ein thermoplastisches Harz oder einen frischen Kautschuk und ein thermoplastisches Harz. Das thermoplastische Harz oder der frische Kautschuk und das thermoplastische Harz werden an einem radikalisch aktiven Punkt des wiederaufbereiteten Kautschuks fest gebunden. Entweder das thermoplastische Harz oder der frische Kautschuk und das thermoplastische Harz können eine Matrix bilden.

**[0092]** Wenn ein wiederaufbereiteter Kautschuk eine Matrix bildet, ist bzw. sind ein thermoplastisches Harz oder ein frischer Kautschuk und ein thermoplastisches Harz darin mikrodispersiert. Dieser wiederaufbereitete Kautschukverbund kann als solcher als Kautschukmaterial verwendet werden. Der wiederaufbereitete Kautschukverbund wird durch eine Revulkanisierung in der Gegenwart eines Vulkanisierungsmittels vorzugsweise als revulkanisierter Kautschukverbund verwendet. In einem solchen Fall kann ein Formgegenstand mit stabilen Eigenschaften erhalten werden.

**[0093]** Bei dieser Kautschukzusammensetzung, wie z.B. einem wiederaufbereiteten Kautschukverbund, ist es bevorzugt, dass Mikroteilchen des thermoplastischen Harzes oder des frischen Harzes und des thermoplastischen Harzes mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 100 µm oder weniger mikrodispersiert sind. Ein Durchmesser von mehr als 100 µm kann die Verschlechterung der Oberflächenqualität und der physikalischen Eigenschaften eines Formgegenstands verursachen.

**[0094]** Mehr bevorzugt beträgt der maximale Durchmesser der Mikroteilchen 100 µm oder weniger und die durchschnittliche Teilchengröße 10 µm oder weniger. Wenn von diesem Bereich abgewichen wird, liegen die Teilchen, die größer als 100 µm sind, in einem höheren Anteil vor, und es kann ein nachteiliger Effekt, der dem Anteil entspricht, auf die Oberflächenqualität und die physikalischen Eigenschaften eines Formgegenstands festgestellt werden.

**[0095]** Wenn andererseits ein thermoplastisches Harz eine Matrix bildet, kann ein Formgegenstand mit stabilen Eigenschaften erhalten werden, wenn ein wiederaufbereiteter Kautschukverbund als Kautschuk-enthaltendes thermoplastisches Material als solches verwendet wird. Einem wiederaufbereiteten Kautschukverbund kann auch ein Vulkanisierungsmittel zugesetzt werden, um eine Kautschukdispersionsphase zu vulkanisieren, so dass ein revulkanisierter Kautschukverbund erhalten wird.

**[0096]** Eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung kann zusätzlich zu den vorstehend genannten Gemischen Füllstoffe, wie z.B. Glasfasern, Fasern aus thermoplastischem Harz, Tonmineralien und dergleichen enthalten.

**[0097]** Ferner kann eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung einer Vulkanisierung unterzogen werden, um einen Kautschukformgegenstand zu bilden, der dann verwendet werden kann.

## (11) Herstellung einer Kautschukzusammensetzung

## (11-i) Anwendung von Wärme und einer Scherbeanspruchung auf vulkanisierten Kautschuk

**[0098]** Ein wiederaufbereiteter Kautschuk kann dadurch erhalten werden, dass ein vulkanisierter Kautschuk einem Wiederaufbereitungsverfahren unterworfen wird, bei dem auf den vulkanisierten Kautschuk Wärme und eine Scherbeanspruchung angewandt werden.

**[0099]** Es ist bevorzugt, den vulkanisierten Kautschuk bei einer Temperatur zu erhitzen, die das Spalten der Vernetzungspunkte in einem vulkanisierten Kautschuk ermöglicht, jedoch kein vorhergehendes Spalten der Hauptkette des Kautschukmoleküls verursacht. Da dann, wenn eine größere Scherbeanspruchung ausgeübt wird, das Spalten der Vernetzungspunkte leichter stattfindet, ist eine Wiederaufbereitung bei einer niedrigeren Temperatur möglich.

**[0100]** Typischerweise wird das Erhitzen vorzugsweise bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 180°C bis 350°C durchgeführt. Eine Temperatur von unter 180°C kann ein unvollständiges Spalten der Vernetzungspunkte verursachen. Eine Temperatur von mehr als 350°C kann ein übermäßiges Fortschreiten des Spaltens bis zum Spalten der Hauptkette verursachen, was zu einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des wiederaufbereiteten Kautschuks führen kann.

**[0101]** Eine Temperatur innerhalb eines Bereichs von 180°C bis 250°C ist für Schwefel-vulkanisierte Naturkautschuke am meisten bevorzugt. Eine Temperatur innerhalb eines Bereichs von 280°C bis 330°C ist für Schwefel-vulkanisierten EPDM am meisten bevorzugt.

**[0102]** Die vorstehend beschriebene Scherbeanspruchung beträgt vorzugsweise 10 bis 150 kg/cm<sup>2</sup>. Eine Beanspruchung von weniger als 10 kg/cm<sup>2</sup> ist zu gering und kann eine unvollständige Förderung des Spaltens an den Vernetzungspunkten verursachen, was zu einer verminderten Wiederaufbereitungseffizienz führt. Andererseits kann eine Beanspruchung von mehr als 150 kg/cm<sup>2</sup> nicht nur die Spaltung der Vernetzungspunkte verursachen, sondern auch ein übermäßiges Fortschreiten des Spaltens bis zum Spalten der Hauptkette, was zu einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des wiederaufbereiteten Kautschuks führen kann.

**[0103]** Während der optimale Bereich der Scherbeanspruchung auch abhängig von den Arten von vulkanisierten Kautschuken variieren kann, beträgt sie bei der Verwendung eines Naturkautschuks mit einem Styrol-Butadien-Kautschuk und einer Kombination eines Naturkautschuks mit einem Styrol-Butadien-Kautschuk und einem Butadienkautschuk vorzugsweise 10 bis 50 kg/cm<sup>2</sup>.

**[0104]** Eine Vorrichtung zur Ausübung einer Scherbeanspruchung kann ein Doppelschneckenextruder und dergleichen sein.

**[0105]** Die Größe der Scherbeanspruchung kann aus dem Produkt der Schergeschwindigkeit, mit der die Vorrichtung zum Ausüben der Scherbeanspruchung betrieben wird, und der Viskosität des Kautschuks bei diesem Vorgang berechnet werden.

**[0106]** Während das vorstehend beschriebene Wiederaufbereitungsverfahren durch gleichzeitiges Anwenden von Wärme und einer Scherbeanspruchung durchgeführt wird, bedeutet in diesem Zusammenhang „gleichzeitig“ selbstverständlich, dass die Wärme und die Scherbeanspruchung gleichzeitig angewandt werden, und auch das Ausüben der Scherbeanspruchung während des Zeitraums, bei dem die Temperatur des Kautschuks nach dem Beenden des Erhitzens nach wie vor in einem geeigneten Bereich liegt, sowie eine abwechselnde Anwendung der Wärme und der Scherbeanspruchung.

## (11-ii) Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, bei dem Ruß mit wiederaufbereitetem Kautschuk ein Kohlenstoffgel bildet

**[0107]** Ein Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, bei dem Ruß mit wiederaufbereitetem Kautschuk ein Kohlenstoffgel bildet, ist ein Verfahren, bei dem ein vulkanisierter Kautschuk, der Ruß enthält, wie z.B. ein Kautschukabfall, in dem Zustand des gleichzeitigen Vorliegens mit einem thermoplastischen Harz unter einer Scherbeanspruchung erhitzt wird.

**[0108]** Dieses Herstellungsverfahren nutzt das Wiederaufbereitungsverfahren, das die Devulkanisierung ei-

nes vulkanisierten Kautschuks umfasst, und kann einen Kautschuk durch Spalten der Vernetzungspunkte zwischen den Kautschukmolekülen vorzugsweise durch Anwenden von Wärme und einer Scherbeanspruchung auf den vulkanisierten Kautschuk wiederaufbereiten.

**[0109]** Der Ruß in einem vulkanisierten Kautschuk bindet an den Kautschuk durch eine chemische Bindung oder/und eine physikalische Adsorption unter Bildung eines Kohlenstoffgels. Dieses Kohlenstoffgel kann dessen Struktur selbst unter den Bedingungen zum Wiederaufbereiten des vulkanisierten Kautschuks beibehalten, da der Kautschuk fest an den Ruß bindet. Dieses Kohlenstoffgel wird mit einem Kautschukpolymergel integriert, wobei eine Lösungsmittelunlösliche Gelphase als gesamte Struktur des Kohlenstoffgels gebildet wird.

**[0110]** Da Ruß, der in einem gelierten Kautschuk enthalten ist, verglichen mit einem thermoplastischen Harz eine höhere Affinität zu einem wiederaufbereiteten Kautschuk aufweist, wandert er kaum in das thermoplastische Harz. Demgemäß verbleibt der größte Teil des Rußes nach wie vor in dem wiederaufbereiteten Kautschuk und ein wiederaufbereiteter Kautschuk ist in dem thermoplastischen Harz fein dispergiert, wodurch ein neuer erfindungsgemäßer Kautschukverbund erhalten wird, der bisher nicht gebildet wurde. Darüber hinaus wird als Ergebnis der Spaltung der Vernetzungen des vulkanisierten Kautschuks ein Radikal gebildet. Dieses Radikal fördert die Bildung einer chemischen Bindung zwischen dem thermoplastischen Harz und dem wiederaufbereiteten Kautschuk, wodurch die Verbundbildung erreicht wird. Demgemäß kann eine wiederaufbereitete Kautschukzusammensetzung mit den Eigenschaften, die mit einem herkömmlichen wiederaufbereiteten Kautschuk nicht erhalten werden können, erhalten werden, und somit kann ein hoher Mehrwert für eine wiederaufbereitete Kautschukzusammensetzung erhalten werden.

**[0111]** Die Materialeigenschaften eines Kautschukverbunds können durch geeignetes Auswählen des Grads der Wiederaufbereitung eines Kautschuks gesteuert werden.

**[0112]** Da in der vorliegenden Erfindung die Verbundbildung durch Spalten der Vernetzungspunkte eines vulkanisierten Kautschuks durchgeführt wird, findet keine Wanderung von Ruß zu einem thermoplastischen Harz statt.

