(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. 6
C08L 21/00
C08K 5/36

(45) 공고일자 2003년05월12일
(11) 등록번호 10-0373200
(24) 등록일자 2003년02월10일

(21) 출원번호 10-1995-0023785
(22) 출원일자 1995년08월02일

(65) 공개번호 특1996-0007673
(43) 공개일자 1996년03월22일

(30) 우선권주장 94-09740 1994년08월03일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 꽁빠니 제네랄 드 에따블리세망 미쉘린-미쉘린 에 씨
프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12

(72) 발명자 브리지뜨쇼뱅
프랑스공화국63400샤말리에르아브뉘드로와야90

장-륙망제레
프랑스공화국63200리용뤼뽈엘뤼아르66

(74) 대리인 이병호

심사관 : 이하연

(54) 발암성니트로스아민전구체를함유하지않는타이어용연결고무또는수선고무로서유용한조성물

요약

본 발명은 발암성 니트로스아인 1종 이상의 전구체를 함유하지 않으며, 95 내지 140 ℃의 온도에서 가황될 수 있고, 황(a), 촉진제 화합물(b), 초촉진제 화합물(c) 및 가황 아민 활성하제(d)를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.
본 발명은 또한 신규 타이어의 제조 또는 마모된 타이어의 수선 및/또는 리캡핑시 이 조성물을 가황시키는 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하나 이상의 고무를 포함하는 조성물에 관한 것이며, 당해 조성물은 특히 신규한 타이어의 제조에 연결 고무로서, 마모된 타이어의 리캡핑(recapping) 또는 수선용 연결 고무 또는 수선 고무로서 사용하려는 것이다.
본 발명은 또한, 예를 들면 특히 타이어의 제조, 리캡핑 또는 수리시에 2개의 고무 부분 사이에서 연결을 확실하게 하기 위한 조성물의 가황 공정으로 이루어진 방법에 관한 것이다.
2가지의 주요 리캡핑 방법이 공지되어 있는데, 즉 '성형 리캡핑' 또는 '핫 리캡핑(hot recapping)'으로 공지된 첫 번째 방법은 사용된 카커스(carcass)를 탈캡핑(decapping) 및 브러싱한 후, 그 위에 트레드 패턴(tread pattern)이 제거된 신규한 원료 트레드를 위치시키고, 이와 같이 형성된 타이어 어셈블리를 금형 속에서 압력하에 약 150℃의 온도에서

경화시키는 것으로 이루어지는데, 이러한 작업시에 압력하의 열성형 작용에 의해 트레드 패턴이 부여된다. 두 번째 방법은 '저온가황' 개념에 기초하며, 이는 95 내지 140℃, 특히 95 내지 115℃의 비교적 저온에서 가황시키는 것이다.

이러한 두 번째 방법인 저온 가황법은, 예를 들면, 미합중국 특허 제 3,951,720호, 제2,976,910호, 제3,136,673호 및 제1,236,709호 및 문헌[참조: Tire Technology International 1993' (The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology, UK amp; International Press,1993, p. 194]에 기재되어 있다.

이러한 방법에 있어서, 고무 제제의 원료 층은 탈캡핑된 타이어와 예비 경화된 대체 트레드 사이에 삽입되며, 당해 층은 저온에서 경화시킨 후 재료의 연결을 보장하려는 것이다. 따라서, 이러한 고무 제제는 당해 기술분야에서는 통상적으로 '연결 고무' 로서 언급된다. 카커스와 대체 트레드가 이미 가황된 경우, 리캡핑시에 재경화 온도는 문헌[참조: ' La chaleur raccourcit la vie du pneumatique' [Heat shortens the life of tires] (Bandag, Communication Pneu, 1992, p. 32)].에 언급된 바와 같이 타이어의 성능을 손상시키지 않아야 한다.

이러한 저온 가황법에서, 예비 경화된 인접 혼합물에 대한 연결 고무의 양호한 접착은 고경화도를 요한다. 연결 고무에 필요한 고점착성은 저온 경화시의 가교결합에 의해 수득된다. 따라서, 이러한 연결 고무용으로, 신속한 경화 속도와 높은 가교 결합도를 보장하도록 저온에서 매우 반응성인 경화 시스템을 사용하는 것이 필요하다. 경화 시스템의 이러한 2가지 성능은 이러한 유형의 리캡핑의 생산성 및 품질을 개선시키는 데 필요 불가결하다.

그러나, 이러한 가황 시스템은 연결 고무의 통상적인 보존 조건에서 이들이 통상적으로 저장되거나 수송되는 온도에서 조기 가황되지 않는것도 필요 불가결하다. 경화시에 매우 반응성인 가황 시스템은 원료 상태에서 종종 불안정하다. 이러한 가황 시스템의 반응성 및 안정성 요건을 충족시키기 위한 당해 기술 분야에 공지된 해결책은, 가황제와 가황 촉진제를 저장 동안에 별도로 유지시키고 리캡핑 작업 동안에만 서로 접촉시키는 것으로 이루어진다. 따라서, 예를 들면, 미합중국 특허 제2,976,910호에는, 가교결합제 또는 가황 촉진제를 함유하는 용액과 가황 시스템의 성분을 함유하는 필름을 함께 사용하는 것이 기재되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제3,136,673호에 기재된 바와 같이 가교결합제를 함유하는 필름과 가황 촉진제를 함유하는 2가지 필름을 사용할 수 있다.

