(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3565954号
(P3565954)
(45)発行日　平成16年9月15日(2004.9.15)　(24)登録日　平成16年6月18日(2004.6.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 21/00	C08L 21/00	
B60C 1/00	B60C 1/00	C
B60C 11/02	B60C 11/02	A
C08K 3/06	C08K 3/06	
C08K 5/17	C08K 5/17	

請求項の数 8　(全 20 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-198276
(22)出願日　平成7年8月3日(1995.8.3)
(65)公開番号　特開平8-59898
(43)公開日　平成8年3月5日(1996.3.5)
審査請求日　平成14年7月3日(2002.7.3)
(31)優先権主張番号　9409740
(32)優先日　平成6年8月3日(1994.8.3)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　390040626
コンパニー　ゼネラール　デ　エタブリッスマン　ミシュラン－ミシュラン　エ　コムパニー
COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN-MICHELIN & CONPAGNIE
フランス国　６３０４０　クレルモン　フェラン　セデックス　クール　サブロン　１２
(74)代理人　100059959
弁理士　中村　稔
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】発癌性のニトロソアミン先駆体を含まない、結合用ゴムとして機能するゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
新品のタイヤの製造方法であって、
（１）少なくとも１種の発癌性ニトロソアミンの先駆体を含まず、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン－ブタジエンコポリマー、スチレン－イソプレンコポリマー、ブタジエン－イソプレンコポリマー及びスチレン－ブタジエン－イソプレンターポリマーから成る群から選ばれる少なくとも１種のゴムを含み、かつ低温硬化方法において、９５℃～１４０℃の範囲内の温度にて硬化可能な組成物であって、該組成物が、硬化剤系として、該ゴム又は該ゴム全体の１００重量部当り、
ａ）０．５～５重量部の硫黄と、
ｂ）０．１～３重量部のベンゾチアジルジスルフィド及びメルカプトベンゾチアゾールから成る群から選ばれる少なくとも１種の促進剤化合物と、
ｃ）０．２～３重量部のテトラベンジルチウラムジスルフィド及び亜鉛ジベンジルジチオカルバメートから成る群から選ばれる、少なくとも１種の超促進剤化合物と、
ｄ）０．０５～１重量部のアミン類、グアニジン類、アルデヒドとアミンとの縮合物類、四級アンモニウム塩類から成る群から選ばれる少なくとも１種の硬化用アミン活性化剤、
を含有する組成物を、二つの予備硬化されたゴム部品を結合する為に前記部品間に適用し、（２）前記部品を９５℃～１４０℃の温度で硬化させる、
工程を含む事を特徴とする方法。
【請求項２】

