

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年12月14日 (14.12.2000)

PCT

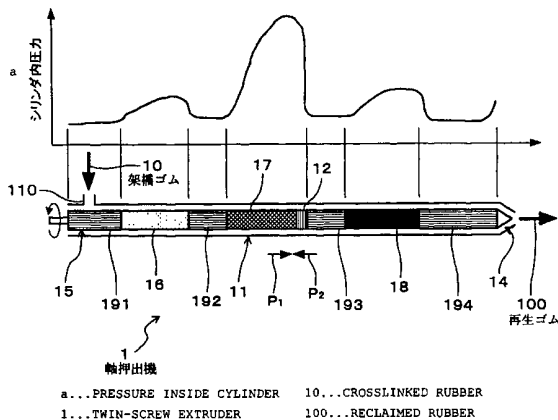
(10) 国際公開番号  
WO 00/74914 A1

- (51) 国際特許分類: B29B 17/00, C08J 11/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03713
- (22) 国際出願日: 2000年6月7日 (07.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/161080 1999年6月8日 (08.06.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 Aichi (JP). 豊田合成株式会社 (TOYODA GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒452-8564 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松下光正 (MAT-SUSHITA, Mitsumasa) [JP/JP]. 毛利 誠 (MOURI, Makoto) [JP/JP]. 岡本浩孝 (OKAMOTO, Hiroataka) [JP/JP]. 福森健三 (FUKUMORI, Kenzo) [JP/JP]. 佐藤 紀夫 (SATO, Norio) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 株式会社 豊田中央研究所内 Aichi (JP). 福田政仁 (FUKUTA, Masahito) [JP/JP]; 〒462-0015 愛知県名古屋市区中味鏡3丁目 916 102号 Aichi (JP). 本多秀亘 (HONDA, Hidenobu) [JP/JP]; 〒491-0037 愛知県一宮市貴船2丁目12の13 607号 Aichi (JP). 中島克巳 (NAKASHIMA, Katsumi) [JP/JP]; 〒491-0135 愛知県一宮市光明寺字北道手 269-4 Aichi (JP). 渡辺 有 (WATANABE, Tamotsu) [JP/JP]; 〒492-8268 愛知県稲沢市朝府町6-17 Aichi

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF RECLAIMING CROSSLINKED RUBBER

(54) 発明の名称: 架橋ゴムの再生方法



(57) Abstract: A method of crosslinked-rubber reclamation by which various crosslinked rubbers difficult to reclaim can be reclaimed. The method of reclaiming a crosslinked rubber (10) comprises a reclamation step in which a shear force is applied to the crosslinked rubber (10), wherein the maximum pressure in the reclamation step is 1.5 MPa or higher.

(57) 要約:

本発明は、再生困難な各種架橋ゴムの再生可能とする架橋ゴムの再生方法を提供することを目的とする。

本発明は、架橋ゴム10に剪断力を加えて架橋ゴムの再生する再生工程を有する架橋ゴム10の再生方法において、上記再生工程における最大圧力は1.5MPa以上である。

WO 00/74914 A1



(JP). 大塚繁樹 (OTSUKA, Shigeki) [JP/JP]. 大脇雅夫 (OWAKI, Masao) [JP/JP]; 〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士 高橋祥泰, 外 (TAKAHASHI, Yoshiyasu et al. et al.); 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 架橋ゴムの再生方法

## 技術分野

- 5 本発明は、非硫黄架橋ゴム、スポンジゴム、シリコーンゴム、ジエン系ゴム等の各種架橋ゴムの再生方法に関する。

## 背景技術

- 従来、タイヤ廃材等のゴム成形品の廃棄物、ゴム成形品の製造工程において生じる端材、不良品等の各種架橋ゴムの再利用方法としては、熱と剪断力  
10 とを加えて架橋ゴスを再生ゴムとなす再生方法が知られている。

熱と剪断力とが架橋ゴスを構成するゴム分子間の架橋点を切断するため、上記再生方法によればゴム分子が未架橋と同様の状態になるのである。

このような再生ゴスを単独で再架橋する、または再生ゴムと新品の未架橋ゴムとを混合して再架橋することで再生ゴム成形品を得ることができる。

- 15 これにより、架橋ゴムがリサイクルできる。

しかしながら、上記従来技術では再生困難または再生不可能な架橋ゴムが幾種類か存在する。

- 例えば、非硫黄架橋ゴム（過酸化物架橋ゴム）等は熱と剪断力とを加えても、剪断力により粉体化するだけで殆ど架橋点が切断されない。粉体化が進  
20 み、微粉化することでそれ以上剪断力がゴム分子にかからなくなるためと考えられる。

また、例えば発泡相を有するスポンジゴム、または該スポンジゴムと通常の架橋ゴム（ソリッドゴム）とよりなるブレンドゴスを従来技術によって再生すると、次のような問題が生じていた。

- 25 また、スポンジゴムは、内包する空気等のガス成分のために熱伝導率が低く、予熱に時間がかかり、可塑化の進行が遅い。また、嵩密度が低く、剪断

し難いため、可塑化の進行が遅い。よって、再生処理に長時間を要する。

また、内包するガス成分により、再生処理中に圧力変動が発生し、脈動、ゴムの異常吹出し、吹戻し等のトラブルが発生するおそれがあり、安定な再生処理が困難であった。

- 5     また、例えばシリコーンゴムやシリコーンゴムを含むブレンドゴムは従来方法での再生はできなかった。

これは、シリコーンゴムの主鎖や架橋点が熱に対して安定であり、切断が困難だからである。また、酸素雰囲気では酸化劣化により分子間の再結合が発生するためである。

- 10    また、例えば自動車用タイヤに使用されているブタジエン系ゴムと天然ゴムとのブレンドゴム等は再生中に空気により酸化劣化し、ゴム分子の主鎖切断が起こって低分子量化したり、あるいは分子間が再架橋されてしまう。このため、従来方法では品質に優れる再生は困難であった。

- 15    本発明はかかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、再生困難な各種架橋ゴムを再生可能とする架橋ゴムの再生方法を提供しようとするものである。

#### 発明の開示

- 20    本発明は、架橋ゴムに剪断力を加えて架橋ゴムの再生する再生工程を有する架橋ゴムの再生方法において、上記再生工程における最大圧力は1.5 MPa以上であることを特徴とする架橋ゴムの再生方法である。

本発明において最も注目すべきことは、再生工程の最大圧力を1.5 MPa以上としたことである。

最大圧力が1.5 MPa未満である場合には、架橋ゴムが再生できないおそれがある。

- 25    最大圧力の好ましい上限は100 MPaである。100 MPaより高い最大圧力を実現可能な装置は非常に大がかりとなるため、実現困難となるおそ

れがある。

好ましい最大圧力の下限は2 MP aであり、一層好ましい最大圧力の下限は3 MP aである。

このように再生工程の圧力を高めることで、従来方法では十分な剪断力がかからないため再生が困難であった架橋ゴムのゴム分子に対し十分な剪断力を付与することが可能となり、架橋点を効率よく切断して再生困難な架橋ゴムを再生することができる。

以上のごとく、本発明によれば、再生困難な各種架橋ゴムを再生可能とする架橋ゴムの再生方法を提供することができる。

10 本発明の再生工程は、予熱工程と可塑化工程とからなることが望ましい。この可塑化工程で剪断力を加え、最大圧力を1.5 MP a以上とするのが望ましい。

本発明にかかる再生方法において、剪断力による発熱及び／又は外部からの加熱により、再生されるべき架橋ゴムの温度が上昇する。これが予熱工程  
15 である。

予熱工程により架橋ゴムがある温度に達し、更に剪断力が加えられると、架橋ゴムの架橋点及び／または主鎖の一部の分解が始まり、架橋ゴムが軟化する。これが可塑化工程である。

本発明の再生方法にかかる各工程は独立に行うこともできるが、生産効率  
20 の観点から一つの容器内で各工程を連続的に実行することが好ましい。この場合、各工程の境界がはっきりとせず、プロセスが連続的、同時に進行する場合もある。

上記二工程の後に、軟化した架橋ゴムに更に剪断力を加えて、十分に架橋点を切断し、ゴム分子をばらばらとして混じり合わせる工程を行なうことも  
25 できる。この工程が混練工程である。これにより、品質が均一な再生ゴムを得ることができる。

また、例えば、他の材料とのブレンド工程、加硫剤添加による再架橋工程、脱臭、脱揮、排気工程、添加剤、反応剤の添加による変性改質工程等の上記以外の工程を加えることもある。