**[0113]** Andererseits ermöglicht ein Mischen des thermoplastischen Harzes, von Ruß und des Rohkautschuks während des Vulkanisierens, dass die Verbundbildung gleichzeitig mit der Bildung der Vernetzung abläuft, was zu Schwierigkeiten bei der Verhinderung einer Wanderung des Rußes in ein thermoplastisches Harz führt, was zu einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des gebildeten Kautschukverbunds führt.

(11-iii) Zustand des gleichzeitigen Vorliegens eines vulkanisierten Kautschuks und eines thermoplastischen Harzes

**[0114]** In dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren ist es bevorzugt, einen vulkanisierten Kautschuk, der gleichzeitig mit einem thermoplastischen Harz vorliegt, bei einer Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes und auch nicht unter der Devulkanisierungstemperatur des vulkanisierten Kautschuks bei gleichzeitiger Ausübung einer Scherbeanspruchung zu erhitzen.

**[0115]** Auf diese Weise wird ein vulkanisierter Kautschuk zur Bildung eines wiederaufbereiteten Kautschuks devulkanisiert, der zusammen mit einem thermoplastischen Harz einen Kautschukverbund aus dem Kautschuk und dem thermoplastischen Harz bildet.

**[0116]** Folglich wird dadurch, dass ein vulkanisierter Kautschuk, der mit einem thermoplastischen Harz vorliegt, auf eine Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes und auch nicht unter der Vulkanisierungstemperatur des vulkanisierten Kautschuks erhitzt wird und auch einer Scherbeanspruchung ausgesetzt wird, das thermoplastische Harz geschmolzen und ein angemessenes Kneten des devulkanisierten wiederaufbereiteten Kautschuks mit dem thermoplastischen Harz kann erreicht werden. Als Folge davon kann eine Dispersionsphase fein innerhalb einer Matrixphase mikrodispergiert werden.

**[0117]** Wenn eine Dispersionsphase beispielsweise ein thermoplastisches Harz ist und eine Matrixphase ein wiederaufbereiteter Kautschuk ist, kann das thermoplastische Harz in Form von Mikroteilchen in dem wiederaufbereitetem Kautschuk mikrodispergiert werden.

**[0118]** Wenn darüber hinaus ein thermoplastisches Harz in Form von Fasern und dergleichen verwendet wird, kann eine Aggregation der Fasern unterdrückt werden und eine Verschlechterung der Kautschukeigenschaften einer Kautschukzusammensetzung, wie z.B. eines wiederaufbereiteten Kautschukverbunds, kann verhin-

dert werden. Da ferner das thermoplastische Harz als Füllstoff wirkt, werden die Eigenschaften, wie z.B. die Abriebbeständigkeit, der Kautschukzusammensetzung verbessert.

**[0119]** Durch die Anwendung von Wärme und einer Scherbeanspruchung auf einen vulkanisierten Kautschuk in der Gegenwart eines gleichzeitig vorliegenden thermoplastischen Harzes können die Devulkanisierungsreaktion des vulkanisierten Kautschuks und das Mischen des thermoplastischen Harzes gleichzeitig bewirkt werden. Bei dieser Devulkanisierung wird die Dispersionsphase, die aus dem thermoplastischen Harz oder dem devulkanisierten Kautschuk besteht, fein in einer Matrix dispergiert, während die Vernetzungen des vulkanisierten Kautschuks, wie z.B. Schwefelvernetzungen, gespalten werden, so dass eine große Menge an Radikale erzeugt wird. Durch diese Radikale unterliegen der wiederaufbereitete Kautschuk und das thermoplastische Harz einem chemischen Binden, so dass ein Verbund aus den beiden gebildet wird. Demgemäß kann eine Kautschukzusammensetzung, wie z.B. ein wiederaufbereiteter Kautschukverbund, mit Eigenschaften erhalten werden, die mit einem herkömmlichen wiederaufbereiteten Kautschuk nicht erhalten werden können, und ein hoher Mehrwert für die Kautschukzusammensetzung kann folglich erreicht werden.

**[0120]** Die Wiederaufbereitung eines vulkanisierten Kautschuks, die in der Gegenwart eines gleichzeitig vorliegenden thermoplastischen Harzes durchgeführt wird, ermöglicht auch die gleichzeitige Wiederaufbereitung und die Erzeugung eines Harzverbunds in dem vulkanisierten Kautschuk, was zu einer verminderten Anzahl von Herstellungsschritten führt.

**[0121]** In der vorliegenden Erfindung bedeutet der Zustand des gleichzeitigen Vorliegens eines vulkanisierten Kautschuks und eines thermoplastischen Harzes einen Zustand, bei dem der vulkanisierte Kautschuk und das thermoplastische Harz, die gleichzeitig vorliegen, einem Erhitzen nicht unter dem Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes und nicht unter der Devulkanisierungstemperatur des vulkanisierten Kautschuks unter einer Scherbeanspruchung unterzogen werden. Ein solcher Zustand des gleichzeitigen Vorliegens umfasst einen Fall, bei dem ein thermoplastisches Harz während des Verlaufs der Wiederaufbereitung eines vulkanisierten Kautschuks zugesetzt wird und auch im Gegensatz dazu den Fall, bei dem ein vulkanisierter Kautschuk einem thermoplastischen Harz im geschmolzenen Zustand zugesetzt wird. Insbesondere ist ein Fall bevorzugt, bei dem ein thermoplastisches Harz während des Verlaufs der Wiederaufbereitung eines vulkanisierten Kautschuks zugesetzt wird. Dies ist deshalb der Fall, da die Wiederaufbereitung des vulkanisierten Kautschuks und das Mischen des wiederaufbereiteten Kautschuks und des thermoplastischen Harzes effizient bewirkt werden können.

**[0122]** Die Temperatur, bei der ein vulkanisierter Kautschuk und ein thermoplastisches Harz erhitzt werden, ist vorzugsweise nicht niedriger als der Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes und auch nicht niedriger als die Devulkanisierungstemperatur des vulkanisierten Kautschuks.

**[0123]** Der Ausdruck „Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes“ steht für die Temperatur, bei der das thermoplastische Harz schmilzt und eine Fluidität zeigt.

**[0124]** Der Ausdruck „Devulkanisierungstemperatur des vulkanisierten Kautschuks“ steht für die Temperatur, bei der die Vernetzungen in dem vulkanisierten Kautschuk, wie z.B. Schwefelvernetzungen, gespalten werden.

**[0125]** Andererseits ist die Obergrenze der Temperatur des Erhitzens vorzugsweise eine Temperatur, bei der das Spalten der Hauptkette eines vulkanisierten Kautschuks nicht vor dem Spalten anderer Teile stattfindet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dann, wenn das Spalten der Hauptkette dem Spalten der Vernetzungen eines vulkanisierten Kautschuks vorausgeht, einige Kautschukarten der Bildung von niedermolekularen Komponenten unterliegen, was die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften verursachen kann, oder was eine inter- oder intramolekulare Reaktion des Kautschuks verursachen kann, wodurch der Kautschuk gehärtet wird und die Kautschukeigenschaften verloren gehen.

**[0126]** Darüber hinaus ist bei einer höheren Scherbeanspruchung eine Wiederaufbereitung bei einer niedrigeren Temperatur möglich, da die Wärmestabilität der Vernetzungen durch die Scherbeanspruchung vermindert wird, die auf den vulkanisierten Kautschuk und auf das thermoplastische Harz ausgeübt wird.

**[0127]** Typischerweise beträgt die Temperatur des Erhitzens, die vorstehend beschrieben worden ist, vorzugsweise 180°C bis 350°C. Eine Temperatur unter 180°C kann ein unzureichendes Spalten des Vernetzungspunkts verursachen, was zu einer unvollständigen Wiederaufbereitung eines Kautschuks führt, und eine Temperatur über 350°C kann das Spalten der Hauptkette eines Kautschukmoleküls verursachen, was zu einer Zunahme der Klebrigkeit eines wiederaufbereiteten Kautschukverbunds führen kann, was zu verschlechterten

physikalischen Eigenschaften führt.

**[0128]** Selbstverständlich variiert der optimale Temperaturbereich abhängig von den Arten des zur Herstellung eines Verbunds eingesetzten vulkanisierten Kautschuks. Beispielsweise beträgt die Temperatur des Erhitzens vorzugsweise 180°C bis 250°C, wenn der vulkanisierte Kautschuk aus einem Naturkautschuk und einem Styrol-Butadien-Kautschuk oder einem Naturkautschuk, einem Styrol-Butadien-Kautschuk und einem Butadienkautschuk besteht, und dergleichen. Die Temperatur des Erhitzens, die vorstehend beschrieben worden ist, beträgt vorzugsweise etwa 180°C, wenn ein PP-Harz (Polypropylenharz) als thermoplastisches Harz verwendet wird, und etwa 230°C, wenn Nylon 6 verwendet wird. Bei diesen Temperaturen kann die Wiederaufbereitung eines Kautschuks vervollständigt werden und es wird keine Klebrigkeit entwickelt. Wenn der vulkanisierte Kautschuk ein Schwefel-vulkanisierter Kautschuk ist, beträgt die Temperatur des Erhitzens vorzugsweise 180°C bis 250°C, und wenn der vulkanisierte Kautschuk ein Schwefel-vulkanisierter EPDM ist, beträgt die Temperatur 280°C bis 330°C.

**[0129]** Die vorstehend beschriebene Scherbeanspruchung beträgt vorzugsweise 10 bis 150 kg/cm<sup>2</sup>. Eine Beanspruchung von weniger als 10 kg/cm<sup>2</sup> ist zu gering und kann eine unvollständige Förderung des Spaltens an den Vernetzungspunkten verursachen, was zu einer verminderten Wiederaufbereitungseffizienz führt. Andererseits kann eine Beanspruchung von mehr als 150 kg/cm<sup>2</sup> nicht nur das Spalten der Vernetzungspunkte verursachen, sondern auch ein übermäßiges Fortschreiten der Spaltung bis zum Spalten der Hauptkette, was zu einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des wiederaufbereiteten Kautschuks führen kann.

**[0130]** Während der optimale Bereich der Scherbeanspruchung auch abhängig von den Arten der vulkanisierten Kautschuke variieren kann, beträgt die Scherbeanspruchung vorzugsweise 10 bis 50 kg/cm<sup>2</sup>, wenn eine Kombination aus einem Naturkautschuk mit einem Styrol-Butadien-Kautschuk und eine Kombination aus einem Naturkautschuk mit einem Styrol-Butadien-Kautschuk und einem Butadienkautschuk verwendet wird.