グアニジン類がジフェニルグアニジンを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
化合物ｃ）の量が０．４～２重量部である、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
硬化温度が９５℃～１１５℃である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
使用済タイヤの修理及び／又は再生方法であって、
（１）少なくとも１種の発癌性ニトロソアミンの先駆体を含まず、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン－ブタジエンコポリマー、スチレン－イソプレンコポリマー、ブタジエン－イソプレンコポリマー及びスチレン－ブタジエン－イソプレンターポリマーから成る群から選ばれる少なくとも１種のゴムを含み、かつ低温硬化方法において、９５℃～１４０℃の範囲内の温度にて硬化可能な組成物であって、該組成物が、硬化剤系として、該ゴム又は該ゴム全体の１００重量部当り、
ａ）０．５～５重量部の硫黄と、
ｂ）０．１～３重量部のベンゾチアジルジスルフィド及びメルカプトベンゾチアゾールから成る群から選ばれる少なくとも１種の促進剤化合物と、
ｃ）０．２～３重量部のテトラベンジルチウラムジスルフィド及び亜鉛ジベンジルジチオカルバメートから成る群から選ばれる、少なくとも１種の超促進剤化合物と、
ｄ）０．０５～１重量部のアミン類、グアニジン類、アルデヒドとアミンとの縮合物類、四級アンモニウム塩類から成る群から選ばれる少なくとも１種の硬化用アミン活性化剤、
を含有する組成物を、二つの予備硬化されたゴム部品を結合する為に前記部品間に適用し、（２）前記部品を９５℃～１４０℃の温度で硬化させる、
工程を含む事を特徴とする方法。
【請求項６】
グアニジン類がジフェニルグアニジンを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
化合物ｃ）の量が０．４～２重量部である、請求項５に記載の方法。
【請求項８】
硬化温度が９５℃～１１５℃である、請求項５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は少なくとも１種のゴムを含有する組成物に関し、該組成物は、特に新品の空気タイヤを製造するための結合用ゴム、または使用済空気タイヤを修理または再生するための結合用ゴムまたは再生用ゴムとして機能するものである。
本発明は、また特に空気タイヤの製造、その修理またはこれを再生する際に、例えば２つのゴム製の部材間の結合を保証する、該組成物を硬化する工程を含むゴムの硬化方法にも関連する。
【０００２】
【従来の技術】
再生法として知られる２つの方法がある。
「注型による再生」あるいはまた「加熱による再生」と呼ばれるその第一の方法は、新品の未加工かつトレッドパターンをもたないタイヤトレッドを、予めタイヤトレッドを引き剥がし、かつブラシをかけた使用済みカーカス上に配置し、かくして鋳型中で形成したタイヤ全体を、加圧下で、１５０　℃程度の温度にて硬化する工程を含み、該タイヤトレッドのトレッドパターンは、加圧下にある高温鋳型の作用によって、この硬化作業中に形成される。
その第二の方法は、「低温硬化」の概念、即ち９５℃～１４０　℃の範囲、および特に９５℃～１１５　℃の範囲内の比較的低い温度における硬化に基くものである。
この第二の低温硬化法は、例えばＵＳ－Ａ－３，９５１，７２０、ＵＳ－Ａ－２，９７６

，９１０、ＵＳ－Ａ－３，１３６，６７３、ＵＳ－Ａ－３，２３６，７０９あるいは更に「タイヤテクノロジーインターナショナル１９９３（Ｔｉｒｅ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ １９９３）」（ザアンニュアルレビューオブタイヤマテリアルズアンドタイヤマニュファクチャリングテクノロジー（Ｔｈｅ Ａｎｎｕａｌ Ｒｅｖｉｅｗ ｏｆ Ｔｉｒｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ａｎｄ Ｔｉｒｅ Ｍａｎｕｆａｃｔｕｒｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ），ＵＫ ＆ インターナショナルプレス刊、１９９３，ｐ．１９４）に記載されている。

この方法において、ゴム製造用の生ゴム層は、タイヤトレッドを引き剥がしたタイヤと予備的に硬化した交換用のタイヤトレッドとの間に挿入され、この層は低温加熱処理後に該物質の結合を保証する。このようなゴムの製造法は、一般的に当分野において、「結合用ゴム」とも呼ばれている。該カーカスおよび交換用のタイヤトレッドは既に硬化されているので、再生の際の再加熱処理温度は、文献「熱はタイヤ寿命を短縮する（Ｌａ ｃｈａｌｅｕｒ ｒａｃｃｏｕｒｃｉｔ ｌａ ｖｉｅ ｄｕ ｐｎｅｕｍａｔｉｑｕｅ）」（バンダグ（Ｂａｎｄａｇ），コミュニカションプニュ（Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎ Ｐｎｅｕ），１９９２，ｐ．３２）に記載されているように、タイヤの性能を劣化させないように、できる限り低温で行うべきである。

【０００３】

この低温硬化法において、隣接する予備的に硬化した混合物に対する該結合用ゴムの良好な接着は高い硬化度を必要とする。この結合用ゴムに必要とされる高い付着力は、低温度での熱処理の際の架橋によって獲得される。これら結合用ゴムに対しては、従って、迅速な加熱速度と高い架橋度とを保証するように、低温にて極めて高い反応性をもつ硬化剤系を使用する必要がある。該硬化剤系のこれら２つの性能は、この種の再生タイヤの生産性および性能を改善するためには欠くことのできないものである。