5 本発明にかかる再生方法において、架橋ゴムに対するせん断は架橋ゴムの架橋点が切断されかつ架橋ゴムを構成するゴム分子の主鎖の切断が過度に生じない程度の温度になるように行うことが好ましい。

加える剪断力が大きければ大きいほど架橋点の切断が生じ易くなるため、剪断力が大きければ大きいほど再生時の温度（架橋ゴム及び／又は再生ゴムの温度）を低くすることができる。

10 具体的には、再生工程は100℃～520℃で行うことが好ましい。100℃未満で行う場合には、架橋点等の切断が十分に進行しないおそれがある。また、520℃より高い場合には、主鎖の切断が過度に進行し、再生ゴムの物性が低下するおそれがある。また、上記温度範囲の上限は450℃とすることがより好ましい。

15 再生工程においては、上記温度範囲となるように、必要に応じて加熱または冷却をする。せん断による架橋ゴムの発熱量が少なければ加熱し、多すぎる場合には冷却する。せん断による発熱量によって上記温度範囲になる場合には、外部からの熱の授受（加熱または冷却）をする必要はない。

20 上記温度範囲のより最適な範囲は架橋ゴムの種類によって異なる。例えば、自動車用タイヤ等を再生する場合には、180～360℃が好ましい温度範囲となる。また、過酸化物架橋EPDM等を再生する場合には、220℃～450℃が好ましい温度範囲となる。

再生時の温度範囲の上限は再生時間によって異なり、短時間であれば温度を高くする必要がある。

25 本発明において加えられる剪断力は可塑化工程において1～100MPaであることが望ましい。1MPa未満では架橋点の切断の促進を十分に実行

できず、再生の効率が低下するおそれがある。100MPaより大である場合には、剪断力により架橋点の切断だけでなく、主鎖の切断も過度に進行し、再生ゴムの物性が低下するおそれがある。

なお、より好ましい剪断力の上限は15MPaである。

- 5 剪断力の最適な範囲も架橋ゴムの種類により異なるが、例えば乗用車用タイヤでは1～5MPaとすることが最も好ましい。また、架橋ゴムとして過酸化物架橋EPDM等を利用する場合には3～10MPaとすることが好ましい。

10 上記剪断力は、剪断を加えるに当たり使用した装置における剪断速度とその時の架橋ゴムの粘度との積より算出することができる。

上記架橋ゴムとしては、非硫黄系架橋ゴムである過酸化物架橋ゴム等を挙げることができる。

15 上記過酸化物架橋ゴムとしては、EPDM（エチレンプロピレンジエン共重合体）、EPR（エチレンプロピレンゴム）、NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、シリコーンゴム等の過酸化物系架橋剤で架橋させた架橋ゴムが挙げられる。

これらの架橋ゴムに対し剪断力を加えて再生を試みた場合、剪断力により粉体化するだけで殆ど架橋点が切断されない。粉体化が進み、微粉化することでそれ以上剪断力がゴム分子にかからなくなるためと考えられる。

20 本発明によればこのような架橋ゴムやこのような架橋ゴムを含むブレンドゴムを再生することができるため、より多くの種類のゴム製品のリサイクルが可能となる。

本発明は上述した以外の架橋ゴムについても適応可能である。

25 本発明にかかる再生方法においても、従来技術と同様に着色剤、フィラー、酸化防止剤等の各種添加物や再生促進剤等を利用できる。

次に、架橋ゴムに剪断力を加えて架橋ゴムを再生する再生工程を有する架

橋ゴムの再生方法において、上記架橋ゴムはスポンジゴムであり、上記再生工程における充満率は80vol%以上であることを特徴とする架橋ゴムの再生方法がある。

本発明において最も注目すべきことは、再生工程の充満率を80vol%以上としたことである。

充満率が80vol%未満である場合には、架橋ゴムの熱伝導率が低く、予熱の進行が遅く、再生効率が低下するおそれがある。また、予熱工程より可塑化工程へと進行した際に架橋ゴムに対する剪断力の伝達が不十分となり、架橋点の切断が困難なため、再生効率が低下したり、再生が不十分となってしまうおそれがある。

更に望ましい充満率は95vol%以上である。

本発明の再生工程は、予熱工程と可塑化工程とからなることが望ましい。この場合には、可塑化工程の充満率を80vol%以上とするのが望ましい。また、可塑化工程の後に脱揮工程を設けることが望ましい。

15 充満率とは、再生工程（予熱工程及び可塑化工程）の各工程におけるスポンジゴムの滞留領域において、含有空気を除いたスポンジゴムのソリッド部の体積を滞留領域の体積で割った値である。

このように予熱工程及び可塑化工程の充満率を高めることで、内部に発泡相を含むスポンジゴムや該スポンジゴムが含まれたブレンドゴムが内包する20 ガスの容積が少なくなるため、これらの熱伝導率を高めることができ、予熱工程に要する時間を短縮することができる。

また、充満率を高めることでスポンジゴムの嵩密度を高めることができ、上記スポンジゴムに対し剪断力を効率よく付加することができる。このため、再生効率を高め、再生時間の短縮を図ることができる。

25 本発明では脱揮工程を設けてある。ここに脱揮工程とは再生処理が行われる場からガス成分を除去する工程である。

従って、再生処理中の急激な圧力変動が防止され、脈動、ゴムの異常吹出し、吹戻し等のトラブル発生を防止することができ、安全かつ安定に再生を行うことができる。これにより、再生困難な各種架橋ゴムを再生可能とする架橋ゴムの再生方法を提供することができる。

- 5 本再生方法においても、上述したごとく可塑化工程における最大圧力は1.5 MP a 以上であることが好ましい。

これにより、スポンジゴムの再生に必要な剪断力と最適な温度とを効率よく付与することができる。

- 10 最大圧力の好ましい上限は100 MP a である。100 MP a より大の圧力を実現可能な装置は非常に大がかりとなり、実現困難なためである。

最大圧力の好ましい下限は2 MP a である。一層好ましい最大圧力の下限は3 MP a である。

- 15 上記スポンジゴムとしては、発泡倍率が1.5倍以上のもの、また比重が0.75以下であるものが挙げられる。このものは通常の剪断力による再生方法では再生が困難であり、本発明にかかる再生方法が効果的に作用する。

また、上記スポンジゴムと他のゴムとをブレンドしたブレンドゴムであっても同様の効果を得ることができる。

本再生方法はスポンジゴムである硫黄架橋のEPDM等、各種の材料よりなるスポンジゴムについて適用することができる。

- 20 本発明にかかる再生の温度、剪断力であるが、上述と同様に再生は温度100℃～520℃で行うことが好ましい。また、上述と同様に剪断力は可塑化工程において1～100 MP a であることが望ましい。より好ましい上限は15 MP a である。

- 25 本発明においても上述した先の発明と同様に予熱工程、可塑化工程よりなり、脱揮工程は上記可塑化工程の後工程と同時に行う必要がある（実施形態例3参照）。

脱揮工程の実現としては、例えば、押出機を用いる場合としては、可塑化工程等の各工程をフルフラインクのスクリュで結び、その直上にベントを設置するという構造によるものが挙げられる。

その他の詳細は上述した再生方法と同様である。

- 5 上記再生方法は押出機を用いて実行されてなり、上記押出機において該押出機が有する押出口への架橋ゴムの送給を抑制する抑制手段により加圧することが好ましい。

架橋ゴムの送給が抑制されることで、シリンダ内での架橋ゴムの充満率を容易に高めることができる。

- 10 なお、本発明において架橋ゴムの送給は抑制されているが、停止されているわけではなく、徐々に押出口に向かって架橋ゴム（再生のプロセスが進行するため再生ゴムとなりつつある）は送出される。

- 上記抑制手段は、上記押出機がスクリュを有しており、該スクリュの方向を押出機の途中で切り替えられて構成されていることが好ましい（第1図参照）。これにより、架橋ゴムの送給抑制を容易に実現することができる。

例えば、上記押出機としては、例えば後述する第1図に示すごとく、押出口を有するシリンダと該シリンダ内に設置されたスクリュとよりなる二軸押出機が挙げられる。

- 20 このような二軸押出機を用いた場合、架橋ゴムはシリンダ内に投入され、このシリンダ内で外部熱源等により加熱され、またスクリュが回転することで架橋ゴムに剪断力が付与される。