#### (11-iv) Einbringen von Additiven

**[0131]** Wenn Wärme und eine Scherbeanspruchung angewandt werden, können einem vulkanisierten Kautschuk und einem thermoplastischen Harz verschiedenen Additive zugesetzt werden. Solche Additive sind z.B. Wiederaufbereitungsmittel, reaktive verträglichmachende Mittel, Vulkanisiermittel, Füllstoffe, Antioxidationsmittel, UV-Absorptionsmittel, Wiederaufbereitungsöle, Peptisiermittel und dergleichen. Von diesen Additiven werden die Wiederaufbereitungsmittel, das reaktive verträglichmachende Mittel und die Vulkanisiermittel nachstehend detailliert beschrieben.

**[0132]** Ein Wiederaufbereitungsmittel ist eine Substanz, welche die Vernetzungen eines vulkanisierten Kautschuks spalten, wodurch eine Devulkanisierung bewirkt wird. In der vorliegenden Erfindung ist der Zusatz eines Wiederaufbereitungsmittels nicht essentiell. Trotzdem kann die Devulkanisierung unter Erwärmen bei einer Scherbeanspruchung gemäß der vorliegenden Erfindung leicht ablaufen, wenn ein Wiederaufbereitungsmittel zugesetzt wird. Ein solches Wiederaufbereitungsmittel umfasst Diphenyldisulfid, Phenylhydrazin-Eisenchlorid, Peroxide und dergleichen.

**[0133]** Ein reaktives verträglichmachendes Mittel ist ein Reagenz, das die Verträglichkeit zwischen einem thermoplastischen Harz und einem wiederaufbereitetem Kautschuk verbessert. Durch die Zugabe eines reaktiven verträglichmachenden Mittels als Additiv, wie es vorstehend beschrieben worden ist, kann eine Verträglichkeit zwischen einem vulkanisierten Kautschuk und einem thermoplastischen Harz effizient bereitgestellt werden.

**[0134]** Ein reaktives verträglichmachendes Mittel ist nicht speziell beschränkt, so lange es mit einem Radikal reagieren kann, das bei der Wiederaufbereitung eines vulkanisierten Kautschuks gebildet wird. Das reaktive verträglichmachende Mittel ist üblicherweise ein Monomer oder ein Oligomer mit einem Molekulargewicht von 10000 oder weniger. Eine Verbindung mit einer aktiven Gruppe, die reagieren kann, oder einer Gruppe, die Eigenschaften wie z.B. eine Benetzbarkeit und ein Haftvermögen verleihen kann, ist bevorzugt. Beispiele sind Maleinsäureanhydrid, Oleylamin, Oleylalkohol und andere Olefine, sowie Glycidylmethacrylat, verflüssigte Butadienkautschuk-Oligomere, die endständig mit Vinylgruppen modifiziert sind, und dergleichen.

**[0135]** Obwohl zur Verwendung zwei oder mehr reaktive verträglichmachende Mittel kombiniert werden können, ist zum Erhalten eines Kautschukverbunds mit stabilen Eigenschaften eine Einzelsubstanz bevorzugt.

**[0136]** Es ist bevorzugt, ein reaktives verträglichmachendes Mittel in einer Weise zuzusetzen, so dass es gleichzeitig mit einem Radikal eines bei der Wiederaufbereitung gebildeten devulkanisierten Kautschuks vorliegt. Eine solche Weise der Zugabe kann ein Trockenmischen vor der Wiederaufbereitung oder ein intermediäres Zusetzen während des Verlaufs der Wiederaufbereitung und dergleichen sein.

**[0137]** Die Menge des zuzusetzenden reaktiven verträglichmachenden Mittels beträgt vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%. Eine Menge von weniger als 0,01 Gew.-% kann zu einem Fehlen des fördernden Effekts auf die Verleihung einer Verträglichkeit führen. Andererseits ist eine Menge von mehr als 20 Gew.-% übermäßig groß und die übermäßige Zugabe stellt keinen zusätzlichen fördernden Effekt bereit, und verschlechtert sogar die Situation aufgrund des nicht umgesetzten reaktiven verträglichmachenden Mittels, das in einer großen Menge zurückbleibt und das die Kautschukeigenschaften nachteilig beeinflussen kann.

**[0138]** Mehr bevorzugt beträgt die zuzusetzende Menge des verträglichmachenden Mittels 0,1 bis 5 Gew.-%.

**[0139]** Die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung kann entweder mit oder ohne Revulkanisierung durch die Zugabe eines Vulkanisiermittels verwendet werden.

**[0140]** Ein Vulkanisiermittel dient zur effizienten Vernetzung der Radikale miteinander oder der vernetzbaren Punkte in einem devulkanisierten Kautschuk. Durch die Zugabe eines Vulkanisiermittels während des Verfahrens zur Erzeugung eines Kautschukverbunds werden die Oberflächenqualität und die physikalischen Eigenschaften eines Kautschukverbunds verbessert. Darüber hinaus ermöglicht eine dynamische Vulkanisierung, dass ein thermoplastisches Harz selbst dann eine Matrixphase bildet, wenn der Anteil des thermoplastischen Harzes gering ist.

**[0141]** Eine Revulkanisierung durch die Zugabe eines Vulkanisiermittels wird vorzugsweise nach dem Mischen eines vulkanisierten Kautschuks und eines thermoplastischen Harzes und einer Devulkanisierung des vulkanisierten Kautschuks durchgeführt, um die Vulkanisierungsreaktion zu fördern. Wenn die Revulkanisierung in der Gegenwart eines Vulkanisiermittels vor dem Mischen und der Devulkanisierung durchgeführt wird, wird der Kautschuk nicht fein dispergiert und die Oberflächenqualität und die Eigenschaften eines Kautschukverbunds können verschlechtert werden.

**[0142]** Ein Verfahren zur Vulkanisierung durch die Zugabe eines Vulkanisiermittels umfasst eine Vulkanisierung, die in einer Weise durchgeführt wird, dass ein Vulkanisiermittel, das bei einer höheren Temperatur vulkanisiert als eine Devulkanisierungstemperatur, im Vorhinein einem vulkanisierten Kautschuk und einem thermoplastischen Harz zugesetzt wird, und dann dessen Temperatur nach dem Wiederaufbereiten und Mischen auf dessen Vulkanisierungstemperatur erhöht wird, oder dass während des Wiederaufbereitens oder Mischens eine Zwischenzugabe eines Vulkanisiermittels durchgeführt wird.

**[0143]** Es ist besonders bevorzugt, ein Vulkanisiermittel während der Wiederaufbereitung oder während des Mischens zuzusetzen. Durch diese Zugabeweise wird das Vulkanisiermittel unter einer Scherbeanspruchung zugesetzt und ein wiederaufbereiteter Kautschuk wird durch eine dynamische Vulkanisierung revulkanisiert und eine Kautschukzusammensetzung, die spritzgegossen werden kann, kann erhalten werden.

**[0144]** Ferner ist es auch bevorzugt, ein Vulkanisiermittel einem hergestellten wiederaufbereiteten Kautschukverbund zuzusetzen und anschließend eine Revulkanisierung durch Walzen, eine Reextrusion oder dergleichen durchzuführen.

#### (11-v) Formen

**[0145]** Beispiele für das Verfahren zum Formen einer Kautschukzusammensetzung sind Spritzgießen, Extrusionsformen und Formpressen. Beim Formen können gegebenenfalls Additive und Füllstoffe zugesetzt werden, die üblicherweise in einer Kautschukzusammensetzung verwendet werden. Die Kautschukzusammensetzung kann auch einem frischen Material zugesetzt werden.

**[0146]** Eine Kautschukzusammensetzung kann selbst dann einen Formgegenstand mit stabilen Eigenschaften bereitstellen, wenn sie als solche geformt wird. Ein wiederaufbereiteter Kautschukverbund kann auch mit einem Vulkanisiermittel ergänzt werden, um Kautschukmoleküle zu revulkanisieren. Ferner kann ein wiederaufbereiteter Gegenstand erhalten werden, der zu 100% aus dem wiederaufbereiteten Kautschukverbund besteht, der mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten worden ist.

**[0147]** Ein erfindungsgemäßer Kautschukverbund kann ähnlich wie gewöhnliche Kautschuke und thermoplastische Harze breit angewandt werden. Der Kautschukverbund kann in Innen- und Außenkautschukteilen für Kraftfahrzeuge, wie z.B. als Geflecht eines Reifens, für Schläuche, Dichtungen, Riemen, Dichtstreifen und dergleichen, eingesetzt werden. Der Kautschukverbund kann auch in Kraftfahrzeuginnen- und -außenharzteilen sowie in Hartteilen von Schläuchen, Gehäusen, Abdeckungen, Rohren, Platten und Stäben und als Strukturmaterialien, deren Anwendung nicht beschränkt ist, eingesetzt werden.

#### Ausführungsform 1

**[0148]** Eine Kautschukzusammensetzung gemäß dieser Ausführungsform umfasst einen wiederaufbereiteten Kautschuk, der in einem thermoplastischen Harz dispergiert ist. Ein Kautschukmolekül in dem wiederaufbereiteten Kautschuk bildet ein Ruß- und ein Kohlenstoffgel.

**[0149]** Ein Beispiel gemäß dieser Ausführungsform wird unter Bezugnahme auf ein Vergleichsbeispiel detailliert beschrieben.

#### Beispiel 1

**[0150]** Ein Schwefel-vernetzter EPDM-Kautschukabfall, der 50 Gew.-% Ruß enthielt, wurde als vulkanisierter Kautschuk verwendet und zu Stücken von etwa 10 mm im Quadrat zerkleinert, die als Proben zur Wiederaufbereitung verwendet wurden. Als thermoplastisches Harz wurden Pellets eines PP-Harzes eingesetzt.

**[0151]** Die vulkanisierten Kautschukstücke wurden in einen Doppelschneckenextruder eingebracht, in dem die Wiederaufbereitung bei 300°C durchgeführt wurde. Bei der Hälfte dieses Vorgangs wurde das PP-Harz unter Verwendung einer Seiteneinspeisevorrichtung zugesetzt, wodurch die Wiederaufbereitung des vulkanisierten Kautschuks gleichzeitig mit dem Schmelzkneten bewirkt wurde. Nach der Zugabe des PP-Harzes wurde die Knettemperatur auf 230°C gesenkt. Die Schneckendrehzahl betrug 400 U/min und die Ausstoßkapazität betrug 5 kg/Stunde, und das Verhältnis zwischen den vulkanisierten EPDM-Kautschukstücken und dem PP-Harz (vulkanisierte EPDM-Harzstücke/PP-Harz) betrug 30 Gewichtsteile/70 Gewichtsteile.