한편, 독물 특성의 새로운 규제가 최근에 엄격한 유럽 규정을 근거로 나타났으며, 이는 저장 영역과 경화 숍에서 특정한 니트로스아민의 양을 매우 낮은 수치로 제한한다.

독일에는, 예를 들면, 특히 니트로스아민을 탐구하고 공기 중에서의 이의 최대 농도를 설정한 문헌[참조:'Technical Rule for Dangerous Substances', TRGS No. 552]이 있다.

문헌[참조: TRGS No. 552]은 니트로스아민의 발암 효과를 지적하고 발암성 니트로스아민의 전구체인 생성물에 대한 가능한 대체물질을 제안하는 다음과 같은 여러 기술 문헌에서 인용된다:

- 'A new safe thiuram, TBzTD' (D.B Seeberger, 136th Meeting of the Rubber Division, ACS Paper No. 70, 1989).
- 'Les nitrosamines: un defi bien reel' [Nitrosamines: A real challenge] (H.W. Engels, Caoutchoucs amp; Plastiques, No. 715, pages 52 to 57, 1992).
- 'Les nitrosamines dans 1' industrie du caoutchouc: le point sur la question en Republique Federale d'Allemagne' [Nitrosamines in the rubber industry: The focus on the matter in the Federal Republic of Germany] (P. Lupfert, Kautschuk Gummi, Kunststoffe, Vol 42, No. 1, pages 16 to 21, 1989).
- 'N-nitrosamines volatiles et atmospheres industrielles' [Volatile N-nitrosamines and industrial atmospheres] (N. Daubourg, A. Coupard and A. Pepe, Caoutchoucs et Plastiques, No. 717, pages 103 to 113, October, 1992).

타이어 산업에서 가황 촉진제는 매우 빈번하게 니트로스아민의 전구체이다; 현재, 발암물질로서 분류되고 TRGS No. 552에서 인용되는 N-니트로소모르폴린, N,N-디메틸니트로스아민, N,N-디에틸니트로스아민과 같은 주로 12가지 니트로스마민이 있으며, 이러한 니트로스아민은 가황 촉진제의 분해 생성물의 니트로소화에 의해 대부분 생성될 수 있다.

산업 위생 관점에서, 일반적으로 고무 조성물의 가황 시스템 및 연결 고무에는 규제되는 발암성 니트로스아민 전구체가 부재하는 것이 중요하다.

특히 연결 고무로서 사용하고자 하는 완전 가황 시스템, 즉 가황제 및 가황 촉진제를 둘 다 함유하는 고무 조성물은 저온에서의 급속한 경화성, 고수율 및 통상적인 보존, 저장 및 수송 조건하에 우수한 원료 안정성을 나타내는 동시에, 규제 되는 발암성 니트로스아민의 전구체인 화합물 또는 성분을 포함하지 않아야 한다.

문헌에는 저온 경화용 완전한 황 가황 시스템이 널리 인용되어 있다.

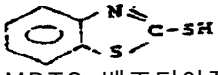
따라서, 티우람 또는 디티오카바메이트류의 초촉진제(ultra-accelerator) 및 벤조티아졸의 유도체로 형성된 혼합물은 하기 문헌에 언급한 바와 같이 혼합물에 대해 저온에서 고반응성을 제공한다고 공지되어 있다:

- 'Room Temperature Curative Systems for Natural Rubber' (S.W. SIN, Proceedings of Technology Seminar, December 4-5, 1978, pages 178 to 186).
- 'Vulcanization and Vulcanizing agents' (W. Hofmann, Palmerton Publishing, New York, 1967, page 139).
- Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition (Vol. 20, published by John Wiley amp; Sons, Inc., 1982, pages 350 to 352).

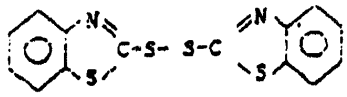
또한, 이러한 혼합물은 문헌에 인용된 바와 같은 고가황 수율을 수득할 수 있다[참조: T.D. Skinner and A.A. Watson(Rubber Age 99(11), p. 76, 1967].

그럼에도 불구하고, 이를 함유하는 조성물의 경화시 이러한 생성물의 고반응성은 일반적으로 이러한 조성물의 저장 또는 보존 온도에 상응할 수 있는 적당한 온도에서 예비 경화되고 스코칭(scorching)되는 경향이 현저하며, 이는 문