- 上記スクリュは後述する第1図に示すごとく途中でスクリュの方向が切り替え構成されている。このスクリュをシリンダ内で回転させることで、切り替えられた部分を境にして、架橋ゴムがそれぞれ押出口の方向とその反対方向とに向かう力P1、P2を受けるため、この部分で架橋ゴムの送給が抑制、  
25 せき止められ、シリンダ内を加圧できる。または、架橋ゴムの送給が抑制、

せき止められることで、シリンダ内での架橋ゴムの充満率を高めることができる。

また、架橋ゴムに剪断力を加えて架橋ゴムを再生する再生工程を有する架橋ゴムの再生方法において、上記再生工程において主鎖切断剤が存在することを特徴とする架橋ゴムの再生方法がある。これによれば、非硫黄系架橋のシリコーンゴムのように従来の再生方法で再生困難であり、また主鎖切断が発生しても再生ゴムの品質に影響の生じ難い架橋ゴムの再生を行うことが可能となる。

以上のごとく、本発明によればシリコーンゴム等のような再生困難な各種架橋ゴムを再生可能とする架橋ゴムの再生方法を提供することができる。

上記主鎖切断剤としてはシロキサン結合を切断可能な物質を用いることが好ましい。これにより非硫黄系架橋のシリコーンゴムを構成するシロキサン結合が切断されるため、シリコーンゴムの再生を実現することができる。

上記物質としては、例えば、水酸化カリウム等の塩基性触媒、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒、塩酸や活性白土等のような酸触媒、水、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール等が挙げられる。

上記再生工程は、予熱工程及び可塑化工程を有してなり、上記主鎖切断剤は上記可塑化工程中に添加されることが好ましい。これにより主鎖切断剤を効率よく架橋ゴムに対し作用させることができる。

このように工程中に主鎖切断剤を加える場合は加圧ポンプを用いることが好ましい。または予め架橋ゴムに含浸させ、架橋ゴムと共存させる方法を利用することもできる。

また、本再生方法でも上述した再生方法と同様に予熱工程、可塑化工程よりなり、これらの工程は上述と同様である。

上記主鎖切断剤は上記架橋ゴム100重量部に対し、0.1～20重量部

加えることが好ましい。これにより、シリコンゴム等の主鎖を確実に切断  
することができ、架橋ゴムの再生を実現することができる。添加量が0.1  
重量部未満では架橋ゴムにおける主鎖切断が不十分となり、架橋ゴムの再生  
が困難となるおそれがあり、20重量部を越えた場合には、それ以上添加し  
5 ても特性が向上せず、再生能力が低下するだけでなく、未作用の主鎖切断剤  
が存在して、得られた再生ゴムの材料特性を低下させるおそれがある。

より好ましい下限は0.5重量部、より好ましい上限は5重量部である。

上述したように、上記再生工程は、100～520℃で行うことが好まし  
い。

10 次に、架橋ゴムに剪断力を加えて架橋ゴムの再生する再生工程を有する架  
橋ゴムの再生方法において、上記再生工程において上記架橋ゴムに対し圧力  
を付加すると共に上記再生工程を非酸化性雰囲気にて行なうことを特徴とす  
る架橋ゴムの再生方法がある。

非酸化性雰囲気とすることで、空気や酸素ガスにより再生ゴムが酸化劣化  
15 して、再生中に分子間の再架橋の発生を防止でき、再生ゴムの品質向上を図  
ることができる。

圧力を付加することで、従来方法では十分な剪断力がかからないため再生  
が困難であった架橋ゴムのゴム分子に対し十分な剪断力を付与することが可  
能となり、架橋点を効率よく切断して再生困難な架橋ゴムの再生することが  
20 できる。

本再生方法においても上記の再生方法と同様の予熱工程、可塑化工程を行  
なうことが好ましい。

上述したように、上記再生工程は100～520℃で行うことが好ましい。

酸化劣化が生じ易い架橋ゴムとしては、SBR（スチレンブタジエンゴム）、  
25 NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、BR（ブタジエンゴム）等のジ  
エン、ブタジエン系ゴム、またはこれらのジエン、ブタジエン系ゴムと他の

ゴムとよりなるブレンドゴムが挙げられる。

上記非酸化性雰囲気を実現する手段であるが、例えば後述する第4図に示すごとく、再生を行う装置（同図においては二軸押出機である）に架橋ゴムを投入する際、該架橋ゴムと共に大気が装置内に流入するが、この投入の際  
5 に周囲の雰囲気を大気から非酸化性ガスに置換する方法が挙げられる。

非酸化性雰囲気としては窒素ガス雰囲気等が利用できる。

本再生方法において得られた再生ゴムは架橋剤を加えて再度架橋し、ゴム成形品として再利用することができる。また、この再生ゴムに新品の未架橋  
10 ゴムを混合し、更に架橋剤を加えて再度架橋し、ゴム成形品として再利用することができる。

また、本再生方法より得られた再生ゴムは、トルエン（または再生ゴムの良溶媒）不溶のゲル成分が20重量%以上、さらに望ましくは30重量%以上、さらに望ましくは40重量%以上残存した状態にあることが好ましい。

トルエン不溶のゲル成分が20重量%未満である場合には、架橋結合切断  
15 だけでなく、ゴム分子の主鎖の切断も過度に進行しているおそれがあり、粘着性を帯びやすく、再生ゴムの物性や加工性が低下するおそれがある。

ゲル成分は90重量%未満が好ましく、更に好ましくは80重量%未満、更に望ましくは70重量%未満である。90重量%以上では架橋ゴムの再生が不十分であると思われる。このため、新品の未架橋ゴムへの分散性、粘着  
20 性が低下し、該再生ゴムを再架橋して得られるゴム成形品等の表面品質や機械的特性等が低くなるおそれがある。

なお、上記ゲル成分は再生された架橋ゴムの種類によって異なるが、例えばゴムの三次元架橋により形成されたポリマーゲル、ゴムとカーボンブラックからなるカーボンゲル、カーボンブラック等の無機物等からなる。

25 本再生方法より得られた再生ゴムにおけるゲル成分中のゴムの網目鎖濃度は、再生前の架橋ゴムの1/50～1/4の範囲であることが好ましい。こ

のような再生ゴムはゴム分子がある程度の架橋構造を保持した状態にある。

仮にゲル成分中のゴムの網目鎖濃度が再生前の架橋ゴム中の網目鎖濃度の $1/4$ を越える場合には、架橋ゴムの再生が不十分であるため、新品の未架橋ゴムへの分散性、相溶性が低くなるおそれがある。

- 5 一方、 $1/50$ 未満の場合には、架橋点の切断だけではなく、ゴム分子主鎖の切断も進行しているおそれがあり、粘着性を帯び易くなり、物性、加工性が低下するおそれがある。

さらに望ましくは $1/20 \sim 1/4$ の範囲であり、更には $1/20 \sim 1/8$ である。

- 10 本再生方法より得られた再生ゴムの $100^\circ\text{C}$ におけるムーニー粘度（ML $1+4$ ， $100^\circ\text{C}$ ）は $10 \sim 150$ であることが好ましい。ムーニー粘度が $150$ を越えた場合には、架橋ゴムの再生が不十分であるため、新品の未架橋ゴムへの分散性、相溶性が低くなるおそれがある。 $10$ 未満の場合はゴム分子の主鎖切断が生じているため、粘着性を帯び易くなり、物性が低下する
- 15 おそれがある。

より好ましくは $15 \sim 120$ の範囲であり、更に望ましくは $20 \sim 80$ の範囲である。

#### 図面の簡単な説明

- 20 第1図は、実施形態例1における、二軸押出機の説明図とシリンダ内の圧力分布を示す説明図、

第2図は、実施形態例2における、2つの脱揮ベントを設けた二軸押出機の説明図、

- 第3図は、実施形態例3における、3つの脱揮ベントを設けた二軸押出機
- 25 の説明図、

第4図は、実施形態例3における、ガス導入口を設けた二軸押出機の説明

図である。

発明を実施するための最良の形態

実施形態例 1

- 5 本発明の実施形態例にかかる架橋ゴムの再生方法につき、第 1 図を用いて説明する。

本例にかかる架橋ゴムの再生方法の概略について説明すると、架橋ゴムに熱と剪断力とを加え、かつ予熱工程、可塑化工程よりなり、上記可塑化工程における最大圧力は 1.5 MPa 以上とする。