**[0152]** Anschließend wurden die Pellets, die aus dem Kautschukverbund bestanden, der durch das Extrusionsverfahren erhalten worden ist, in eine Spritzgussmaschine eingebracht, mit der das Spritzgießen bei 200°C durchgeführt wurde, um einen aus dem Kautschukverbund hergestellten Formgegenstand zu erhalten.

**[0153]** Der so erhaltene Formgegenstand wurde unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) untersucht. Eine mikroskopische Photographie ist in der [Fig. 1](#) gezeigt. In der [Fig. 1](#) ist ein schwarzes Teilchen der wiederaufbereitete Kautschuk des EPDM-Kautschuks, während ein weißer Bereich eine PP-Matrix ist.

**[0154]** Eine Untersuchung dieser Photographie zeigte, dass Teilchen eines wiederaufbereiteten Kautschuks **1** des EPDM-Kautschuks in einem thermoplastischen Harz **2** des PP-Harzes dispergiert waren, wie es schematisch in der [Fig. 2](#) veranschaulicht ist. Der größte Teil des Rußes **5** lag in den Teilchen des wiederaufbereiteten Kautschuks **1** vor.

**[0155]** Die physikalischen Eigenschaften des in der vorstehenden Weise erhaltenen Formgegenstands wurden dann bestimmt. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 21 MPa, die Reißdehnung 400% und die Izod-Schlagfestigkeit 320 J/m betragen, wie es in der Tabelle 1 gezeigt ist. Diese hervorragenden Eigenschaften können auf das durch die Bindung zwischen dem EPDM-Kautschuk und dem Ruß gebildete Kohlenstoffgel zurückgeführt werden, das während des Knetens nicht in die PP-Harzphase wanderte, was zu einer Verhinderung der Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften und auch zu einer Zunahme der Verträglichkeit zwischen dem PP-Harz und dem EPDM-Kautschuk durch die Bildung eines Radikals bei der Devulkanisierung führte, was auch zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führte.

**[0156]** Ein erfindungsgemäßer Kautschukverbund zeigte Eigenschaften, die in dem Formgegenstand nicht erreicht worden sind, der einfach aus einem einzelnen PP-Harz hergestellt worden ist, wie dies im nachstehend beschriebenen Vergleichsbeispiel 1 der Fall ist, und kann deshalb breit eingesetzt werden.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0157]** Ohne Zugabe eines EPDM-Kautschuks oder von Ruß wurde ein einzelnes PP-Harz bei 230°C dem

Schmelzknetverfahren unterworfen. Dann wurde das Spritzgießen bei 200°C durchgeführt. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 1 durchgeführt, um einen aus einem einzelnen PP-Harz hergestellten Formgegenstand zu erhalten. Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich dessen physikalischen Eigenschaften untersucht und als Ergebnis wurde gefunden, dass die Reißdehnung und die Schlagfestigkeit niedriger waren wie die entsprechenden Werte des Beispiels 1, wie es in der Tabelle 1 gezeigt ist.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0158]** Ein EPDM-Kautschuk, der 50 Gew.-% Ruß enthielt und der nicht Schwefel-vernetzt worden war, wurde verwendet. Da dieser unvernetzte EPDM-Kautschuk nicht vernetzt war, wurde darin keine Bindung zwischen dem Ruß und dem Kautschuk gebildet. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 1 durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten. Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich dessen physikalischen Eigenschaften untersucht und als Ergebnis wurde gefunden, dass die Eigenschaften schlechter waren wie diejenigen des Beispiels 1, wie es in der Tabelle 1 gezeigt ist. Diese schlechten Eigenschaften waren möglicherweise auf das Fehlen der Vernetzungen in dem EPDM-Kautschuk zurückzuführen, das zur Wanderung einer großen Menge des Rußes, der in dem Kautschuk enthalten war, in die PP-Harzphase führte.

#### Vergleichsbeispiel 3

**[0159]** Der im Beispiel 1 verwendete vulkanisierte Kautschuk wurde im gefrorenen Zustand pulverisiert, um ein Kautschukpulver des vulkanisierten EPDM-Kautschuks zu erhalten (Teilchengröße: 100 µm). Dieses Kautschukpulver wurde während des Schmelzknetvorgangs mit dem PP-Harz gemischt und mittels Spritzgießen bei 200°C geformt. Die Menge des zugesetzten Kautschukpulvers war mit derjenigen im Beispiel 1 identisch. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 1 durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten.

**[0160]** Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich dessen physikalischen Eigenschaften untersucht und als Ergebnis wurde gefunden, dass die Eigenschaften schlechter waren wie diejenigen des Beispiels 1, wie es in der Tabelle 1 gezeigt ist. Diese schlechten Eigenschaften waren möglicherweise auf die Tatsache zurückzuführen, dass der vulkanisierte EPDM-Kautschuk lediglich als Fremdkörper vorlag, der nicht dazu diente, die physikalischen Eigenschaften des Verbunds zu verbessern.

**[0161]** In jeder Spalte in der Tabelle 1 und den folgenden Tabellen 2 bis 6 steht die Angabe „-“ für keine Zugabe oder keine Bestimmung.

Tabelle 1

	(Gew.-%)			
	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
Wiederaufbereiteter EPDM	30 (CB50%)*	-	-	-
Unvulkanisierter EPDM	-	-	30 (CB50%)*	-
Vulkanisiertes Kautschukpulver EPDM	-	-	-	30
PP	70	100	70	70
Zugfestigkeit (MPa)	21	33	15	12
Reißdehnung (%)	400	250	120	60
Izod-Schlagfestigkeit (J/m)	320	40	97	50

\*CB50%: 50 Gew. % Ruß, die in jedem EPDM enthalten waren.

#### Beispiel 2

**[0162]** Entsprechend Beispiel 1 wurde ein Formgegenstand, der aus einem Kautschukverbund hergestellt worden ist (eine 200 µm dicke Folie), erhalten.

**[0163]** Der prozentuale Gelgehalt und der Gewichtsquellungsgrad der Kautschukkomponente in diesem Kautschukverbund wurden bestimmt.

**[0164]** Zur Bestimmung des prozentualen Gelgehalts der Kautschukkomponente wurden 0,1 g des Kautschukverbunds genau abgewogen und in einer 100-fach größeren Menge Toluol 48 Stunden lang eingetaucht. Das überschüssige Toluol, das auf der Oberfläche vorlag, wurde abgewischt, und der Verbund wurde in einen Behälter eingebracht, der dicht verschlossen werden konnte, und dann abgewogen. Nach 24 Stunden Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur wurde das Toluol entfernt und das Trockengewicht wurde bestimmt. Aus den so bestimmten Werten wurde der prozentuale Gelgehalt gemäß den nachstehend gezeigten Gleichungen (1) und (2) berechnet. Bei der Berechnung sollte eine Korrektur der Werte durch Subtrahieren der Gewichte von anorganischen Substanzen, wie z.B. dem Ruß, und des Gewichts von Ölen und Harzen von dem Gewicht des Prüfkörpers durchgeführt werden.

Gew.-% Gelgehalt =  $\frac{\text{Gewicht des Kautschukpolymers nach dem Trocknen des gequollenen Prüfkörpers}}{\text{Gewicht des Kautschukpolymers des Prüfkörpers an der Luft}}$  (1)

Gewichtsquellungsgrad =  $\frac{\{(\text{Gewicht des Kautschukpolymers des gequollenen Prüfkörpers}) - (\text{Gewicht des Kautschukpolymers nach dem Trocknen des gequollenen Prüfkörpers})\}}{(\text{Gewicht des Kautschukpolymers nach dem Trocknen des gequollenen Prüfkörpers})}$  (2)

**[0165]** Gemäß der Tabelle 2 zeigte die Bestimmung, dass der prozentuale Gelgehalt der Kautschukpolymerkomponente in dem Formgegenstand 55 % und der Gewichtsquellungsgrad  $\times 3$  betrug.

Tabelle 2

	Beispiel 2
Gewichtsquellungsgrad*	3-fach
Prozentualer Gelgehalt (Gelanteil)	55 %

\*: Der Wert des Kautschuks vor der Wiederaufbereitung wird als Standard eingestellt.

Beispiel 3

**[0166]** Entsprechend Beispiel 1 wurde ein Schwefel-vernetzter EPDM-Kautschukabfall, der 50 Gew.-% Ruß enthielt, als vulkanisierter Kautschuk verwendet und zu Stücken von etwa 10 mm im Quadrat zerkleinert. Als thermoplastisches Harz wurden Pellets eines PP-Harzes eingesetzt. Das Verhältnis zwischen den vulkanisierten EPDM-Kautschukstücken und dem PP-Harz (vulkanisierte EPDM-Harzstücke/PP-Harz) betrug 30 Gewichtsteile/70 Gewichtsteile. Das PP-Harz wurde entsprechend Beispiel 1 unter Verwendung einer Seitenein Speisevorrichtung zugesetzt, jedoch diesmal zusammen mit Talk. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 1 durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten.

**[0167]** Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich der physikalischen Eigenschaften untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 23 MPa, die Reißdehnung 400 oder mehr, die Izod-Schlagfestigkeit 300 J/m, die Rockwell-Härte (R-Skala) 70 und die Wärmeverformungstemperatur bei 455 kPa 115°C betragen, wobei keine elektrische Ladung festgestellt wurde, wie es in der Tabelle 3 gezeigt ist.

**[0168]** Die Untersuchung des Formgegenstands unter Verwendung eines Elektronenmikroskops zeigte, dass das PP-Harz eine Matrixphase bildete und dass der wiederaufbereitete Kautschuk, der aus dem EPDM-Kautschuk erhalten worden ist, eine Dispersionsphase bildete, wobei der wiederaufbereitete Kautschuk eine Größe von etwa 5 µm aufwies. Da der Formgegenstand in diesem Beispiel eine große Menge Ruß in dem wiederaufbereiteten Kautschuk enthielt, zeigte dieser Eigenschaften, die von den Eigenschaften des nachstehend beschriebenen Vergleichsbeispiels 4 verschieden waren, bei dem kein Ruß zugesetzt wurde.

**[0169]** Diese vorstehend beschriebenen zufrieden stellenden Ergebnisse können auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass der in dem wiederaufbereiteten Kautschuk enthaltene Ruß nicht in die Matrixphase wanderte, die aus dem PP-Harz bestand, da dieser an den wiederaufbereiteten EPDM-Kautschuk gebunden war, wodurch keine Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften verursacht wurde.