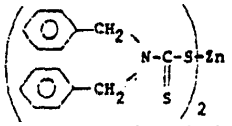
헌[참조: Prevulcanization inhibitor of sulfur-free thiuram vulcanization'(V. Duchacek, Rubber chem. amp; Th chnol., 46, pages 504 to 510, 1973]에 언급되어 있다.
또한, 저온 경화를 수행할 수 있게 하는 다수의 티우람 및 디티오카바메이트는, 예를 들면 미합중국 특허 제3,951,720호에 언급된 메틸 지메이트(아연 디메틸 디티오가바메이트; 당해 생성물은 규정 TRGS 552에 발암물질로서 분류된 디메틸 니트로스아민의 전구체이다)와 같은 유럽법에 따르는 발암성 니트로스아민의 전구체이다.
또한, 생고무 조성물에 우수한 스코칭 내성 및 원료 안정성을 제공하는 완전한 가황 시스템도 공지되어 있다. 이러한 시스템의 예는 다음과 같은 문헌에 언급되어 있다:- Encyclopedia of Chemical Technology (3rd edition, Vol. 20, published by John Wiley amp; Sons,Inc., 1982, pages 390 to 392).
- OTOS/MBT Derivative Vulcanization Systems' (K.C. Moore, Elastomerics, 110(6), 1978, pages 36 to 42).
그러나, 이러한 공지된 시스템의 적당한 반응성은 저온에서 느린 경화를 유발시킨다.
따라서, 현 기술 상태에서는 발암물질이므로 규제되는 니트로스아민의 전구체가 이니며, 고무 제제, 특히 고무를 연결하는 고무 조성물에 저온에서의 급속한 경화성, 저온에서 경화시킨 후 높은 가교결합 수율 및 중간 온도(20내지 40℃)에서 저장시에 우수한 안정성을 동시에 제공할 수 있는 완전한 가황 시스템은 없다.
본 발명의 목적은 상기한 이점과 무독성 화합물의 용도 조합을 동시에 수득할 수 있는 조성물 및 방법을 제공하는 것이다.
따라서, 하나 이상의 발암성 니트로스아민의 전구체가 부재하고 천연 고무, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체 및 스티렌-부타디엔-이소프렌 삼원공중합체로 이 루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고무를 포함하며 95 내지 140℃의 온도에서 경화시킬 수 있는 본 발명에 따르는 조성물은, 가황 시스템으로서
황(a);
벤조티아질 디설파이드 및 머갑토벤조티아졸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 촉진제 화합물(b);
테트라벤질티우람 디설파이드 및 아연 디벤질디티오카바메이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 초촉진제 화합물(c); 및
아민, 구아니딘, 알데히드-아민 축합물 및 4급 암모늄 염으로 이루어진 그룹 으로부터 선택된 하나 이상의 가황 아민 활성화제(d)를 포함함을 특징으로 한다.
본 발명에 따르는 방법은 조성물을 95 내지 140℃의 온도에서 가황시키는 것으로 이루어지며, 당해 방법은, 예를 들면, 특히 타이어의 제조, 리캡핑 또는 수선시에 두 조각의 고무를 결합시키기 위해 이용된다.
본 발명에 따르는 조성물은 통상의 충전제 및 첨가제(예: 카본 블랙, 실리카, 규산, 산화아연, 스테아르산, 코발트 염, 수지), 보호제, 특히 산화방지제, 중량제 오일(extender oil), 점착 부여제 및 각종 가공제를 추가로 포함할 수 있다.
본 발명은 하기 비제한 실시예를 근거로 하여 쉽게 이해될 것이다.
바람직한 양태의 설명
I. 구조식 및 약어
본 발명의 명세서에 사용된 약어의 의미는 상응하는 화학 구조식과 함께 다음에 나타낸 바와 같다.
MBT: 머캅토벤조티아졸



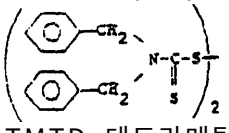
MBTS: 벤조티아질 디설파이드



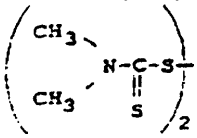
ZBEC: 아연 디벤질디티오카바메이트



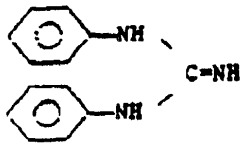
TBZTD: 테트라벤질티우람 디설파이드



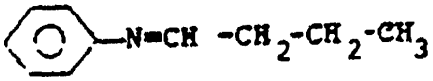
TMTD: 테트라메틸티우람 디설파이드



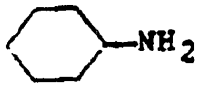
DPG: 디페닐구아니딘



BA 축합물: 부티르알데히드-아닐린 축합물



CHA: 사이클로헥실아민



알리쾃(Aliquat)336 ?: 메틸 트리옥틸암모늄 클로라이드[헨켈 코포레이션(HENKEL Corp.)] $CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$

II. 정의 및 시험

실시예에 사용된 용어의 정의와 시험은 다음과 같다.

1. 유동도 측정

통상적인 진동 회전자 유동계는 AFNOR 표준 NF-T43-015(1975년 8월판)에 기재된 바와 같이 사용된다. 측정은 110℃에서 수행한다.

시간의 함수로 나타낸 유동학적 토오크(rheometric torque)의 변화는 열 작용하의 황에 의한 고무 조성물의 가교 결합의 결과로서 고무 조성물의 경화의 전개를 기술한다. 최대 유동학적 토오크는 이러한 가교결합 반응의 수율을 설명해 준다.

조성물의 경화시의 동적 특성은 다음과 같은 파라미터를 사용하여 위에서 기술한 표준에 따라 평가한다:

-t_s(0.2): 반응 유도시간.