- 10 また、本例では、可塑化工程の後に混練工程を行なう。

本例では次のような二軸押出機を用いて架橋ゴムの再生を行う。

第 1 図に示すごとく、二軸押出機 1 はスクリュ 15 が内蔵されたシリンダ 11 と、該シリンダ 11 に対し架橋ゴム 10 を導入する導入口 110 と、再生ゴム 100 が導出される押出口 14 とが設けてある。

- 15 また、上記スクリュ 15 の途中にスクリュの方向が変更された（切り替えられた）切替部 12 が設けてある。

加熱は図示を略した二軸押出機 1 の外部に設けた加熱器により実行され、また剪断力の付与は二軸押出機 1 におけるスクリュ 15 が回転することにより行われる。上記スクリュ 15 の回転速度や形状を適当に選ぶことにより剪

- 20 断力の大きさ等を制御することができる。

上記スクリュ 15 には切替部 12 が設けてあり、このスクリュ 15 が回転した場合、シリンダ 11 内の架橋ゴム 10 に対する圧力分布は第 1 図の線図に示すごとき状態となる。

- 25 切替部 12 を境として、架橋ゴム 10 はそれぞれ押出口 14 の方向とその反対方向とに向かう力 P1、P2 を受けるため、この部分において架橋ゴム 10 の送給が抑制され、圧力が高くなる。

次に、上記二軸押出機 1 を用いた再生方法について詳細に説明する。

第 1 図に示すごとく、シリンダ 1 1 に設けられた導入口 1 1 0 より細かく粉砕した架橋ゴム 1 0 を導入する。シリンダ 1 1 の内部は適当な温度に加熱されており、導入された架橋ゴム 1 0 はスクリュ 1 5 の回転により剪断力が付加されつつ徐々に押出口 1 4 の方向へ押し出され、移動する。架橋ゴム 1 0 は送りゾーン 1 9 1 を経て、予熱工程が実現される予熱ゾーン 1 6 に達する。

なお、上記予熱ゾーン 1 6 と以下に記載する送りゾーン 1 9 2 や可塑化ゾーン 1 7 とは境界がはっきりと区別できないことがある。

予熱ゾーン 1 6 を架橋ゴム 1 0 が進行し終えて、次の送りゾーン 1 9 2 に達する。徐々に架橋ゴム 1 0 の温度が上昇し、所定の温度に達した時点で、架橋ゴム 1 0 の架橋点の分解が始まる。これが可塑化工程であり、同図における符号 1 7 にかかる領域が可塑化工程が実現される可塑化ゾーンとなる。

そして、可塑化ゾーン 1 7 の終わりの部分にはスクリュの切替部 1 2 があるため、その近辺で架橋ゴムにかかる圧力が急上昇し、最大圧力となる。

可塑化された架橋ゴム 1 0 は次の送りゾーン 1 9 3 を進行する。そして、剪断力が加えられ、十分に架橋ゴム 1 0 の架橋点等が切断され、ゴム分子がばらばらになって混じりあい、再生ゴム 1 0 0 となる。これが混練工程であり、同図における符号 1 8 にかかる領域が混練工程が実現される混練ゾーンとなる。

最後に充分可塑化が進行した再生ゴム 1 0 0 が押出口 1 4 から押し出される。

次に、本例にかかる再生方法により得られた再生ゴムと従来方法による再生ゴムとを用意し、両者の性能について比較した。

これらの試料 1-1~5、比較試料 C 1-1~5 は表 1 に示すごとき架橋ゴムから得られた再生ゴムである。

各試料，比較試料の再生方法では，架橋ゴム100を一辺10mm以下の大きさに粉砕し，スクリュ径30mm，スクリュ長1200mmの第1図に示すごとき二軸押出機1に投入し，上述したごとき再生処理を行った。

また，再生の際の各種条件は表1に記載した。

- 5      ここに再生温度とは第1図にかかる可塑化ゾーン17における材料温度，処理能力は1時間当り導入口110よりシリンダ11内に投入した架橋ゴム10の量，剪断力は可塑化ゾーン17において再生途中の架橋ゴム10に付与された剪断力の大きさ，平均圧力は可塑化ゾーン17における平均の圧力，最大圧力は可塑化ゾーン17における最大の圧力で，スクリュ15の切替部
- 10    12近傍の圧力である。

同表によれば，本例にかかる試料1-1～5にかかる再生処理では架橋ゴムが可塑化し，二軸押出機の押出口より再生ゴムを得ることができた。

- 一方，比較試料C1-1～5にかかる再生処理では可塑化工程における最大圧力が1.5MPa未満と小さいことから，架橋ゴムは単に粉体化してしま
- 15    まい，再生ゴムとならなかった。また，比較試料C1-5に係る再生処理では架橋ゴムが可塑化したが，その再生ゴムの吐出圧は高く，流動性に劣っていた。

また，試料1-1～5及び比較試料C1-5にかかる，再生ゴムと該再生ゴムを再架橋して得られた再生ゴム成形品の性能について測定した。

- 20    まず試料1-1，試料1-2，試料1-4，試料1-5，比較試料C1-5について，ゲル分率，トルエン膨潤度を，試料1-1，試料1-4，試料1-5，比較試料C1-5について網目鎖濃度を，試料1-1～5及び比較試料C1-5について，ムーニー粘度を測定した。ここにゲル分率及びトル
- 25    エン膨潤度は再生状態の指標となる。また，ムーニー粘度は再生ゴムの流動性や加工性の指標となる。これらの値がある範囲内にあることで，架橋ゴムは十分に再生が進行し，加工性に優れた再生ゴムとなったことが分かる。

上記ゲル分率，トルエン膨潤度の測定方法について説明する。

再生ゴムの試験片（これをA片とする）0.1 gを正確に測定し，その100倍量のトルエンに72時間浸漬し，膨潤させた。

次に，膨潤しきった再生ゴムの試験片（これをB片とする）を取出し，表面の余分なトルエンを拭き取って，密閉容器に入れて重量を測定した。膨潤した再生ゴムの試験片（B片）を容器から取出し，12時間真空乾燥してトルエンを除去した。この乾燥した試験片（これをC片とする）の重量を測定した。

これらの値に基づいて次のようにゲル分率とトルエン膨潤度を決定した。

$$\begin{aligned} \text{(ゲル分率)} &= (\text{C片の重量}) / (\text{A片の重量}), \\ \text{(トルエン膨潤度)} &= (\text{B片の重量}) / (\text{C片の重量}), \end{aligned}$$

ただし，予め含まれるオイル分を補正する。

また，再生ゴムの網目鎖濃度であるが，膨潤させた後に乾燥させた試験片[C片]の重量と膨潤した試験片[B片]の重量とを用いてFlory-R  
ehnerの式より算出した。この結果を未再生の架橋ゴムを基準に相対値として網目鎖濃度の欄に記載した。

次に，ムーニー粘度をJIS K-6300に準じて測定した。

以上の測定結果を表2に記載した。

これらの結果より，試料1-1，試料1-2，試料1-4，試料1-5はいずれもゲル分率が20%以上で，網目鎖濃度が1/50～1/4の範囲内であることから，架橋ゴム（試料1-2はゲル分率のみ）が充分再生され，ゴム分子主鎖の切断もあまり発生しておらず，未架橋新品ゴムと混ぜる等して（後述参照）再生ゴム成形品として活用できることが分かった。

また，試料1-1～5については，ムーニー粘度が10～150の範囲内にあり，同様に架橋ゴムが充分再生され，ゴム分子主鎖の切断もあまり発生していないことが分かった。

つまり本例によれば優れた再生ゴムが得られたことが分かった。

一方、比較試料C 1-5のゲル分率は20%以上であるが、網目鎖濃度が1/50未満であり、またムーニー粘度が150よりも高く再生が十分に進行していないことが分かった。

- 5 次に、各再生ゴムを同成分の新品の未架橋ゴムと混合して、架橋剤を加えて再架橋を行った。

この再架橋に用いた架橋剤とその添加量、また、新品の未架橋ゴムと再生ゴムとの合計重量100重量部当りの再生ゴムの添加量、架橋条件（温度、時間）について表2に記載した。

- 10 以上の結果、得られた再生ゴム成形品の引張破断強さ及び引張破断伸びをJIS K-6251に準じて測定し、表2に記載した。

これらの測定結果より、本例にかかる再生方法にて再生された再生ゴムを再架橋することで、通常のゴム製品として利用可能な物性を持った再生ゴム成形品が得られたことが分かった。