しかしながら、同様に通常の保存および輸送の際の温度における該結合用ゴムの通常の保存状態において、該硬化剤系が早期硬化を生じないことも必須条件である。ところで、加熱処理の際に極めて反応性の高いこれらの硬化剤系は、しばしば未加工状態では安定性が低い。これらの硬化剤系の反応性および安定性に関する要件を両立させる技術の内で、公知の一解決策は、一方の硬化剤と、他方の硬化促進剤とを保存期間中別々に維持し、かつ再生作業の際に初めて接触させることからなる。かくして、例えばＵＳ－Ａ－２，９７６，９１０は、架橋剤、硬化促進剤等を含有する溶液および該硬化剤系を含まない成分を含むフィルムを同時に使用することを開示している。また、文献ＵＳ－Ａ－３，１３６，６７３に記載されているように、一方で架橋剤を含み、また他方で硬化促進剤を含む２種のフィルムを使用することも可能である。

【０００４】

また、近年毒学の範疇の新たな規制が、保存場所および加熱処理作業場における幾つかのニトロソアミン類の含有率を著しく低い値に厳密に制限すべく、欧州における規制として提出された。

ドイツにおいては、例えば「危険物質に関する技術的規制」ＴＲＧＳ Ｎｏ．５５２があり、この規則は特にニトロソアミン類について定め、空気中における該化合物類の濃度限界を規定している。

この規則ＴＲＧＳ Ｎｏ．５５２は、複数の技術的文献中に引用されており、これらは該ニトロソアミン類の発癌作用の指摘に基くものであり、また場合によっては発癌性ニトロソアミン類の先駆体物質の代替物をも提案している。

「新規で安全なチウラム、ＴＢｚＴＤ」，Ｄ．Ｂ．シーベルガー（Ｓｅｅｂｅｒｇｅｒ），第１３６回ゴム部門会議（Ｍｅｅｔｉｎｇ ｏｆ ｔｈｅ Ｒｕｂｂｅｒ Ｄｉｖｉｓｉｏｎ），ＡＣＳ 論文Ｎｏ．７０（１９８９）。

レニトロソアミン：アンデフィビヤンリエル（Ｌｅｓ ｎｉｔｒｏｓａｍｉｎｅｓ： ｕｎ ｄｅｆｉ ｂｉｅｎ ｒｅｅｌ）」，Ｈ．Ｗ．エンゲルス（Ｅｎｇｅｌｓ），コーチュコー＆プラスチック（Ｃａｏｕｔｃｈｏｕｃｓ ＆ Ｐｌａｓｔｉｑｕｅｓ）Ｎｏ．７１５，ｐｐ．５２－５７，１９９２）。

「レニトロソアミンダンランドゥストリエデュコーチュコー：ルポアンスフラケスチョンアンレピュブリークフェデラルダルマーニュ（Ｌｅｓ ｎｉｔｒｏｓａｍｉｎｅｓ ｄａｎｓｌ’ｉｎｄｕｓｔｒｉｅ ｄｕ Ｃａｏｕｔｃｈｏｕｃ：ｌｅ ｐｏｉｎｔ ｓｕｒ ｌａ ｑｕｅｓｔｉｏｎ ｅｎ Ｒｅｐｕｂｌｉｑｕｅ Ｆｅｄｅｒａｌｅ ｄ’Ａｌｌｅｍａｇｎｅ）」，Ｐ．ルプフェルト（Ｌｕｐｆｅｒｔ），カウシュクグンミ，クンツシュトッフェ（Ｋａｕｔｓｃｈｕｋ Ｇｕｍｍｉ，Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｅ），Ｖｏｌ．４２，Ｎｏ．１，ｐｐ．１６－２１，１９８９。
Ｎ－ニトロソアミンボラチルエアトモスフェールアンデュストリエル（Ｎ－ｎｉｔｒｏｓａｍｉｎｅｓ ｖｏｌａｔｉｌｅｓ ｅｔ ａｔｍｏｓｐｈｅｒｅｓ ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｌｌｅｓ）」，Ｎ．ドブール（Ｄａｕｂｏｕｒｇ），Ａ．クパール（Ｃｏｕｐａｒｄ）＆Ａ．ペープ（Ｐｅｐｅ），コーチュコー＆プラスチック（Ｃａｏｕｔｃｈｏｕｃｓ ＆ Ｐｌａｓｔｉｑｕｅｓ）Ｎｏ．７１７，ｐｐ．１０３－１１３，１０月，１９９２。