-t_{99}: 다음 관계식을 만족하는 0.99의 가교결합 진행도에 도달하기 위한 경화시간:

$$\frac{(t_{99}\text{에서의 유동학적 토오크})}{(\text{최대 유동학적 토오크})} = 0.99$$

-CRI: 다음 관계식을 만족하는 가교결합 속도 지수:

$CRI=100/[t_{99}-t_s(0.2)]$.

2. 무늬 가소성(Mooney Plasticity)

무니 가소성은 이후에 나타낸 AFNOR 표준 NF-T 43-005(1980년 11월판)에 기재된 원리에 따라 진동 조도계(oscillating consistometer)로 측정한다.

원료 조성물을 100℃로 가열된 원통형 봉입물 속에서 성형한다. 1분 동안 예열시킨 후, 회전자를 시험편내에서 2rpm으로 회전시키고, 4분 동안 회전시킨 후 이러한 운동을 유지시키기에 유용한 토오크를 측정한다.

무니 가소성은 ML(1+4)로 나타낸다. 이는 '무니 단위(M.U.)'로 나타낸다.

1 M.U. = 0.083N.m.

무니 가소성은 원료 고무 조성물의 안정성(원료 안정성)을 시간의 변화로 나타낼 수 있다. 이러한 목적으로, 소정의 조성물에 대해, 무니 가소성 ML(1+4)은 초기 조성물과 40℃에서 21일 동안 저장함으로써 노화시킨 조성물에서 측정한다.

이후에, 이러한 변화는 다음 관계식으로 나타낸 △무니로 주어진다:

△무니 = 저장 후의 ML(1+4)-초기 ML(1+4)

III. 실시예

다음 실시예에서, 조성물은 본 발명에 따르는 조성물이거나 본 발명에 따르지 않는 조성물이다. 이러한 실시예의 조성물에서, 성분에 상응하는 값은 달리 나 타내지 않는 한 중량부이다.

실시예 1

본 실시예의 목적은 본 발명에 따르는 조성물의 반응성과 안정성 사이의 양호한 절충을 예시하는 것이다.

다음과 같은 조성을 갖는 기본 혼합물을 제조한다:

천연 고무: 100

카본 블랙: 47

오일: 15

산화아연 : 5

스테아르산: 1

산화방지제*: 2

(*) N-1,3-디메틸-N-페닐-파라페닐렌디아민

당해 기본 혼합물에 표 1에 따르는 불용성 황, 촉진제 및 활성화제를 가한다. 사용된 불용성 황은 나프텐 오일을 20중량% 함유하는 크리스텍스 ?(CRYSTEX) OT20 황[제조원: Kali-Chemie, Stauffer GmbH]이다.

따라서, 1.1 내지 1.5로 나타낸 5개의 조성물을 수득한다.

표 1

조성물	1 1	1.2	1.3	1.4	1.5
MBTS	1.1			0.32	1.1
MBT		0.6	0.6		
ZDEC		0.5			
TMTD	0.22				
TBZTD					0.5
ZBEC			1.35	1.44	
DPG	0.44	0 11		0.33	
BA 축합물					0.3
불용성 황	2.75	3	3	3	2.75

조성물 1.1은 발암성이기 때문에 규제되는, 디메틸니트로스아민의 전구체인 TMTD를 함유하는데, 이는 본 발명에 따르는 것이 아니다.
조성물 1.2는 발암성이기 때문에 규제되는, 디에틸니트로스아민의 전구체인 ZDEC를 함유하는데, 이는 본 발명에 따르는 것이 아니다.
조성물 1.3은 아민 가황 활성화제를 함유하지 않는데, 이는 본 발명에 따르는 것이 아니다.
조성물 1.4 및 1.5는 촉진제와 아민 가황 활성화제의 혼합물(MBTS/ZBEC/DPG 또는 MBTS/TBZTD/BA 축합물)과 함께 제형화하는데, 이는 본 발명에 따르는 것이다.
110℃에서의 조성물 1.1 내지 1.5의 유동학적 특성을 표 2에 나타낸다.
표 2

조성물	1.1	1 2	1.3	1.4	1.5
$t_s(0.2)$ (min)	8.7	3.5	1.2	6.2	2.9
t_{99} (min)	35	31	78	28	24
CRI (min^{-1})	3.8	3.64	1.3	4.59	4.74
최대 유동학적 토오크(dN.m)	16.2	13.9	12.7	14.7	14.9

조성물 1.1, 1.2, 1.4 및 1.5는 높은 가황 수율로 110℃에서 급속 경화물을 수득할 수 있도록 한다.
조성물 1.3은 매우 서서히 경화되고 훨씬 낮은 가황 수율에 도달한다.
시스템 1.1 또는 1.2와 비교하는 경우, MBTS/ZBEC/DPG 또는 MBTS/TBZTD/BA 축합물을 사용하면 경화시간(t_{99})이 감소하고 속도(CRI)가 증가한다.
따라서, 본 발명에 따르는 조성물 1.4 및 1.5는 공지된 조성물(조성물 1.1, 1.2 및 1.3)보다 더 빠르게 경화된다.
제II 장의 섹션 2에서 앞서 나타낸 바와 같이, 원료 고무 조성물의 안정성은 40℃에서 21일 동안 저장함으로써 노화시킨 후의 무니 가소성의 변화(△무니)에 의해 측정된다.
결과를 재편하여 표 3에 나타낸다.
표 3