- 15 本例の再生方法では、上述した表1に示すように可塑化工程での圧力を高めることで、加熱と剪断力との付与により粉体化が進み、従来方法では十分な剪断力がかからないため再生が困難であったパーオキサイド架橋のEPDMやシリコンゴム、硫黄架橋のアクリロニトリルブタジエンゴム、天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとのブレンドゴムの再生を実現でき  
20 かった。

更に、表2より、これらの架橋ゴムを再生し、再度架橋して通常のゴム製品として再利用可能な物性を持った再生ゴム成形品を得ることが可能であることが分かった。

- 25 以上、本例によれば再生困難な各種架橋ゴムを再生可能とする架橋ゴムの再生方法を提供することができる。

5

10

15

20

25

(表1)

	架橋ゴム	スクリュ 回転数 (rpm)	再生 温度 (°C)	処理能力 (kg/時間)	剪断力 (MPa)	最大 圧力 (MPa)	平均 圧力 (Mpa)	状態	再生 可能
1-1	ゾリッドEPDM(PO架橋)	300	300	10	3	3	1.2	可塑化	○
1-2	シリコーンゴム(PO架橋)	300	250	10	3	3	1.2	可塑化	○
1-3	カーペット裏打ち廃材 (NBR, S架橋)	500	230	10	5	7	2.8	可塑化	○
1-4	乗用車タイヤ廃材 (NR/SBR=3/7, S架橋)	400	220	10	4	5	2.0	可塑化	○
1-5	ゾリッドEPDM(PO架橋)	300	300	10	3	2	1.0	可塑化	○
C1-1	ゾリッドEPDM(PO架橋)	300	300	10	3	0.3	0.1	粉体化	×
C1-2	シリコーンゴム(PO架橋)	300	250	10	3	0.3	0.1	粉体化	×
C1-3	カーペット裏打ち廃材 (NBR, S架橋)	500	230	10	5	0.5	0.2	粉体化	×
C1-4	乗用車タイヤ廃材 (NR/SBR=3/7, S架橋)	400	220	10	4	0.4	0.15	粉体化	×
C1-5	ゾリッドEPDM(PO架橋)	300	300	10	3	1.3	0.6	可塑化 *)	△

試料

比較試料

PO架橋…パーオキサイド架橋 S架橋…硫黄架橋  
 NBR…アクリロニトリルブタジエンゴム SBR…スチレンブタジエンゴム  
 NR/SBR=3/7…重量比3:7で天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとをブレンドしたブレンドゴム  
 試料1-5, 比較試料C1-5…試料1-1に用いたスクリュの戻し力を変更  
 \*)…押出口における吐出圧が高く, 流動性に劣る

5

10

15

20

25

(表2)

	架橋ゴム	ゲル分率 (%)	トルエン膨潤度 (倍)	網目鎖濃度	ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	架橋剤とその添加量 (*) (重量部)	再生ゴムの添加量 (*) (重量部)	架橋条件	引張破断強さ (MPa)	引張破断伸び (%)
1-1	ソリッドEPDM (PO架橋)	56.4	7.78	1/20	58	ジクミルパー オキサライド/4.0	50	160°C, 30分	15	350
1-2	シリコーンゴム (PO架橋)	35.6	6.53	未測定	35	RC-4=2, 5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン/0.5	30	170°C, 15分 +200°C, 4時間	8.6	430
1-3	カーペット裏打ち廃材 (NBR, S架橋)	未測定	未測定	未測定	48	硫黄/3, 酸化亜鉛/5.0, ステアリン酸/1.0, DM/1.5, TS/0.4	20	153°C, 40分	16.5	300
1-4	乗用車タイヤ廃材 (NR/SBR =3/7, S架橋)	62.5	4.51	1/8	42	硫黄/3, 酸化亜鉛/5, ステアリン酸/1, CBS/1	20	141°C, 20分	15.8	320
1-5	ソリッドEPDM (PO架橋)	61.5	7	1/15	85	ジクミルパー オキサライド/4.0	50	160°C, 30分	13.2	250
比較試料	ソリッドEPDM (PO架橋)	75	5.7	1/87	160以上	ジクミルパー オキサライド/4.0	50	160°C, 30分	9.2	117

(\*)再生ゴムと新品未架橋ゴムとの合計量100重量部に対する重量比

## 実施形態例 2

本例ではスポンジゴムの再生について説明する。

本例の再生方法の概略について説明すると、スポンジゴムに熱と剪断力とを加え、かつ予熱工程、可塑化工程、脱揮工程よりなり、上記予熱工程及び

5 可塑化工程における充滿率を80vol%以上として再生を行う。

また、本例では、可塑化工程の後に混練工程を行なう。

以下、具体例について説明する。

本例では次のような二軸押出機を用いて架橋ゴムの再生を行う。

第2図に示すごとく、二軸押出機1はスクリュ15とシリンダ11とより  
10 なり、該シリンダ11に対しスポンジゴム10を導入する導入口110と、再生ゴム100が導出される押出口14と、シリンダ11内のガスを脱揮する脱揮ベント117、118が設けてある。

この二軸押出機1を用いたスポンジゴムの再生方法は次の通りである。

第2図に示すごとく、シリンダ11に設けられた導入口110より細かく  
15 粉碎したスポンジゴム10を導入する。シリンダ11の内部は適当な温度に加熱されており、導入されたスポンジゴム10はスクリュ15の回転により剪断力が付加されつつ徐々に送りゾーン195を経て押出口14の方向へ押し出され、移動する。そして予熱ゾーン16に達して、スポンジゴム10は徐々に昇温される。

20 上記シリンダ11内をスポンジゴム10が送りゾーン196を更に進行し、更にスポンジゴム10の温度が上昇する。所定の温度に達した時点で、スポンジゴム10の架橋点の分解が可塑化ゾーン17で始まる。

可塑化されたスポンジゴム10は更に進行しつつ剪断力が加えられ、充分にスポンジゴム10の架橋点の切断され、ゴム分子がばらばらになって混じ  
25 りあい、混練ゾーン18で再生ゴム100となる。

ところで、スポンジゴム10は内部に発泡相を有し、該発泡相に含まれる

ガス成分は上記予熱ゾーン16, 可塑化ゾーン17, 混練ゾーン18を経てスポンジゴム10の外部に洩れる。よって, シリンダ11内のガス圧が高くなる。

上記脱揮ゾーン201, 202にはそれぞれ脱揮ベント117, 118が  
5 設けてあり, 脱揮工程のスクリュは内圧が高まらない(スポンジゴムが滞留しない)フルフライトスクリュ等で構成されており, その直上にベント開口部が設けてある。シリンダ11内に存在するガス109を自然排気や減圧脱揮によりシリンダ11外に排出することができる。

最後に充分可塑化された状態で押出ゾーン197を経て再生ゴム100が  
10 押出口14から押し出される。

その他詳細は実施形態例1と同様である。

次に, 本例にかかる再生方法で, 自動車用ガラスランチャネル廃材で硫酸架橋されたスポンジ状のEPDM(以下, スポンジEPDM)を再生する場合について説明する。

15 表3にかかる処理条件1の下で上述に記載した再生方法によりスポンジEPDMを再生する。この条件の値の意味は実施形態例1と同様である。

なお, 充填率とは二軸押出機1の安定運転状態(架橋ゴムの吐出量, 装置内の材料温度や圧力の変動が少なく安定して処理を行なっている状態)から二軸押出機1を停止させ, 図示を略したシリンダ11のスポンジゴムの予熱  
20 工程及び可塑化工程の滞留領域(充填領域)の上蓋を外してシリンダ11の全容積からスクリュの容積を除いた容積100vol%中に占めるスポンジゴムのソリッド部分の体積を測定した数値である。

また, 比較例として処理条件2によるスポンジEPDMの再生を行った。この時の各種条件を処理条件1と比較すると, 表3より最大圧力が低く, 充  
25 満率が低いことが明らかである。

そして, 処理条件1と処理条件2とによる再生の結果を表3に記載した。

これによれば、処理条件1ではスポンジEPDMが可塑化し、再生ゴムが得られたことが分かった。一方、処理条件2による再生ではスポンジEPDMは粉体化し、可塑化せず、再生ゴムが得られなかったことが分かった。

5 以上により、本例にかかる製造方法によれば、従来方法では予熱が不十分であり、かつ十分な剪断力がかからないため再生が困難であった硫黄架橋のスポンジEPDMの再生を実現できることが分かった。