【０００５】

タイヤ工業において、該硬化促進剤は、多くの場合、ニトロソアミン類の先駆体である。ところで、例えばＮ－ニトロソモルホリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルニトロソアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルニトロソアミン等の、主として１２種の発癌性のニトロソアミン群が存在し、かつＴＲＧＳ Ｎｏ．５５２に挙げられており、これらのニトロソアミン類の大部分は、該硬化促進剤の分解生成物のニトロソ化によって生成される。
工業的衛生環境においては、従って一般的にはゴム組成物の、および特定の場合には結合用ゴムの硬化剤系が発癌性であり、かつ規制されているニトロソアミン類の先駆体類を含まないことが重要である。
従って、特に結合用ゴムとして使用され、また完全な硬化剤系を含む、即ち一度に硬化剤と硬化促進剤とを含むこれらゴム組成物は、保存、貯蔵および輸送のための通常の条件下で、未加工状態における高い安定性と、高い収率を与える迅速な低温での加熱処理性とを同時に満足する必要があり、また発癌性であり、かつ規制されているニトロソアミン類の先駆体化合物または原料を含まないものである必要がある。

【０００６】

文献では、その殆どが、低温での加熱処理のために、硫黄を含む完全な硬化剤系を記載している。
また、以下に記載するように、チウラム類またはジチオカルバメート類、およびベンゾチアゾールの誘導体類の群からなる超－促進剤によって形成される結合が、該混合物に低温での高い反応性を与えることが知られている。
「天然ゴム用の室温硬化性の系（Ｒｏｏｍ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｃｕｒａｔｉｖｅ Ｓｙｓｔｅｍｓ ｆｏｒ Ｎａｔｕｒａｌ Ｒｕｂｂｅｒ）」，Ｓ．Ｗ．シン（ＳＩＮ），プロシーディングズオブテクノロジーセミナー（Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ ｏｆ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｓｅｍｉｎａｒ），１２月４－５日，１９７８，ｐｐ．１７８－１８６。
「硬化および硬化剤（Ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｖｕｌｃａｎｉｚｉｎｇ ａｇｅｎｔｓ）」，Ｗ．ホフマン（Ｈｏｆｍａｎｎ），パルマートン出版（Ｐａｌｍｅｒｔｏｎ Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ），Ｎ．Ｙ．，１９６７，ｐ．１３９。
化学技術辞典（Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ），第３版，Ｖｏｌ．２０，ジョンウイリー＆サンズ社，１９８２，ｐｐ．３５０－３５２。
更に、またＴ．Ｄ．スキナー（Ｓｋｉｎｎｅｒ）＆Ａ．Ａ．（Ｗａｔｓｏｎ）ワトソン，ラバーエージ（Ｒｕｂｂｅｒ Ａｇｅ），９９（１１），ｐ．７６，１９６７ に記載されているように、かかる結合は、高い硬化収率の達成を可能とすることが知られている。

【０００７】

しかしながら、「硫黄を含まないチウラム硬化の予備硬化阻害剤（Ｐｒｅｖｕｌｃａｎｉ

ｚａｔｉｏｎ ｉｎｈｉｂｉｔｏｒ ｏｆ ｓｕｌｆｕｒ－ｆｒｅｅ ｔｈｉｕｒａｍ ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｉｏｎ）」，Ｖ．ドゥチャセク（Ｄｕｃｈａｃｅｋ），ラバーケミストリー＆テクノロジー（Ｒｕｂｂｅｒ Ｃｈｅｍ．＆Ｔｅｃｈｎｏｌ．），４６，ｐｐ．５０４－５１０，１９７３に記載されているように、該物質を含む組成物の加熱処理の際には、これら物質の高い反応性のために、極めてしばしば該組成物の保存または貯蔵温度に相当し得る温和な温度にて、予備硬化および焙焼に影響を与える傾向がある。