조성물	1.1	1 2	1.3	1 4	1.5
ML(1+4) 초기	40.3	48.5	48	45	42.5
ML(1+4) 저장 후	53.5	80	52 8	49.3	49
△무니	13.2	32	4.8	4.3	6.5

본 발명에 따르지 않는 조성물 1.1 및 1.2의 가소성(△무니)의 변화는 특히 조성물 1.2의 경우에 매우 현저하다.
원료 안정성은 본 발명에 따르는 조성물 1.4 및 1.5를 사용하는 경우 매우 현저하게 향상된다.
본 발명에 따르지 않는 조성물 1.3의 안정성도 매우 양호하다. 그러나, 표 2와 관련지어 위에서 나타낸 바와 같이, 이러한 조성물의 가황 시스템은 조성물에 대한 110℃에서의 급속한 경화 동력학을 부여하도록 충분히 반응성이지는 않다.
실시예 2
본 실시예는 본 발명의 화합물(b) 및 (c)[여기서, 화합물(b)는 MBTS이고 화합물(c)는 TBZTD 또는 ZBEC이다]의 상대적인 함량의 영향을 나타낼 수 있다.
실시예 1의 기본 혼합물에 표 4에 따르는 불용성 황, 촉진제 및 활성화제를 가한다. 사용된 불용성 황은 실시예 1에서 기개한 바와 같다.
이러한 방식으로, 6개의 조성물 2.1 내지 2.6을 수득한다.
표 4

조성물	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
MBTS		0.32	1.1	0.6	1.1	0.32
MBT	0.6					
ZDEC	0.5					
TBZTD					0.5	1.28
ZBEC		1.44	0.56	0.5		
DPG	0.11	0.33	0.33	0.33		
BA 축합물					0.3	0.3
불용성 황	3	3	3	3	2.75	2.75

조성물 2.1은 발암성이기 때문에 규제되는, 디에틸 니트로스아민의 전구체인 ZDEC를 포함하는데, 이는 본 발명에 따르는 것이 아니다.

본 발명에 따르는 조성물 2.2 내지 2.6을 혼합물 MBTS/ZBEC/DPG 또는 MBTS/TBZTD/BA 축합물을 사용하여 제형화하여 이들 혼합물 각각에 대하여 MBTS의 양과 ZBEC 또는 TBZTD의 양을 변화시킨다.

110℃에서의 이들 조성물의 유동학적 특성을 표 5에 나타낸다.

표 5

조성물	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
$t_s(0.2)$(min)	3.5	6.2	11.6	15	2.9	8.5
t_{99} (min)	31	28	39.2	44.8	24	25.5
CRI (min^{-1})	3.64	4.59	3.62	3.35	4.74	5.88
최대 유동학적 토오크 (dN.m)	13.9	14.7	16.6	15.1	14.5	14.2

조성물 2.1 내지 2.6은 110℃에서의 급속 경화물을 고수율로 수득할 수 있도록 한다.

사용된 촉진제의 양이 어떠하든, MBTS/ZBEC/DPG 또는 MBTS/TBZTD/BA 축합물은 종래의 조성물(조성물 2.1)의 경화 속도와 유사한 경화 속도(CPI) 또는 이보다 더 빠른 경화속도를 지닐 수 있도록 한다.

조성물 2.1 내지 2.6의 100℃에서의 무니 가소성의 변화를 표 6에 나타낸다.

표 6

조성물	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
ML(1+4) 초기	48	45	42	42	42.5	38
ML(1+4) 저장 후	80	49.3	46	45.1	49	47
△무니	32	4.3	4	3.1	6.5	9

본 발명에 따르지 않는 조성물 2.1의 가소성의 변화는 매우 현저하다.

본 발명에 따르는 조성물 2.2 내지 2.6의 원료 안정성은 조성물 2.1보다 명백하게 우수하다.

실시예 3

본 실시예는 화합물(c)(ZBEC)가 고정되는 경우, 화합물(b)(MBT 또는 MSTS)의 선택에 의한 영향을 나타낼 수 있도록 한다.

실시예 1의 기본 혼합물에 표 7에 따르는 불용성 황, 촉진제 및 활성화제를 가한다. 사용된 불용성 황은 실시예 1에서 기재한 바와 같다.

따라서, 화합물(b)로서 벤조티아졸의 황 유도체(MBT 또는 MBTS), 화합물(c)로서 ZBEC 및 화합물(d)로서 DPG를 사용하는 혼합물로부터 제형화한, 본 발명에 따르는 4개의 조성물 3.1 내지 3.4를 수득한다.

표 7

조성물	3.1	3.2	3.3	3.4
MBT	0.32		0.6	
MBTS		0.32		0.6
ZBEC	1.44	1.44	0.5	0.5
DPG	0.22	0.33	0.15	0.33
불용성 황	3	3	3	3

110℃에서 측정한 이들 4개 조성물의 유동학적 특성을 표 8에 나타낸다.