また、処理条件1では予熱工程に要する時間を処理条件2と比較して1/4程度短縮することができることが分かった。また、再生に要する時間も通常の架橋ゴムに熱と剪断力とを加えて再生する際と殆ど変わらないことが分  
10 かった。

(表3)

	処理条件1	処理条件2
架橋ゴム	スポンジEPDM(硫黄架橋)	
15 スクリュ回転数(rpm)	300	300
再生温度(°C)	300	300
処理能力(kg/時間)	10	10
剪断力(MPa)	3	3
最大圧力(MPa)	3	0.3
20 平均圧力(MPa)	1.2	0.1
充満率(vol%)	95	75
状態	可塑化, 安定再生可能	粉体化, 安定再生不可能
再生可能	○	×

### 実施形態例 3

本例では、実施形態例 2 と同様の構成の二軸押出機を用いて、処理条件 1 によるスポンジ E P D M の再生を行った。

- ただし、本例において使用した二軸押出機 1 は、第 3 図に記載したごとく、
- 5 予熱ゾーン 1 6 と可塑化ゾーン 1 7 との間に脱揮ゾーン 2 0 3 を設け、ここには脱揮ベント 1 1 6 が設けてある。つまり、本例の二軸押出機 1 は脱揮ベント 1 1 7、1 1 8 と合わせて計 3 基の脱揮ベントを有している。

そして、これらの脱揮ベント 1 1 6、1 1 7、1 1 8 を表 4 に示すごとくオープンまたはクローズした状態で再生を行った。

- 10 それぞれの条件で再生が安定したか否かについて、同表に記載した。

再生が安定したという判定は、脈動、ゴムの異常吹き出しがなく、装置内の材料温度や圧力の変動が少なく、材料の吐出量が一定している。さらに得られる再生ゴムの表面外観が一定している。

- 同表によれば、可塑化ゾーン 1 7 の直後と混練ゾーン 1 8 の直後とに脱揮
- 15 ベントを設け、シリンダ 1 1 内のガス 1 0 9 を脱揮することで、再生中のシリンダ 1 1 の内部が安定し、脈動、ゴムの異常吹き出し、吹戻し等のトラブル発生が生じ難く、安定再生が可能となることが分かった。

また、全ての脱揮ベントをオープンしても同様の結果が得られることがわかった。

20

25

5

10

15

20

25

(表4)

	予熱ゾーンの直後	可塑化ゾーンの直後	混練ゾーンの直後	状態	安定再生
処理条件1	クローズ	クローズ	オープン	脈動発生	×
処理条件2	クローズ	オープン	オープン	脈動なし	○
処理条件3	オープン	クローズ	クローズ	脈動発生	×
処理条件4	オープン	クローズ	オープン	脈動発生	×
処理条件5	オープン	オープン	オープン	脈動なし	○

#### 実施形態例 4

本例は、非酸化性雰囲気で行う架橋ゴムの再生について説明するものである。

本例では、第 4 図に示すごとき二軸押出機 1 を用いて再生を行う。

- 5 この二軸押出機 1 はスクリュ 1 5 とシリンダ 1 1 とよりなり、該シリンダ 1 1 に対し架橋ゴム 1 0 を導入する導入口 1 1 0 と、再生ゴム 1 0 0 が導出される押出口 1 4 とが設けてある。

- 上記導入口 1 1 0 には窒素ガス 1 0 5 を導入するためのガス導入口 1 1 5 が設けてあり、導入口 1 1 0 から架橋ゴム 1 0 を導入する際には周囲の雰囲気  
10 気が窒素ガスによって置換されるよう構成されている。

つまり、架橋ゴム 1 0 の導入の際には架橋ゴム 1 0 と共に窒素ガスが導入されるため、シリンダ 1 1 内は窒素ガス雰囲気に保持される。

- 二軸押出機 1 のその他は実施形態例 1 と同様であり、また架橋ゴム 1 0 の再生方法についても、架橋ゴム 1 0 導入の際に共に窒素ガス 1 0 5 を導入す  
15 る他は実施形態例 1 と同様である。

- 次に、架橋ゴム 1 0 として、自動車用タイヤ廃材である天然ゴムとスチレンブタジエンゴムの重量比にして 3 : 7 の硫黄架橋のブレンドゴム（実施形態例 1 の試料 1 - 4 に同じ）を採用し、表 5 に示すごとく雰囲気を変えて再生した結果について、表 5 に記載した。なお、スクリュ回転数は 4 0 0 r p  
20 m、再生温度は 2 2 0 °C、処理能力は 1 0 k g / h、剪断力は 4 M P a、最大圧力は 5 M P a、平均圧力は 2 . 0 M P a とした。

表 4 における標準条件とはガス導入口 1 1 5 を閉じて、通常の状態では架橋ゴムの導入して再生を行ったことを示している。

- 窒素置換とは上記ガス導入口 1 1 5 から窒素ガスを導入して再生を行った  
25 ことを示している。

酸化防止剤添加とは、2, 6 - ジー t - ブチル - 4 - エチルフェノールよ

りなる酸化防止剤を架橋ゴム10に対し予め混合しておいて、再生を行ったことを示している。なお、上記酸化防止剤は架橋ゴム10の100重量部に対し、1.0重量部添加した。また、酸化防止剤+窒素置換とは上述した条件の双方を行って、再生を実行したことを意味している。

- 5 その結果、表5より、窒素置換によりゾルの平均分子量が上昇し、再生ゴムの加硫物の力学特性が向上することが分かる。また、酸化防止剤と組み合わせることにより、力学特性が更に向上することが分かる。

なお、架橋剤とその添加量、再生ゴムと新品未架橋ゴムとの混合比及び架橋条件は実施形態例1の試料1-4と同様である（表2参照）。

10

(表5)

	ゲル分率 (wt%)	ゾルの 平均分子量	トルエン 膨潤度 (倍)	引張 破断強さ (MPa)	引張 破断伸び (%)
標準条件	62.5	$5.87 \times 10^4$	4.51	15.8	320
窒素置換	61.6	$10.2 \times 10^4$	4.94	18.3	480
酸化防止剤添加	61.4	$8.60 \times 10^4$	4.55	17.2	400
酸化防止剤添加 + 窒素置換	60.4	$11.5 \times 10^4$	5.13	19.7	530

15

#### 実施形態例5

- 20 本例はシリコンゴムの再生について説明する。

本例にかかる再生方法の概略について説明すると、シリコンゴムに対し熱と剪断力とを加えて再生を行うが、この再生は主鎖切断剤を加えて実行する。

以下詳細に説明する。

- 25 本例にかかる再生方法は実施形態例1において使用したような二軸押出機を用いて行う。この時、シリコンゴムは前述の第1図に記載した通り導入

口からシリンダに投入するが、シリンダに別途設けた注入用の加圧ポンプより前述の第1図における可塑化ゾーンにおいて主鎖切断剤を可塑化途中のシリコーンゴムに対し注入した。

その他は実施形態例1と同様である。

- 5 以下に主鎖切断剤を加えて行った再生と加えなかった再生（表1のC1-2）について比較説明する。

まず、主鎖切断剤としてイソプロピルアルコールを用いた。本例にかかる再生ではシリコーンゴムの全重量の0.5wt%に当たる量を添加した。また、比較となる再生では主鎖切断剤を加えることなく再生を行った。

- 10 また、再生条件であるが、スクリュ回転数は300rpm、再生温度は250℃、処理能力は10kg/h、剪断力は3MPa、可塑化ゾーンの最大圧力は0.3MPaとした。

- 上記再生の結果、主鎖切断剤を加えて行った再生ではシリコーンゴムが可塑化し、再生ゴムが得られた。この再生ゴムのムーニー粘度は54、トルエン膨潤度は5.37倍、ゲル分率は23.8wt%であった。加えなかった比較の再生では、シリコーンゴムは剪断力により微粉化したのみで殆ど可塑化していなかった。このもののゲル分率は95wt%以上で、ムーニー粘度やトルエン膨潤度は測定ができなかった。

- また、主鎖切断剤を加えることで再生された再生ゴム30wt%と新品の未架橋のシリコーンゴム70wt%とを混合し、RC-4=2、5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンを、混合されたゴム成分全体100重量部に対し2重量部加え、170℃、15分、その後200℃、4時間という加熱条件で架橋し、ゴム成形品とした。

- キュラストメータによりゴム成形品の架橋特性を調べたところ、T10/T90(分)の値が0.5/5.3であった。また、上記ゴム成形品の性能を調べたところ、引張破断強さが7.2MPa、引張破断伸びが350%で