低温での加熱処理を可能とするより多くのチウラム類およびジチオカルバメート類が、ヨーロッパ法によれば、発癌性のニトロソアミン類の先駆体であり、例えばＵＳ－Ａ－３，９５１，７２０に記載されている「メチルジメート（亜鉛ジメチルジチオカルバメート）」はジメチルニトロソアミンの先駆体であり、規則ＴＲＧＳ ５５２において発癌性をもつ物質として分類されている。

更に、ゴムの未加工組成物に、焙焼の良好な安全性および未加工状態での優れた安定性を付与する完全な硬化剤系も公知である。このような系の例は以下の文献に記載されている。

【０００８】

化学技術辞典（Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ），第３版，Ｖｏｌ．２０，ジョンウイリー＆サンズ社，１９８２，ｐｐ．３９０－３９２。

「ＯＴＯＳ／ＭＢＴデリバティブバルカナイゼーションシステムズ（Ｄｅｒｉｖａｔｉｖｅ Ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｉｏｎ Ｓｙｓｔｅｍｓ）」，Ｋ．Ｃ．ムーア（Ｍｏｏｒｅ），エラストメリックス（Ｅｌａｓｔｏｍｅｒｉｃｓ），１１０（６），１９７８，ｐｐ．３６－４２。

しかしながら、これら公知の系の穏やかな反応性は、遅い低温での加熱をもたらす。

かくして、当技術の現状では、ゴムの製造および特に結合用ゴム組成物において、発癌性であり、従って規制されているニトロソアミン類の先駆体を含まない完全な硬化剤系で、同時に以下の要件、即ち

低温における迅速な加熱性、

低温で加熱処理した後の、高い架橋率、および

穏やかな温度（２０－４０℃）での保存時の良好な安定性

を満足できるものは存在しない。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、無毒の化合物を使用することにより、上記全ての利点の組み合わせを同時に達成することを可能とする組成物および方法を提供することにある。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明による組成物は、少なくとも１種の発癌性ニトロソアミンの先駆体を含まず、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン－ブタジエンコポリマー、スチレン－イソプレンコポリマー、ブタジエン－イソプレンコポリマーおよびスチレン－ブタジエン－イソプレンターポリマーからなる群から選ばれる少なくとも１種のゴムを含み、かつ９５℃～１４０ ℃の範囲内の温度にて硬化可能な組成物であって、該組成物が硬化剤系として、

ａ） 硫黄と、

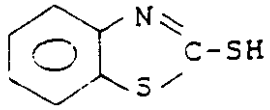
ｂ） ベンゾチアジルジスルフィドおよびメルカプトベンゾチアゾールからなる群から選ばれる、少なくとも１種の促進剤化合物と、

ｃ） テトラベンジルチウラムジスルフィドおよび亜鉛ジベンジルジチオカルバメートからなる群から選ばれる、少なくとも１種の超－促進剤化合物と、

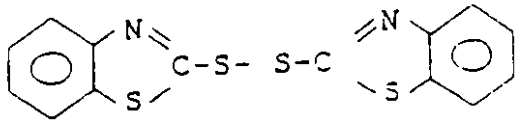
ｄ） アミン類、グアニジン類、アルデヒドとアミンとの縮合物類、四級アンモニウム塩類からなる群から選ばれる、少なくとも１種の硬化用アミン活性化剤、

を含有することを特徴とする。
また、本発明の方法は、上記組成物を、９５℃～１４０　℃の範囲内の温度にて硬化する工程を含み、該方法は、例えば２種のゴム製部材を結合するために、特に空気タイヤを製造し、これを再生し、あるいはこれを修理する際に利用される。
【００１１】
本発明の組成物は、更に通常使用されるの充填剤および添加剤、例えばカーボンブラック、シリカ、珪酸、酸化亜鉛、ステアリン酸、コバルト塩、樹脂類、保護剤、特に酸化防止剤、エキステンダーオイル、粘着付与剤および種々の実用上の試薬等を含むことができる。
【００１２】
【発明の実施の形態及び実施例】
本発明は、以下の非限定的な実施例により、容易に理解されよう。
Ｉ．化学式および略号
以下の説明において使用する略号の意味を、対応する化学式と共に、以下に与える。
【００１３】
【化１】