표 8

조성물	3.1	3.2	3.3	3.4
$t_s(0.2)$(min)	4.5	6.2	5.8	15
t_{99} (min)	26	28	34	44.8
CRI (min^{-1})	4.65	4.59	3.54	3.35
최대 유동학적 토오크(dN.m)	14.3	14.7	14.3	15.0

본 발명에 따르는 조성물 3.1 내지 3.4는 110℃에서의 급속 경화 동력학을 높은 가황 수율로 수득할 수 있도록 한다.
표 9는 100℃에서의 무니 가소성의 변화를 나타낸다.
표 9

조성물	3.1	3.2	3.3	3.4
ML(1+4) 초기	42	45	42	42
ML(1+4) 저장 후	45.1	49.3	46	45 1
△무니	3.1	4.3	4	3.1

모든 경우에 있어서, 조성물의 원료 안전성은 우수하다.
실시예 4
본 실시예의 목적은 화합물(d), 아민 가황 활성화제의 선택의 영향을 나타내는 것이다.
실시예 1의 기본 혼합물에 표 10에 따르는 불용성 황, 촉진제 및 활성화제를 가한다. 사용된 불용성 황은 실시예 1에서 기재한 바와 동일하다.
이러한 방식으로, 화학적 속성이 상이한 아민 활성화제-아민, 구아니딘, 알 데히드-아민 축합물, 4급 암모늄 염과 함께 MBTS/ZBEC 혼합물을 기본으로 하여 제형화한 본 발명에 따르는 4개의 조성물 4.1 내지 4.4를 수득한다.
표 10

조성물	4.1	4 2	4.3	4.4
MBTS	0.32	0.32	0.32	0.32
ZBEC	1.44	1 44	1 44	1 44
DPG	0.33			
BA 축합물		0.15		
알리콧㈜ 336				0.15
사이클로헥실아민			0.3	
불용성 황	3	3	3	3

110℃에서 측정한 이들 조성물의 유동학적 특성을 표 11에 나타낸다.
표 11

조성물	4.1	4.2	4.3	4.4
$t_s(0.2)$(min)	6.2	2.6	4.7	2.7
t_{99} (min)	28	24.6	32.7	18.6
CRI (min^{-1})	4.59	4.54	3.57	6.29
최대 유동학적 토오크(dN.m)	14.7	14.1	14.9	13.8

어떤 아민 가황 활성화제를 사용하든, MBTS/ZBEC 시스템은 조성물에 대해 110℃에서의 급속 경화 동력학을 높은 가황 수율로 부여한다.
표 12는 100℃에서의 무니 가소성의 변화를 나타낸다.
표 12

조성물	4.1	4.2	4.3	4.4
ML(1+4) 초기	45	43.5	38	36.5
ML(1+4) 저장 후	49.3	48.5	44	40.2
△무니	4.3	5	6	3.7

선택된 화합물(d)의 특성에 관계 없이, 본 발명에 따르는 조성물 4.1 내지 4.4의 원료 안정성은 매우 양호하다.
실시예 5
본 실시예에서는, 선행 실시예에 비하여 카본 블랙과 오일의 양이 상이한 조성물을 연구한다.
조성이 다음과 같은 기본 혼합물을 제조한다:
천연 고무: 100

카본 블랙: 30
오일: 23
산화아연: 5
스테아르산: 1
산화방지제(*): 2
(*)N-1,3-디메틸-N-페닐-파라페닐렌디아민
이러한 기본 혼합물에 표 13에 따르는 불용성 황, 촉진제 및 활성화제를 가한다. 사용된 불용성 황은 실시예 1에서 기재한 바와 같다.
따라서, 4개의 조성물 5.1 내지 5.4를 수득한다.
표 13

조성물	5.1	5.2	5.3	5.4
MBT	0.6	0.6	0.6	
MBTS				0.32
ZDEC	0.5			
ZBEC		1.35	0.5	1.44
DPG	0.22		0.22	0.33
불용성 황	3.5	3.5	3.5	3.5

조성물 5.1은 발암성이기 때문에 규제되는 디에틸니트로스아민 전구체인 ZDEC를 포함하는데, 이는 본 발명에 따르는 것이 아니다.
조성물 5.2는 아민 가황 활성화제(d)를 함유하지 않으며, 이는 본 발명에 따르는 것이 아니다.
조성물 5.3 및 5.4는 촉진제와 가황 활성화제의 혼합물(MBT/ZBEC/DPG 또는 MBTS/ZBEC/DPG)을 사용하여 제형화하며, 이는 본 발명에 따르는 것이다.
표 14에는 이러한 조성물의 110℃에서의 유동학적 특성을 나타낸다.
표 14

조성물	5.1	5.2	5.3	5.4
$t_s(0.2)$(min)	2.3	2.5	0.7	4.8
t_{99} (min)	24.6	46	27.5	21
CRI (min^{-1})	4.48	2.3	3.73	6.17
최대 유동학적 토오크(dN.m)	9.3	8.6	8.5	8.5

조성물 5.2는 매우 느리게 경화된다.
조성물 5.1, 5.3 및 5.4는 110℃에서의 급속 경화 및 높은 가황율을 수득할 수 있도록 한다.
표 15는 100℃에서의 무니 가소성의 변화를 나타낸다.
표 15