あることが分かった。

このように、主鎖切断剤を加えることでシリコーンゴムの再生ができることが分かった。また、再生されたシリコーンゴムからは実用に供することができる性能を持ったゴム成形品が作製できることが分かった。

5

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. 架橋ゴムに剪断力を加えて架橋ゴムを再生する再生工程を有する架橋ゴムの再生方法において、上記再生工程における最大圧力は1.5 MPa以上であることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
- 5 2. 架橋ゴムに剪断力を加えて架橋ゴムを再生する再生工程を有する架橋ゴムの再生方法において、上記架橋ゴムはスポンジゴムであり、上記再生工程における充満率は80vol%以上であることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
3. 請求の範囲1において、上記再生方法は押出機を用いて実行されてな  
10 り、上記押出機において該押出機が有する押出口への架橋ゴムの送給を抑制する抑制手段により加圧することを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
4. 請求の範囲2において、上記再生方法は押出機を用いて実行されてな  
り、上記押出機において該押出機が有する押出口への架橋ゴムの送給を抑制する抑制手段により加圧することを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
- 15 5. 請求の範囲3において、上記抑制手段は、上記押出機がスクリュを有しており、該スクリュの方向を押出機の途中で切り替えられて構成されていることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
6. 請求の範囲4において、上記抑制手段は、上記押出機がスクリュを有しており、該スクリュの方向を押出機の途中で切り替えられて構成されてい  
20 ることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
7. 請求の範囲1において、上記再生工程は、100～520℃で行うことを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
8. 請求の範囲2において、上記再生工程は、100～520℃で行うことを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
- 25 9. 架橋ゴムに剪断力を加えて架橋ゴムを再生する再生工程を有する架橋ゴムの再生方法において、上記再生工程において主鎖切断剤が存在すること

を特徴とする架橋ゴムの再生方法。

10. 請求の範囲9において、上記再生工程は、予熱工程及び可塑化工程を有してなり、上記主鎖切断剤は上記可塑化工程中に添加されることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

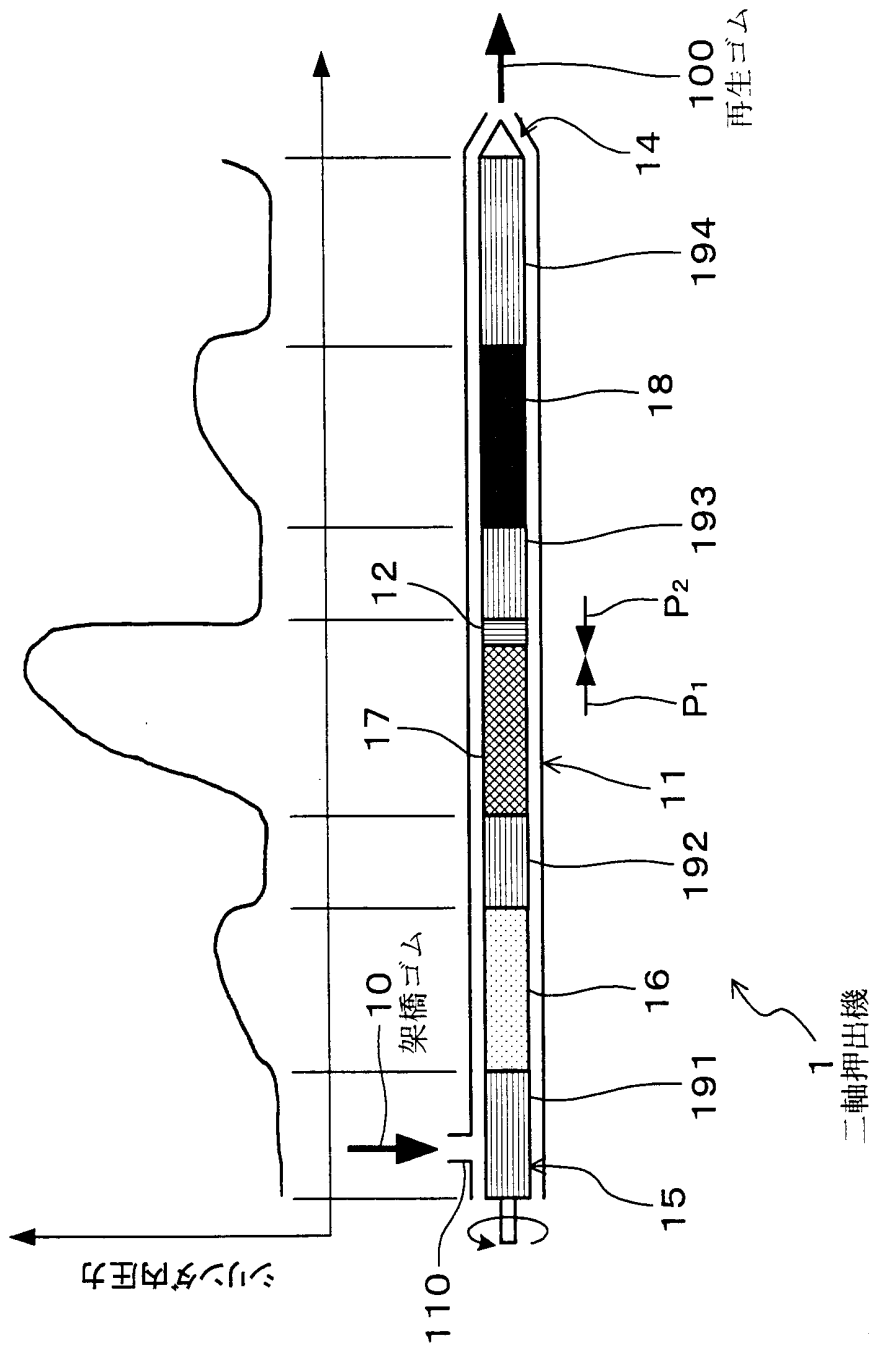
5 11. 請求の範囲9において、上記主鎖切断剤は上記架橋ゴム100重量部に対し、0.1～20重量部加えることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

12. 請求の範囲9において、上記再生工程は、100～520℃で行うことを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

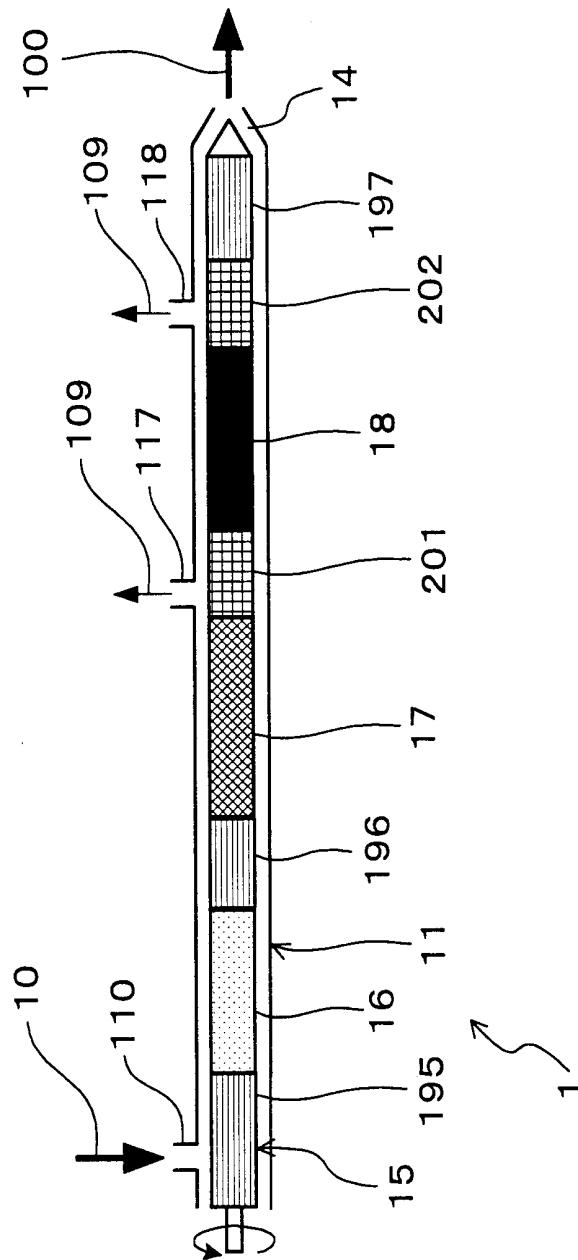
13. 架橋ゴムに剪断力を加えて架橋ゴムの再生する再生工程を有する架橋ゴムの再生方法において、上記再生工程において上記架橋ゴムに対し圧力を付加すると共に上記再生工程を非酸化性雰囲気にて行なうことを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