Vergleichsbeispiel 4

**[0170]** Ein unvulkanisierter EPR (Ethylen-Propylen-Kautschuk) und ein unvulkanisierter EBR (Ethylen-Butylen-Kautschuk) wurden hergestellt. Diese enthielten weder Vulkanisierungsmittel noch Ruß. Dieser unvulkanisierte

EPR und unvulkanisierte EBR wurden in einen Doppelschneckenextruder eingeführt und bei 230°C schmelzgeknetet. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 3 durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten.

**[0171]** Gemäß der Tabelle 3 zeigten verschiedene physikalische Parameter, die unter Verwendung des Formgegenstands bestimmt worden sind, bei einem Vergleich mit dem Beispiel 3 schlechtere physikalische Eigenschaften.

Tabelle 3

(Gewichtsteile)

	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Wiederaufbereiteter EPDM	30 (CB50%)*	-
Unvulkanisierter EPR, EBR	-	15, 15
PP	70	70
Talk	10	10
Zugfestigkeit (MPa)	23	18
Reißdehnung (%)	400 oder mehr	400 oder mehr
Izod-Schlagfestigkeit (J/m)	300	250
Rockwell-Härte (R-Skala)	70	65
Wärmeverformungstemperatur (455 kPa)	115°C	110°C
Elektrische Ladung	keine	festgestellt
Teilchengröße (µm)	5	5
Oberflächenqualität	gut	gut

\*CB50%: 50 Gew.-% Ruß, die in jedem EPDM enthalten waren.

## Ausführungsform 2

**[0172]** Eine Kautschukzusammensetzung wurde in dieser Ausführungsform durch Erhitzen eines vulkanisierten Kautschuks in der Gegenwart eines gleichzeitig vorliegenden thermoplastischen Harzes bei einer Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes und nicht unter der Devulkanisierungstemperatur des vulkanisierten Kautschuks unter einer Scherbeanspruchung erzeugt. Die Beispiele gemäß dieser Ausführungsform sind nachstehend unter Bezugnahme auf Vergleichsbeispiele detailliert beschrieben.

## Beispiel 1

**[0173]** Ein Nylon 66-Faser-verstärkter Schlauch, der aus einem EPDM-Kautschuk hergestellt worden ist (Fasergehalt: 2 Gew.-%), wurde zu Stücken von etwa 10 mm im Quadrat geschnitten, die als Probe zur Wiederaufbereitung verwendet wurden. Die Probe wurde in einen Doppelschneckenextruder (Schneckendurchmesser: 30 mm, Schneckenlänge: 1200 mm) eingebracht. Die Schneckendrehzahl betrug 400 U/min, die Verarbeitungstemperatur betrug 300°C und die Ausstoßkapazität betrug 5 kg/Stunde. Die Verarbeitungstemperatur von 300°C war höher als der Schmelzpunkt der Nylon 66-Fasern (260°C) und auch höher als die Devulkanisierungstemperatur des EPDM-Kautschuks (280°C).

**[0174]** Durch dieses Verfahren wurde die Devulkanisierung des vulkanisierten Kautschuks gleichzeitig mit dem Kneten durchgeführt.

**[0175]** Die Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) des nach dem Devulkanisieren erhaltenen wiederaufbereiteten Kautschuks betrug 60. Die Untersuchung des Zustands der Nylon 66-Fasern in dem wiederaufbereiteten Kautschuk unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) zeigte eine Mikrodispersion der Nylon 66-Fasern von 1 µm oder feiner, wie es in der [Fig. 3](#) gezeigt ist. In der [Fig. 3](#) sind die weißen Teilchen die Nylon 66-Fasern, während es sich bei dem schwarzen Bereich um den EPDM-Kautschuk handelt.

**[0176]** Dann wurde dieser wiederaufbereitete Kautschuk, der devulkanisiert worden ist, zusammen mit Vul-

kanisiermitteln, die 0,8 Gewichtsteile Schwefel, 1,7 Gewichtsteile Zinkoxid, 0,3 Gewichtsteile Stearinsäure, 0,67 Gewichtsteile NOCCELER TT (Handelsbezeichnung, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) und 0,17 Gewichtsteile NOCCELER M (Handelsbezeichnung, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) umfassten, geknetet. Anschließend wurde für 20 min bei 160°C eine Pressvulkanisierung durchgeführt. Als Ergebnis wurde ein Formgegenstand mit einer Dicke von 2 mm und 30 cm im Quadrat erhalten, der aus einem revulkanisierten Kautschukverbund des wiederaufbereiteten Kautschuks erhalten worden ist.

**[0177]** NOCCELER TT ist Tetramethylthiuramdisulfid, während NOCCELER M 2-Mercaptobenzothiazol ist.

**[0178]** Ein Prüfkörper wurde dann aus dem Formgegenstand ausgeschnitten und bezüglich der physikalischen Eigenschaften gemäß JIS-K6301 untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) 60 betrug, wie es in der Tabelle 4 gezeigt ist, und dass die Fasern eine Dispersion von 1 um oder feiner aufwiesen. Die Festigkeit des Prüfkörpers betrug 19,0 MPa. Die Reißdehnung betrug 610 %. Die Härte des Prüfkörpers (gemäß JIS-A) betrug 75. Die Oberflächenqualität war zufrieden stellend.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0179]** Unter Verwendung eines EPDM-Kautschukschlauchs, der nicht mit Nylon 66-Fasern verstärkt war, wurde die Wiederaufbereitung unter Bedingungen durchgeführt, die denjenigen von Beispiel 1 entsprachen, und dann wurde eine Revulkanisierung durchgeführt, um einen revulkanisierten Kautschukverbund zu erhalten, der dann bezüglich dessen physikalischen Eigenschaften untersucht wurde. Als Ergebnis wurde erhalten, dass zwischen dem Vergleichsbeispiel 1 und dem Beispiel 1 bezüglich der physikalischen Eigenschaften kein Unterschied vorlag, wie es in der Tabelle 4 gezeigt ist.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0180]** Unter Verwendung der Probe zur Wiederaufbereitung des im Beispiel 1 verwendeten Nylon 66-verstärkten Schlauchs, der aus einem EPDM-Kautschuk hergestellt worden ist, wurde die Wiederaufbereitung in einem Autoklaven durchgeführt. Die Wiederaufbereitungsbedingungen in dem Autoklaven waren 200°C unter einem Dampfdruck von 14,5 kg/cm<sup>2</sup> während des Reaktionszeitraums von 5 Stunden. Anschließend wurde etwa 5 min eine Raffinierung unter Verwendung einer Fertigbearbeitungswalze durchgeführt.

**[0181]** Die Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) des wiederaufbereiteten Kautschuks, der devulkanisiert worden ist, betrug 60. Eine visuelle Untersuchung des Zustands der Nylon 66-Fasern in dem wiederaufbereiteten Kautschuk zeigte, dass die Nylon 66-Fasern nicht geschmolzen vorlagen und sich unter Bildung einer Aggregation miteinander in Eingriff befanden.

**[0182]** Anschließend wurde unter den Bedingungen, die denjenigen von Beispiel 1 entsprachen, eine Revulkanisierung durchgeführt. Auf diese Weise wurde ein Formgegenstand erhalten, der aus dem revulkanisierten Kautschukverbund dieses Beispiels hergestellt worden ist.

**[0183]** Dann wurden die physikalischen Eigenschaften des Formgegenstands dieses Beispiels bestimmt. Als Ergebnis wurde erhalten, dass der Formgegenstand dieses Beispiels eine geringe Oberflächenqualität und schlechte Materialeigenschaften aufwies. Diese Ergebnisse sind möglicherweise auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Temperatur des Erhitzens während der Wiederaufbereitung niedrig war und 200°C betrug und während der Wiederaufbereitung keine Scherbeanspruchung ausgeübt wurde.

**[0184]** Wie es vorstehend erwähnt worden ist, erwies sich das Verfahren im Beispiel 1 als effektiv, wenn ein Kautschuk wiederaufbereitet wurde, der aus einem Verbund in einer Kombination mit Fasern und dergleichen hergestellt worden war.

**[0185]** In jeder Spalte in der Tabelle 4 und den folgenden Tabellen 5 bis 9 steht die Angabe „-“ für keine Zugabe oder keine Bestimmung.

Tabelle 4

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Mooney-Viskosität (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	60	60	100
Faserdispersionszustand	1 µm oder weniger	-	100 µm oder mehr
Zugfestigkeit (MPa)	19,0	19,5	12,3
Reißdehnung (%)	610	630	330
Härte (JIS-A)	75	70	70
Oberflächenqualität	gut	gut	schlecht

Beispiel 2, Vergleichsbeispiele 3 bis 6

**[0186]** Ein Schwefel-vernetzter EPDM-Kautschukabfall und ein Butylkautschukabfall (nachstehend als IIR bezeichnet) wurden als vulkanisierter Kautschuk eingesetzt und zu Stücken mit etwa 10 mm im Quadrat zerkleinert, die als Probe für eine Wiederaufbereitung eingesetzt wurden. Als thermoplastisches Harz wurden Pellets eines PA 6-Harzes (bedeutet Nylon 6, das Gleiche gilt analog im Folgenden) oder eines PA 66-Harzes (bedeutet Nylon 66, das Gleiche gilt analog im Folgenden) eingesetzt.

**[0187]** Vulkanisierte Kautschukstücke und ein thermoplastisches Harz wurden getrocknet in einen Doppelschneckenextruder eingebracht, in dem die Wiederaufbereitung gleichzeitig mit einem Kneten durchgeführt wurde. In diesem Verfahren betrug die Schneckendrehzahl 400 U/min und die Ausstoßkapazität betrug 5 kg/Stunde, und das Verhältnis zwischen den vulkanisierten Kautschukstücken und dem thermoplastischen Harz (vulkanisierte Kautschukstücke/thermoplastisches Harz) betrug 80 Gewichtsteile/20 Gewichtsteile. Die Verarbeitungstemperaturen und -zusammensetzungen wurden variiert.

**[0188]** Als Ergebnis wurden Formgegenstände von verschiedenen wiederaufbereiteten Kautschukverbundmaterialien erhalten und als Beispiel 2 und Vergleichsbeispiele 3 bis 5 bezeichnet. Getrennt davon wurde ein einzelner vulkanisierter EPDM-Kautschuk bei 300°C wiederaufbereitet, um einen wiederaufbereiteten Kautschuk zu erhalten, der als Vergleichsbeispiel 6 bezeichnet wurde.

**[0189]** Anschließend wurden diese Formgegenstände bezüglich ihres Zustands als Extrusionsprodukte visuell untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 gezeigt.