조성물	5.1	5.2	5.3	5.4
ML(1+4) 초기	27	24.3	25.2	25
ML(1+4) 저장 후	64	25.5	28	27
△무니	37	1.2	2.8	2

조성물 5.1의 가소성의 변화는 매우 현저하다. 한편, 원료 안정성은 본 발명에 따르는 조성물 5.3 및 5.4를 사용하는 경우 매우 명확하게 향상된다.
본 발명에 따르지 않는 조성물 5.2의 안정성도 매우 양호하다. 그러나, 표 14와 관련지어 앞서 나타낸 바와 같이, 이의 가황 시스템은 조성물에 대해 110℃에서의 급속 경화 동력학을 부여하도록 충분히 반응성이지는 않다.
실시예 6
본 실시예의 목적은, 본 발명이 천연 고무 이외의 탄성중합체를 갖는 조성물에 적용됨을 입증하는 것이다.
조성이 다음과 같은 기본 혼합물을 제조한다.
SBR(*): 100
카본 블랙: 47
오일: 15
산화아연 : 5
스테아르산: 1
산화방지제(**): 2
(*) SBR: 스티렌 단위를 25% 함유하는 스티렌/부타디엔 공중합체
(**) N-1,3-디메틸-N-페닐-파라페닐렌디아민
이러한 기본 혼합물에 표 16에 따르는 불용성 황, 촉진제 및 활성화제를 가한다. 사용된 불용성 황은 실시예 1에서와

동일하다. 따라서, 3개의 조성물 6.1 내지 6.3을 수득한다.
표 16

조성물	6.1	6.2	6.3
MBT	0.6		
MBTS		1.1	0.32
TBZTD		0.5	
ZBEC	1.35		1.44
DPG			0.33
BA 축합물		0.3	
불용성 황	3	2.75	3

조성물 6.1은 아민 가황 활성화제를 함유하지 않으며, 본 발명에 따르는 것이 아니다. 조성물 6.2 및 6.3은 MBTS/TBZTD/BA 축합물 또는 MBTS/ZBEC/DPG 혼합물을 사용하여 제형화하며, 이는 본 발명에 따르는 것이다.
표 17은 이들 조성물의 110℃에서의 유동학적 특성을 나타낸다.
표 17

조성물	6.1	6.2	6.3
$t_s(0.2)$(min)	19.9	2.5	6.5
t_{99} (min)	82	30.3	30
CRI (min^{-1})	1.61	3.6	4.2
최대 유동학적 토오크(dN.m)	9.4	14.9	13.3

조성물 6.1은 매우 서서히 경화되며 가황 수율이 낮다.
조성물 6.2 및 6.3은 110℃에서의 급속 경화 동력학을 높은 가황 수율로 수득한다.
표 18은 100℃에서의 무니 가소성의 변화를 나타낸다.
표 18

조성물	6.1	6.2	6.3
ML(1+4) 초기	58.5	60	57.3
ML(1+4) 저장 후	60.9	64	60
△무니	2.4	4	2.7

3개 조성물의 원료 안정성은 탁월하다.
실시예 7
본 실시예의 목적은 타이어의 리캡핑에 대한 본 발명의 적용을 입증하는 것이다.
다음 조성물을 제형화시킨다:
천연 고무 : 100
카본 블랙 : 47
오일 : 15
산화아연 : 5
스테아르산 : 1
점성수지(*) : 3
산화 방지제(***) : 2
불용성 황 (***) : 3
MBT 0.6
ZBEC 0.5
DPG 0.15
(*) 코레신(Koresine)(알킬-페놀-아세틸렌 수지)
(**) N-1,3-디메틸-N-페닐-파라페닐렌디아민
(***) 사용된 불용성 황은 실시예 1에서 기재한 것이다.
본 발명에 따르는 이러한 조성물을 저온 가황시킴으로써 리캡핑 공정(당해 공정은 또한 예비 성형된 트레드 리캡핑 공정으로서 공지되어 있다)에 있어서 연결 고무로서 사용한다.
이러한 방법에 있어서, 최초 수명의 말기에 해당하는, 크기가 315/80 R 22.5 인 트랙 타이어(truck tire)를 탈캡핑시킨다. 카커스를 세정하고 브러싱한다. 이어서, 위에서 기술한 조성물로 제조한, 두께가 1mm인 원료 연결 고무의 조각을 카커스에 도포시킨다. 최종적으로, 예비 경화되고 예비 성형된 대체 트레드를 이러한 방법으로 제조한 카커스 위에 배치한다.
리캡핑된 타이어를 110℃ 오븐 속으로 도입하고, 5bar에서 2시간 동안 가압한다.
이러한 경화의 말기에 트레드는 새로운 타이어에서와 같이, 카커스에 완전히 부착된다.