10 14. 請求の範囲13において、上記再生工程は、100～520℃で行うことを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

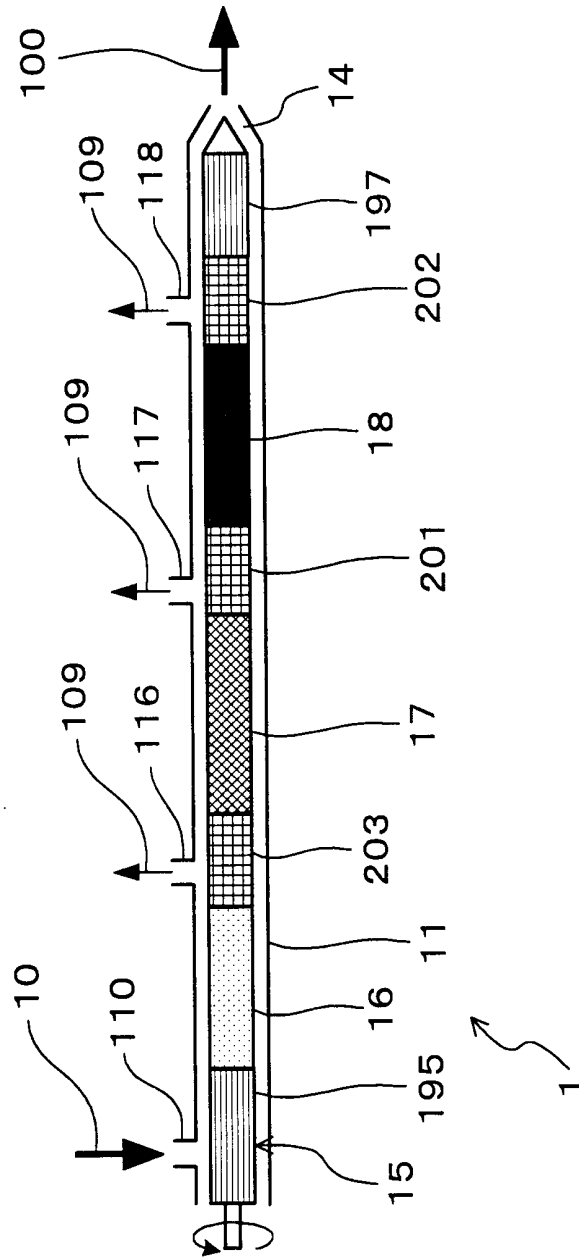
第1図



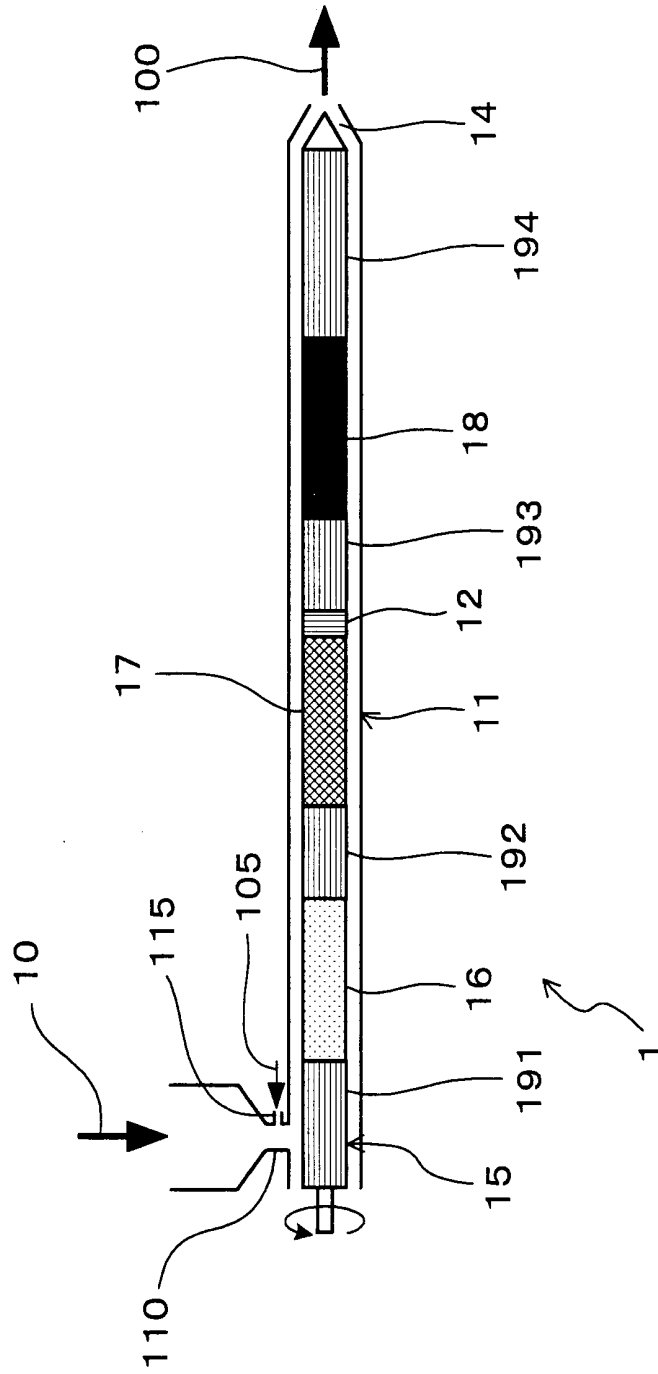
第2図



第3図



第4図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B29B17/00, C08J11/10

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B29B17/00, C08J11/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1992-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-310662, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 24 November, 1998 (24.11.98), Claim 1; Par. Nos. [0008], [0012], [0014], [0023] (Family: none)	1-3, 7-9, 11-14
A		4-6, 10
A	JP, 10-287765, A (Yamabishi Kogyo K.K.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims 1, 3, 4; Par. No. [0008] (Family: none)	1-14
A	JP, 11-140222, A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claim 1; Par. Nos. [0018], [0019], [0020], [0040], [0041] (Family: none)	1-14
A	JP, 7-227846, A (Micro Denshi K.K.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0012], [0015], [0023]; Fig. 2 (Family: none)	1-14
A	JP, 5-133514, A (Micro Denshi K.K.), 28 May, 1993 (28.05.93),	1-14

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
27 June, 2000 (27.06.00)

Date of mailing of the international search report  
11 July, 2000 (11.07.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP00/03713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims, 1 2; Par. Nos. [0025], [0026], [0027], [0034], [0035] (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) <p style="text-align: center;">Int. Cl<sup>7</sup> B29B17/00, C08J11/10</p>		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) <p style="text-align: center;">Int. Cl<sup>7</sup> B29B17/00, C08J11/10</p>		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1992-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) <p style="text-align: center;">WPI (DIALOG)</p>		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  A  A	JP, 10-310662, A (株式会社豊田中央研究所) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) 段落番号【請求項1】 , 【0008】 , 【0012】 , 【0014】 , 【0023】 (ファミリーなし)  JP, 10-287765, A (山菱工業株式会社) 27. 10月. 1998 (27. 10. 98) 段落番号【請求項1】 , 【請求項3】 , 【請求項4】 , 【0008】 (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 11-14 4-6, 10   1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
国際調査を完了した日 <p style="text-align: center;">27, 06, 00</p>	国際調査報告の発送日 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">11.07.00</p>	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山田 泰之 印	4D 8720
電話番号 03-3581-1101 内線 6420		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-140222, A (豊田合成株式会社) 25. 05月. 1999 (25. 05. 99) 段落番号【請求項 1】 , 【0018】 , 【0019】 , 【0020】 , 【0040】 , 【0041】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 7-227846, A (マイクロ電子株式会社) 29. 08月. 1995 (29. 08. 95) 段落番号【請求項 1】 , 【0001】 , 【0012】 , 【0015】 , 【0023】 , 図 2, (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 5-133514, A (マイクロ電子株式会社) 28. 05月. 1993 (28. 05. 93) 段落番号【請求項 1】 , 【請求項 2】 , 【0025】 , 【0026】 , 【0027】 , 【0034】 , 【0035】 (ファミリーなし)	1-14