**[0190]** Wie es aus der Tabelle 5 ersichtlich ist, wurde im Beispiel 2 ein strangartiges Extrusionsprodukt erhalten, das eine glatte Oberfläche zeigte. Eine Untersuchung unter Verwendung eines Elektronenmikroskops zeigte eine feine Dispersion des PA 66 mit Teilchen von etwa 10 µm in dem EPDM.

**[0191]** Im Gegensatz dazu wurde in jedem der Vergleichsbeispiele 3 bis 5 keine feine Dispersion des thermoplastischen Harzes festgestellt. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde gezeigt, dass ein zufrieden stellender wiederaufbereiteter Kautschukverbund durch Erhitzen eines vulkanisierten Kautschuks in der Gegenwart eines gleichzeitig vorliegenden thermoplastischen Harzes bei einer Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes und nicht unter der Devulkanisierungstemperatur unter einer Scherbeanspruchung erhalten werden kann.

**[0192]** Im Vergleichsbeispiel 6 wurde eine Probe mit einem herkömmlichen Kautschuk-Wiederaufbereitungsverfahren ohne die Verwendung eines thermoplastischen Harzes erhalten.

Tabelle 5

	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6
Temperatur des Erhitzens	300°C	230°C	230°C	200°C	300°C
IIR	-	-	-	Devulkanisierungstemperatur oder höher	-
EPDM	Devulkanisierungstemperatur oder höher	Devulkanisierungstemperatur oder niedriger	Devulkanisierungstemperatur oder niedriger	-	Devulkanisierungstemperatur oder höher
PA 66	Schmelztemperatur oder höher	Schmelztemperatur oder niedriger	-	Schmelztemperatur oder niedriger	-
PA 6	-	-	Schmelztemperatur oder höher	-	-
Zustand des Extrusionsprodukts	strangartiger Zustand	pulverartiger Zustand	Zustand mit klebrigen Fäden*	grober strangartiger Zustand	strangartiger Zustand

\* Pulverartiger Zustand, bei dem das thermoplastische Harz in dem Pulver schmilzt und klebrige Fäden aufweist.

## Beispiel 3

**[0193]** Unter Verwendung von Bedingungen und eines Verfahrens, die dem Beispiel 2 entsprechen, wurde ein Gemisch aus einem wiederaufbereiteten Kautschuk und einem thermoplastischen Harz erhalten. Das so erhaltene Gemisch wurde zusammen mit 0,8 Gewichtsteilen Schwefel, 1,7 Gewichtsteilen Zinkoxid, 0,3 Gewichtsteilen Stearinsäure, 0,67 Gewichtsteilen NOCCELER TT und 0,17 Gewichtsteilen NOCCELER M, bezogen auf 100 Gewichtsteile der EPDM-Kautschukkomponente, die darin enthalten ist, walzengeknetet. Anschließend wurde für 20 min bei 160°C eine Pressrevulkanisierung durchgeführt, wobei ein revulkanisierter Kautschukformgegenstand mit einer Dicke von 2 mm und 30 cm im Quadrat erhalten wurde.

**[0194]** Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich der physikalischen Eigenschaften untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 19,5 MPa, die Reißdehnung 630 %, die Härte (gemäß JIS-A) 80 und die Abriebbeständigkeit das 1,3-fache des nachstehend beschriebenen Vergleichsbeispiels 7 betragen. Die Oberflächenqualität war ebenfalls zufrieden stellend. Diese physikalischen Eigenschaften waren ähnlich zufrieden stellend wie diejenigen des nachstehend beschriebenen Vergleichsbeispiels 7 (einfacher revulkanisierter Kautschuk).

**[0195]** Diese zufrieden stellenden physikalischen Eigenschaften können auf die verbesserten mechanischen Eigenschaften als Ergebnis einer erhöhten Verträglichkeit aufgrund eines Radikals, das sich bei der Wiederaufbereitung bildet, zurückgeführt werden. Der Formgegenstand in diesem Beispiel wies die Eigenschaften auf, die mit einem einfachen revulkanisierten Kautschuk nicht erreicht werden können, wie z.B. demjenigen in dem nachstehend beschriebenen Vergleichsbeispiel 7, und folglich handelt es sich dabei um ein wiederauf备itetes Material, das breit eingesetzt werden kann.

## Vergleichsbeispiel 7

**[0196]** Unter Verwendung des Formgegenstands des vorstehend beschriebenen Vergleichsbeispiels 6, der nur aus dem Schwefel- vernetzten EPDM-Kautschuk hergestellt worden ist, der kein thermoplastisches Harz enthielt, wurde die Revulkanisierungsbehandlung entsprechend Beispiel 3 durchgeführt. Die Mengen der Vulkanisierungsmittel, wie z.B. Schwefel, Zinkoxid, Stearinsäure, NOCCELER TT und NOCCELER M, wurden wie im Beispiel 3 eingesetzt. Auf diese Weise wurde ein revulkanisierter Kautschukformgegenstand erhalten.

**[0197]** Der erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich der physikalischen Eigenschaften untersucht, wobei die in der nachstehenden Tabelle 6 gezeigten Ergebnisse erhalten wurden.

Tabelle 6

	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 7
Zugfestigkeit (MPa)	19,5	20,0
Reißdehnung (%)	630	650
Härte (JIS-A)	80	70
Abriebbeständigkeit*	130	100
Oberflächenqualität	gut	gut

\*: Relativer Wert, wenn das Vergleichsbeispiel 7 auf 100 gesetzt wird.

## Beispiel 4

**[0198]** Ein Schwefel-vernetzter EPDM-Kautschukabfall, der 50 Gew.-% Ruß enthielt, wurde als vulkanisierter Kautschuk verwendet und zu Stücken von etwa 10 mm im Quadrat zerkleinert, die als Probe zur Wiederaufbereitung verwendet wurden. Als thermoplastisches Harz wurden Pellets eines PP-Harzes eingesetzt.

**[0199]** Die vulkanisierten Kautschukstücke wurden in einen Doppelschneckenextruder eingebracht, in dem die Wiederaufbereitung bei 300°C durchgeführt wurde. Bei der Hälfte dieses Vorgangs wurde das PP-Harz unter Verwendung einer Seiteneinspeisevorrichtung zugesetzt, wodurch die Wiederaufbereitung des vulkanisierten Kautschuks gleichzeitig mit dem Schmelzkneten bewirkt wurde. Nach der Zugabe des PP-Harzes wurde die Knettemperatur auf 230°C gesenkt. Die Schneckendrehzahl betrug 400 U/min und die Ausstoßkapazität betrug 5 kg/Stunde, und das Verhältnis zwischen den vulkanisierten EPDM-Kautschukstücken und dem PP-Harz (vulkanisierte EPDM-Harzstücke/PP-Harz) betrug 30 Gewichtsteile/70 Gewichtsteile.

**[0200]** Anschließend wurden die Pellets des wiederaufbereiteten Kautschukverbunds, die durch das Extrusionsverfahren erhalten worden sind, durch Spritzgießen bei 200°C geformt, um einen aus dem wiederaufbereiteten Kautschukverbund hergestellten Formgegenstand zu erhalten.

**[0201]** Die physikalischen Eigenschaften des so erhaltenen Formgegenstands wurden bestimmt. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 21 MPa, die Reißdehnung 400 % und die Izod-Schlagfestigkeit 320 J/m betragen, wie es in der Tabelle 7 gezeigt ist. Diese hervorragenden Eigenschaften können auf eine Bindung zwischen dem EPDM-Kautschuk und dem Ruß zurückgeführt werden, wodurch der Ruß während des Knetens nicht in die PP-Harzphase wandern konnte, was zu einer Verhinderung der Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften und auch zu einer Zunahme der Verträglichkeit zwischen dem PP-Harz und dem EPDM-Kautschuk durch die Bildung eines Radikals bei der Wiederaufbereitung führte, was auch zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führte.

**[0202]** Ein wiederaufbereiteter Kautschukverbund in diesem Beispiel zeigte Eigenschaften, die mit einem Material, das in einer herkömmlichen Wiederverwendung von vulkanisiertem Kautschuk verwendet wurde, nicht erreicht werden konnten, wie es im nachstehenden Vergleichsbeispiel 10 beschrieben ist, und kann deshalb breit eingesetzt werden.

## Vergleichsbeispiel 8

**[0203]** Unter Verwendung nur des PP-Harzes, das im Beispiel 4 eingesetzt worden ist, wurde ein Schmelzvorgang bei 230°C durchgeführt. Dann wurde das Spritzgießen bei 200°C durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten. Die physikalischen Eigenschaften dieses Gegenstands wurden bestimmt und die Ergebnisse waren schlechter als diejenigen im Beispiel 4, wie es in der Tabelle 7 gezeigt ist.

## Vergleichsbeispiel 9

**[0204]** Ein nicht durch Schwefel vernetzter EPDM-Kautschuk (ohne Zugabe eines Vulkanisiermittels) wurde hergestellt. Dieser unvulkanisierte EPDM-Kautschuk enthielt 50 Gew.-% Ruß. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 4 durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten.

**[0205]** Die physikalischen Eigenschaften dieses Formgegenstands wurden bestimmt und die Ergebnisse waren schlechter als diejenigen im Beispiel 4, wie es in der Tabelle 7 gezeigt ist. Dies kann auf die Wanderung einer großen Menge des Rußes, der in der PP-Harzphase enthalten ist, in den Kautschuk zurückzuführen sein.

## Vergleichsbeispiel 10

**[0206]** Ein vulkanisiertes EPDM-Kautschukpulver (Teilchengröße: 100 µm), das durch Gefriermahlen erhalten worden ist, wurde während des Spritzgießens einem PP-Harz zugesetzt. Die zugesetzte Menge betrug 30 Gewichtsteile zu 70 Gewichtsteilen des PP-Harzes.

**[0207]** Die physikalischen Eigenschaften des so erhaltenen Formgegenstands wurden bestimmt und die Ergebnisse waren schlechter als diejenigen im Beispiel 4, wie es in der Tabelle 7 gezeigt ist. Dies kann auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass der EPDM-Kautschuk lediglich als Fremdkörper vorlag, der nicht dazu diente, die physikalischen Eigenschaften des Verbunds zu verbessern.