상기한 실시예는 본 발명이 다음 장점을 동시에 수득할 수 있음을 입증한다;
- 비발암성 화합물 또는 발암성 생성물의 전구체가 아닌 화합물이 사용되므로 이들은 규제되지 않는다.
- 탁월한 가황 수율과 함께 140℃ 미만의 저온에서 급속 경화를 수득한다.
-이러한 우수한 원료 저장 능력은 가황 시스템의 성분들을 함께 저장할 수 있도록 하고, 또한 공지된 조성물의 경우보다 운송 및 저장 조건을 덜 구속할 수 있다.
-우수한 원료 안정성 때문에, 조성물은 장기간 저장 후에도 실질적인 경화 속도를 유지한다.
- 본 발명에 따르는 조성물은 용도가 다양하며, 이용자는 이들을 다양한 목적 및 필요한 경우, 심지어 140℃ 이상의 온도에서의 통상적인 가황 반응을 위해 사용할 수 있고 다른 공지된 조성물을 대체하기 때문에, 이용자는 상이한 조성물을 갖도록 강요받지 않아 작업이 단순화된다.
본 발명에 따르는 조성물은 바람직하게는 다음 특성 중의 하나 이상을 갖는다:
- 이는 천연 고무 또는 천연 고무의 혼합물과 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 스티렌-부티디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체 및 스티렌-부타디엔-이소프렌 삼원공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 또 다른 고무를 함유한다.
- 이는 카본 블랙, 증량제 오일 및 점착 부여제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 함유한다.
-고무 또는 모든 고무들 100중량부에 대해, 황의 함량은 0.5 내지 5중량부, 바람직하게는 1 내지 3중량부이고, 화합물(b) 또는 모든 화합물(b)의 양은 0.1 내지 3 중량부, 바람직하게는 0.2 내지 2중량부이며, 화합물(c) 또는 모든 화합물(c)의 양은 0.2 내지 3중량부, 바람직하게는 0.4 내지 2중량부이고, 화합물(d) 또는 모든 화합물(d)의 양은 0.05 내지 1중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량부이다.
본 발명에 따르는 방법은 바람직하게는 95 내지 115℃의 온도에서 본 발명에 따르는 조성물을 가황 처리하는 공정으로 이루어진다.
위의 실시예 7에서, 본 발명에 따르는 방법은 마모된 타이어를 리캡핑시키는데 사용하지만, 본 발명의 방법은 또한 새로운 타이어를 제조하는데, 예를 들면, 예비 경화된 카커스 위에 예비 경화된 트레드를 결합시키거나 타이어를 수리하는데, 예를 들면, 구멍, 특히, 사이드월(sidewall) 또는 트레드 또는 이들 타이어의 다른 부분을 플러깅(plugging)하는 데 사용될 수 있다. 또한, 본 발명은 동일한 마모된 타이어를 수리하고 리캡핑시키는 두 경우 모두에 사용될 수 있다.
이러한 양태에 있어서, 본 발명의 조성물은 고무와 접촉시 가황되는데, 이는 완전히 예비 가황되거나 부분적으로 예비 가황될 수 있고, 이어서, 이러한 고무의 전체 기황 반응은 본 발명에 따르는 조성물의 가황시 발생하거나 연속해서 발생한다.
본 발명에 따르는 조성물과 접촉되어 위에서 기재한 적용에서 가황되는 고무의 특성은 특정될 수 없으며, 황 또는 기타 가황 시스템을 사용하여 가황시키는 이들 고무는, 예를 들면, 필수적이지는 않지만, 천연 고무, 폴리이소프렌, 폴리부타 디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 부타디엔-이소프렌공중합체 및 스티렌-부타디엔-이소프렌 삼원공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고무일 수 있다.
물론, 본 발명은 나타낸 양태에 한정되지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
황(a), 벤조티아졸 디설파이드 및 머캅토벤조티아졸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 촉진제 화합물(b) 1종 이상, 테트라벤질티우람 디설파이드 및 아연 디벤질디티오카바메이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 초촉진제 화합물(c) 1종 이상 및 아민, 구아니딘, 알데히드-아민 축합물 및 4급 암모늄 염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 가황 아민 활성화제(d) 1종 이상을 가황 시스템으로서 포함함을 특징으로 하는, 천연 고무, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체 및 스티렌-부타디엔-이소프렌 삼원공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 고무 1종 이상을 포함하고 독일 기술 규칙 TRGS 552에 따르는 발암성 니트로스아민 1종 이상의 전구체를 함유하지 않으며 95 내지 140℃의 온도에서 가황될 수 있는, 타이어용 연결 고무 또는 수선 고무로서 유용한 조성물.

청구항 2.
제1항에 있어서, 고무 1종 이상 100중량부에 대해, 황의 양이 0.5 내지 5중량부임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.
제1항 또는 제2항에 있어서, 고무 1종 이상 100중량부에 대해, 화합물(b) 1종 이상의 양이 0.1 내지 3중량부임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.
제1항 또는 제2항에 있어서, 고무 1종 이상 100중량부에 대해, 화합물(c) 1종 이상의 양이 0.2 내지 3중량부임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.
제1항 도는 제2항에 있어서, 고무 1종 이상 100중량부에 대해, 활성화제(d) 1종 이상의 양이 0.05 내지 1중량부임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.
제1항 또는 제2항에 따르는 조성물을 기본으로 함을 특징으로 하는, 원료 또는 부분적으로 또는 전부가 가황된 2조각

의 고무를 연결시키기 위한 연결 고무.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 따르는 조성물을 기본으로 함을 특징으로 하는, 1조각의 고무용 수선 고무.

청구항 8.

제6항에 따르는 연결 고무를 포함하는 신규하거나 리캡핑된 타이어.