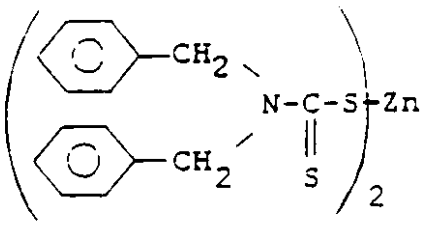
ＭＢＴ：メルカプトベンゾチアゾール



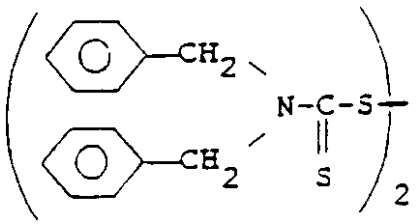
ＭＢＴＳ：ベンゾチアジルジスルフィド



ＺＢＥＣ：亜鉛ジベンジルジチオカルバメート

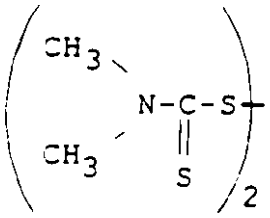


ＴＢＺＴＤ：テトラベンジルチウラムジスルフィド

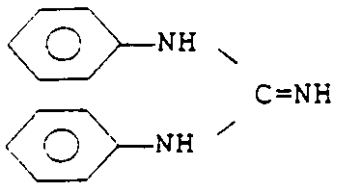


【００１４】
【化２】

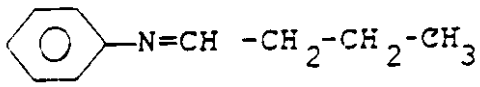
ＴＭＴＤ：テトラメチルチウラムジスルフィド



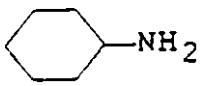
ＤＰＧ：ジフェニルグアニジン



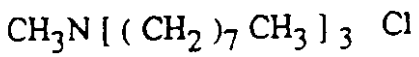
縮合体ＢＡ：ブチルアルデヒド－アニリン縮合体



ＣＨＡ：シクロヘキシルアミン



アリコート336 （登録商標）：塩化メチルトリオクチル
アンモニウム
[ヘンケル社(HENKEL Corp.)]



【００１５】
ＩＩ．　定義およびテスト
実施例で使用する用語の定義およびテストを以下に記載する。
１．　レオメトリー
標準規格ＡＦＮＯＲ－ＮＦ－Ｔ４３－０１５（１９７５　年８月）に記載されているような、振動回転子を備えた古典的なレオメータを使用する。測定は１１０　℃にて実施する。
時間の関数としてのレオメータのトルクの発生は、熱の作用下での硫黄による該ゴム組成

物の硬化の進行、および引き続いての該組成物の架橋の進行を意味する。レオメータの最大トルクはこの架橋反応の効率を表すことができる。
該組成物の加熱処理の運動学的特徴は、以下のパラメータによって、上記の標準規格に従って理解される。
ｔｓ（０，２）：　該反応の開始時点
ｔ９９　　：　以下の関係式で与えられる架橋進行度０．９９を達成するのに必要な加熱時間：
（ｔ９９におけるレオメータトルク）／（最大レオメータトルク）＝０．９９
ＣＲＩ　　：　式：ＣＲＩ　＝　１００／［ｔ９９　－　ｔｓ（０，２）］　で与えられる架橋速度指数