Tabelle 7

(Gew.-%)

	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 8	Vergleichsbeispiel 9	Vergleichsbeispiel 10
Wiederaufbereiteter EPDM	30 (CB50%)*	-	-	-
Unvulkanisierter EPDM	-	-	30 (CB50%)*	-
Vulkanisiertes Kautschukpulver EPDM	-	-	-	30
PP	70	100	70	70
Zugfestigkeit (MPa)	21	33	15	12
Reißdehnung (%)	400	250	120	60
Izod-Schlagfestigkeit (J/m)	320	40	97	50

\*CB50%: 50 Gew.-% Ruß, die in jedem EPDM enthalten waren.

## Beispiel 5

**[0208]** Ein PA 6 wurde als thermoplastisches Harz verwendet. Das Verhältnis zwischen den vulkanisierten EPDM-Kautschukstücken und dem PA 6-Harz (vulkanisierte EPDM-Kautschukstücke/PA 6-Harz) betrug 80 Gewichtsteile/20 Gewichtsteile. Ansonsten wurden Bedingungen entsprechend Beispiel 4 eingesetzt, um die Wiederaufbereitung und das Schmelzkneten durchzuführen.

**[0209]** Anschließend wurde das geknetete Material zusammen mit 0,8 Gewichtsteilen Schwefel, 1,7 Gewichtsteilen Zinkoxid, 0,3 Gewichtsteilen Stearinsäure, 0,67 Gewichtsteilen NOCCER TT und 0,17 Gewichtsteilen NOCCER M, bezogen auf 100 Gewichtsteile der EPDM-Kautschukkomponente, die darin enthalten ist, walzengeknetet, und anschließend wurde für 20 min bei 160°C eine Pressvulkanisierung durchgeführt, wobei ein revulkanisierter Kautschukformgegenstand mit einer Dicke von 2 mm und 30 cm im Quadrat erhalten wurde.

**[0210]** Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich der physikalischen Eigenschaften untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 19 MPa, die Reißdehnung 600 und die Härte (gemäß JIS-A) 78 betragen, wie es in der Tabelle 8 gezeigt ist. Eine Untersuchung des Formgegenstands unter Verwendung eines Elektronenmikroskops zeigte, dass das PA 6 in Form feiner Teilchen mit einer Größe von etwa 10 µm in dem wiederaufbereiteten Kautschuk vorlag. Solche zufrieden stellenden physikalischen Eigenschaften können auf eine erhöhte Verträglichkeit zwischen dem EPDM-Kautschuk und dem PA 6 durch die Radikalbildung zurückzuführen sein, die in dem EPDM bei der Wiederaufbereitung stattfindet.

**[0211]** Demgemäß zeigte sich, dass es sich bei dem revulkanisierten Kautschukverbund in diesem Beispiel, der durch die Nutzung dieses Wiederaufbereitungsverfahrens eines vulkanisierten Kautschuks erhalten worden ist, um ein nützliches Gemischmaterial handelt.

## Beispiel 6

**[0212]** Ein Formgegenstand in diesem Beispiel wurde entsprechend Beispiel 5 erhalten, jedoch wurde zusammen mit dem PA 6 unter Verwendung einer Seiteneinspeisevorrichtung während der Wiederaufbereitung auch 1 Gewichtsteil Maleinsäureanhydrid zugesetzt. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 5

durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten.

**[0213]** Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich der physikalischen Eigenschaften untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit, die Reißdehnung und die Härte wie die im Beispiel 5 erhaltenen Werte zufrieden stellend waren, wie es in der Tabelle 8 gezeigt ist.

**[0214]** Darüber hinaus lag das PA 6 in Form feiner Teilchen mit einer Größe von etwa 1 µm in dem wiederaufbereiteten Kautschuk vor. Dies kann auf das Maleinsäureanhydrid zurückzuführen sein, das als reaktives verträglich machendes Mittel wirkte, das die Verträglichkeit zwischen dem EPDM-Kautschuk und dem PA 6 weiter auf ein Niveau verbesserte, das höher war als dasjenige im Beispiel 5. Demgemäß zeigte sich, dass es sich bei dem revulkanisierten Kautschukverbund in diesem Beispiel, der durch die Nutzung dieses Wiederaufbereitungsverfahrens eines vulkanisierten Kautschuks erhalten worden ist, um ein nützliches Gemischmaterial handelt.

#### Vergleichsbeispiel 11

**[0215]** 80 Gewichtsteile eines unvulkanisierten EPDM-Kautschuks (ohne Zugabe eines Vulkanisiermittels) und 20 Gewichtsteile des PA6-Harzes wurden bei 230°C schmelzgeknetet und unter Bedingungen entsprechend Beispiel 5 vulkanisiert. Die Mengen des Schwefels, des Zinkoxids, der Stearinsäure, des NOCCELER TT und des NOCCELER M wurden bei der Vulkanisierung wie im Beispiel 5 eingesetzt. Auf diese Weise wurde ein Formgegenstand erhalten, der aus einem vulkanisierten Kautschukverbund hergestellt worden ist. Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich der physikalischen Eigenschaften untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass der Formgegenstand dieses Beispiels eine Zugfestigkeit und eine Reißdehnung aufwies, die niedriger waren als diejenigen, die im Beispiel 5 oder 6 festgestellt wurden. Darüber hinaus bildete das PA 6 relativ größere Teilchen, wie z.B. Teilchen mit einer Größe von etwa 100 µm. Die Verträglichkeit zwischen dem EPDM-Kautschuk und dem PA 6-Harz war schlecht. Dies kann auf die Radikalbildung bei der Wiederaufbereitung, die Wanderung des Rußes in die Harzphase, die Differenz bei der erhaltenen Scherbeanspruchung zwischen dem wiederaufbereiteten Kautschuk und dem unvulkanisierten Kautschuk und die Differenz bei der Viskosität zwischen den beiden während des Knetens zurückzuführen sein.

(Gewichtsteile)

	Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel 11
Wiederaufbereiteter EPDM	80	80	-
Unvulkanisierter EPDM	-	-	80
PA 6	20	20	20
Maleinsäureanhydrid	-	1	-
Zugfestigkeit (MPa)	19	20	13
Reißdehnung (%)	600	630	280
Härte (JIS-A)	78	77	80
Teilchengröße (µm)	10	1	100

#### Beispiel 7

**[0216]** Entsprechend Beispiel 4 wurde ein Schwefel-vernetzter EPDM-Kautschukabfall, der 50 Gew.-% Ruß enthielt, als vulkanisierter Kautschuk verwendet und zu Stücken von etwa 10 mm im Quadrat zerkleinert, die als Proben zur Wiederaufbereitung verwendet wurden. Als thermoplastisches Harz wurden Pellets eines PP-Harzes eingesetzt. Das Verhältnis zwischen dem Schwefel-vernetzten EPDM-Kautschuk und dem PP-Harz (Schwefel-vernetzter EPDM-Kautschuk/PP-Harz) betrug 30 Gewichtsteile/70 Gewichtsteile. Das PP-Harz wurde entsprechend Beispiel 4 unter Verwendung einer Seiteneinspeisevorrichtung zugesetzt, jedoch diesmal zusammen mit Talk. Das Spritzgießen wurde bei 200°C durchgeführt. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 4 durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten.

**[0217]** Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich der physikalischen Eigenschaften untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 23 MPa, die Reißdehnung 400 oder mehr, die Izod-Schlagfestigkeit 300 J/m, die Rockwell-Härte (R-Skala) 70 und die Wärmeverformungstemperatur bei 455 kPa 115°C betragen, wobei keine elektrische Ladung festgestellt wurde, wie es in der Tabelle 9 gezeigt ist.

**[0218]** Die Untersuchung des Formgegenstands unter Verwendung eines Elektronenmikroskops zeigte, dass

das PP-Harz eine Matrixphase bildete und dass der wiederaufbereitete Kautschuk, der aus dem EPDM-Kautschuk erhalten worden ist, eine Dispersionsphase bildete.

**[0219]** Die EPDM-Teilchen wiesen eine feine Dispersion von etwa 5 µm auf. Da der Formgegenstand in diesem Beispiel eine große Menge Ruß in der Kautschukphase des wiederaufbereiteten Kautschuks enthielt, zeigte dieser Eigenschaften, die von den Eigenschaften des nachstehend beschriebenen Vergleichsbeispiels 12 verschieden waren, bei dem kein Ruß zugesetzt wurde.

**[0220]** Diese vorstehend beschriebenen zufrieden stellenden Ergebnisse können auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass der in dem wiederaufbereiteten Kautschuk enthaltene Ruß nicht in die Matrixphase wanderte, die aus dem PP-Harz bestand, da dieser an den EPDM gebunden war, wodurch keine Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften verursacht wurde.

#### Vergleichsbeispiel 12

**[0221]** Ein unvulkanisierter EPR (Ethylen-Propylen-Kautschuk) und ein unvulkanisierter EBR (Ethylen-Butylen-Kautschuk) wurden hergestellt. Diese enthielten weder Vulkanisiermittel noch Ruß. Dieser unvulkanisierte EPR und unvulkanisierte EBR wurden bei 230°C schmelzgeknetet. Ansonsten wurde das Verfahren entsprechend Beispiel 7 durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten.

**[0222]** Gemäß der Tabelle 9 waren verschiedene physikalische Parameter des Formgegenstands schlechter als diejenigen, die bei dem Beispiel 7 festgestellt worden sind.

Tabelle 9

(Gewichtsteile)

	Beispiel 7	Vergleichsbeispiel 12
Wiederaufbereiteter EPDM	30 (CB50%)*	-
Unvulkanisierter EPR, EBR	-	15, 15
PP	70	70
Talk	10	10
Zugfestigkeit (MPa)	23	18
Reißdehnung (%)	400 oder mehr	400 oder mehr
Izod-Schlagfestigkeit (J/m)	300	250
Rockwell-Härte (R-Skala)	70	65
Wärmeverformungstemperatur (455 kPa)	115°C	110°C
Elektrische Ladung	keine	festgestellt
Teilchengröße (µm)	5	5
Oberflächenqualität	gut	gut

\*CB50%: 50Gew.-% Ruß, die in jedem EPDM enthalten waren.

#### Beispiel 8

**[0223]** Ein Schwefel-vernetzter EPDM-Kautschukabfall, der 50 Gew.-% Ruß enthielt, wurde als vulkanisierter Kautschuk verwendet und zu Stücken von etwa 10 mm im Quadrat zerkleinert, die als Proben zur Wiederaufbereitung verwendet wurden. Als thermoplastisches Harz wurden Pellets eines PP-Harzes eingesetzt.

**[0224]** Die vulkanisierten Kautschukstücke wurden in einen Doppelschneckenextruder eingebracht, in dem die Wiederaufbereitung bei 300°C durchgeführt wurde. Bei der Hälfte dieses Vorgangs wurde das PP-Harz unter Verwendung einer Seiteneinspeisevorrichtung zugesetzt, wodurch die Wiederaufbereitung des vulkanisierten Kautschuks gleichzeitig mit dem Schmelzkneten bewirkt wurde. Nach der Zugabe des PP-Harzes wurde die Knettemperatur auf 230°C gesenkt. Die Schneckendrehzahl betrug 400 U/min und die Ausstoßkapazität betrug 5 kg/Stunde, und das Verhältnis zwischen den vulkanisierten EPDM-Kautschukstücken und dem

PP-Harz (vulkanisierte EPDM-Kautschukstücke/PP-Harz) betrug 80 Gewichtsteile/20 Gewichtsteile.

**[0225]** Anschließend wurden die Pellets, die aus dem Kautschukverbund bestanden, der durch das Extrusionsverfahren erhalten worden ist, in eine Spritzgussmaschine eingebracht, mit der das Spritzgießen bei 200°C durchgeführt wurde, um einen aus dem Kautschukverbund hergestellten Formgegenstand zu erhalten.

**[0226]** Der so erhaltene Formgegenstand wurde bezüglich der physikalischen Eigenschaften untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 7 MPa, die Reißdehnung 430 % und der Druckverformungsrest 50 % betragen.

#### Vergleichsbeispiel 13

**[0227]** Unter Verwendung der Pellets des PP-Harzes und des unvulkanisierten EPDM-Kautschuks, der 50 Gew.-% Ruß enthielt, der im Beispiel 8 verwendet wurde, wurde ein Schmelzverfahren bei 230°C durchgeführt. Dann wurde das Spritzgießen bei 200°C durchgeführt, um einen Formgegenstand zu erhalten. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 2 MPa, die Reißdehnung 300 % und der Druckverformungsrest 80 % betragen.

#### Beispiel 9

**[0228]** Eine Kautschukzusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 8 hergestellt, jedoch wurden anstelle des PP-Harzes Pellets eines PE-Harzes verwendet. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 5,5 MPa, die Reißdehnung 400 % und der Druckverformungsrest 55 % betragen.

#### Vergleichsbeispiel 14

**[0229]** Eine Kautschukzusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie im Vergleichsbeispiel 13 hergestellt, jedoch wurden anstelle des PP-Harzes Pellets eines PE-Harzes verwendet. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Zugfestigkeit 2 MPa, die Reißdehnung 250 % und der Druckverformungsrest 80 % betragen.

### Patentansprüche

1. Eine Kautschukzusammensetzung, die (1) einen wiederaufbereiteten Kautschuk, der durch Anwenden von Wärme und einer Scherbeanspruchung auf einen vulkanisierten Kautschuk erhalten wird, und (2) ein thermoplastisches Harz oder einen unvulkanisierten frischen Kautschuk und ein thermoplastisches Harz umfasst, wobei der wiederaufbereitete Kautschuk 40 Gew.-% oder mehr eines Toluol-unlöslichen Gelkomponentenrückstands enthält und die Netzwerkkettendichte des Kautschuks in der Gelkomponente auf der Basis der Netzwerkkettendichte des Kautschuks des vulkanisierten Kautschuks 1/20 bis 1/4 beträgt.

2. Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1, bei welcher der wiederaufbereitete Kautschuk weniger als 80 Gew.-% eines Toluol-unlöslichen Gelkomponentenrückstands enthält.

3. Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, bei welcher der vulkanisierte Kautschuk ein vernetzter Rohkautschuk im Zustand eines Elastomers oder eines Kautschuks ist, oder bei welcher der vulkanisierte Kautschuk mindestens ein Kautschuk ist, der aus der Gruppe bestehend aus Kautschukprodukten, gebrauchtem Kautschukabfall, Resten von frischen Kautschukmaterialien und nicht erfolgreich geformten Kautschukgegenständen ausgewählt ist.

4. Kautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei welcher der Gelgehalt einer Kautschukpolymerkomponente in der Kautschukzusammensetzung 20 bis 70 Gew.-% einer Kautschukpolymerkomponente des vulkanisierten Kautschuks beträgt.

5. Kautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welcher der unvulkanisierte frische Kautschuk mindestens ein Kautschuk ist, der aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuken, Butadienkautschuken, Isoprenkautschuken, Butylkautschuken, Ethylen-Propylen-Kautschuken, Styrol-Butadien-Kautschuken, Chloroprenkautschuken, Nitrilkautschuken, Acrylkautschuken, Acrylnitril-Butadien-Kautschuken, Epichlorhydrinkautschuken, Silikonkautschuken und Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren ausgewählt ist.

6. Kautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welcher der wiederaufbereitete Kautschuk in der Kautschukzusammensetzung in Form von Mikroteilchen mit einer maximalen Teilchengröße

von 100 µm oder weniger dispergiert ist und/oder bei welcher der wiederaufbereitete Kautschuk an einem radikalisch aktiven Punkt auf der Oberfläche eines Teilchens des wiederaufbereiteten Kautschuks chemisch an den frischen Kautschuk und/oder das thermoplastische Harz bindet.

7. Kautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der das thermoplastische Harz mit einem Radikal reagieren kann, das durch Devulkanisieren des vulkanisierten Kautschuks gebildet worden ist, vorzugsweise bei der das thermoplastische Harz mindestens ein Harz ist, das aus der Gruppe bestehend aus Polyamidharzen, Polyesterharzen, Polyacrylnitrilharzen, thermoplastischen Polyurethanharzen, Polypropylenharzen, Polyethylenharzen, Harzen auf Polystyrol-Basis, Harzen auf Acrylnitril-Styrol-Basis, Polycarbonaten und Polyacetalharzen ausgewählt ist.

8. Kautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der das Gewichtsverhältnis des thermoplastischen Harzes zu dem vulkanisierten Kautschuk (thermoplastisches Harz/vulkanisierter Kautschuk) im Bereich von 5/95 bis 95/5 liegt.

9. Kautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der dem wiederaufbereiteten Kautschuk Ruß zugesetzt worden ist und bei der ein solcher wiederaufbereiteter Kautschuk, dem der Ruß zugesetzt worden ist, in dem thermoplastischen Harz dispergiert ist und Kautschukmoleküle in dem wiederaufbereiteten Kautschuk zusammen mit dem Ruß ein Kohlenstoffgel bilden, wobei die Menge des Rußes in dem wiederaufbereiteten Kautschuk vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% beträgt.

10. Ein Verfahren zum Herstellen einer Kautschukzusammensetzung, das den Schritt des Erhitzens und Ausübens einer Scherbeanspruchung auf einen vulkanisierten Kautschuk zusammen mit einem thermoplastischen Harz bei einer Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt des thermoplastischen Harzes und auch nicht unter der Devulkanisierungstemperatur des vulkanisierten Kautschuks umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die Temperatur des Erhitzens so eingestellt wird, dass die Hauptkette des vulkanisierten Kautschuks nicht vor den anderen Teilen gespalten wird.

12. Ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, umfassend die Schritte:  
Behandeln eines vulkanisierten Kautschuks mit Wärme und einer Scherbeanspruchung zum Erzeugen eines wiederaufbereiteten Kautschuks, in dem 40 Gew.-% oder mehr eines Toluol-unlöslichen Gelkomponentenrückstands vorliegen und die Netzwerkkettendichte des Kautschuks in der Gelkomponente auf der Basis der Netzwerkkettendichte des Kautschuks des vulkanisierten Kautschuks 1/20 bis 1/4 beträgt, und  
Mischen des wiederaufbereiteten Kautschuks mit einem thermoplastischen Harz oder einem unvulkanisierten frischen Kautschuk und einem thermoplastischen Harz.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das Erhitzen, das mit dem vulkanisierten Kautschuk durchgeführt wird, bei einer Temperatur durchgeführt wird, die ein Spalten der Vernetzungspunkte in dem vulkanisierten Kautschuk ermöglicht, jedoch kein vorhergehendes Spalten der Hauptkette der Kautschukmoleküle verursacht.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei welchem dem vulkanisierten Kautschuk Ruß zugesetzt wird und der vulkanisierte Kautschuk in dem Zustand des gleichzeitigen Vorliegens eines thermoplastischen Harzes unter einer Scherbeanspruchung erhitzt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, bei dem die Temperatur des Erhitzens in einem Bereich von 180°C bis 350°C liegt und/oder bei dem die Scherbeanspruchung in einem Bereich von 10 bis 150 kg/cm<sup>2</sup> liegt.

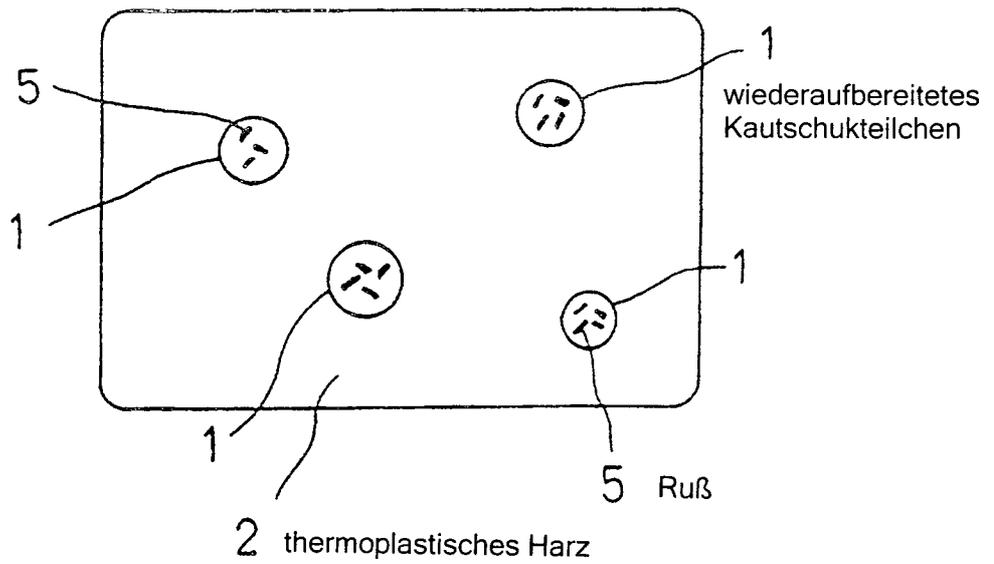
Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

**Fig. 1**



(53000-fache Vergrößerung)

**Fig. 2**



*Fig. 3*



(13000-fache Vergrößerung)