【００１６】
２．　ムーニー可塑度
ムーニー可塑度の測定は、標準規格ＡＦＮＯＲ－ＮＦ－Ｔ　４３－００５（１９８０年、１１月）に記載され、かつ以下に説明する原理に従って、オシレーティングレオメータを使用して実施する。
未加工の該組成物を、１００　℃に加熱した円筒状の囲い体内で成形する。１分間の予備加熱後、回転子を試験容器内で２回転／分で回転させ、４分後にこの運動を維持するための有効トルクを測定する。
このムーニー可塑度は、ＭＬ（１＋４）　とも記される。これは「ムーニー単位」（Ｕ．Ｍ）：　１　Ｕ．Ｍ　＝　０．０８３ニュートン・メーター（Ｎ・　ｍ）として表現される。
このムーニー可塑度は、ゴムの未加工組成物の安定性の変遷する期間に渡り追跡することができる。この目的において、与えられた組成物に対して、該組成物の初期におけるムーニー可塑度ＭＬ（１＋４）　を測定し、かつ４０℃にて２１時間保存することにより老化させた後の該組成物について測定する。
従って、この変遷は、次の関係式：δムーニー＝保存後のＭＬ（１＋４）　－初期ＭＬ（１＋４）　によって与えられる。

【００１７】
以下に与える実施例において、組成物は本発明によるものおよび本発明以外のものを含む。これら実施例の組成物において、組成に対応する数値は、特に断らない限り、重量部である。
実施例１
本実施例の目的は、本発明の組成物の良好な反応性／安定性の両立性を示すことにある。
以下の組成をもつ基本混合物を調製した。

天然ゴム	１００
カーボンブラック	４７
オイル	５
ステアリン酸	１
酸化防止剤（＊）	２

（＊）　Ｎ－１，３－ジメチル－Ｎ－　フェニル－ｐ－　フェニレンジアミン
この基本混合物に、以下の表１に従って不溶性硫黄、促進剤および活性化剤を添加した。
使用した不溶性硫黄は、２０重量％のナフテン系石油を含有する、カリ－ケミー，シュタウファー（Ｋａｌｉ－Ｃｈｅｍｉｅ，　Ｓｔａｕｆｆｅｒ）　ＧｍｂＨの硫黄、クリステックス（ＣＲＹＳＴＥＸ：　登録商標）ＯＴ２０であった。
かくして、５種の組成物１．１　～１．５　を得た。

【００１８】
【表１】

組成物	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	
縮合物 BA					0.3
不溶性硫黄	2.75	3	3	3	2.75

【００１９】
組成物１．１　は、発癌性でかつ規制されているジメチルニトロソアミンの先駆体即ちＴＭＴＤを含み、従ってこれは本発明による組成物ではない。
組成物１．２　は、発癌性でかつ規制されているジエチルニトロソアミンの先駆体即ちＺＤＥＣを含み、従ってこれも本発明による組成物ではない。
組成物１．３　は、硬化用のアミン活性化剤を含まないので、本発明による組成物ではない。
組成物１．４　および１．５　は促進剤と硬化用のアミン活性化剤との組み合わせ（ＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ／ＤＰＧまたはＭＢＴＳ／ＴＢＺＴＤ／縮合物　ＢＡ）を使用して処方されているので、本発明によるものである。
上記組成物１．１　～１．５　の、１１０　℃におけるレオロジー特性を、以下の表２に与える。
【００２０】
【表２】

組成物	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
ts(0,2)(分)	8.7	3.5	1.2	6.2	2.9
t99　(分)	35	31	78	28	24
CRI　(min^{-1})	3.8	3.64	1.3	4.59	4.74
最大レオメータトルク (dN・m)	16.2	13.9	12.7	14.7	14.9

【００２１】
上記組成物１．１　、１．２　、１．４　および１．５　は、高い硬化率で、１１０　℃での迅速な加熱処理の達成を可能とした。
該組成物１．３　は極めて緩慢に硬化され、かつ極めて低い硬化率を達成したに過ぎなかった。
系１．１　または１．２　と比較して、ＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ／ＤＰＧ　およびＭＢＴＳ／ＴＢＺＴＤ／縮合物　ＢＡ　の組み合わせの使用は、加熱時間（ｔ９９）　の減少および速度（ＣＲＩ）　の増加をもたらすことが分かった。
本発明による組成物１．４　および１．５　は、公知の組成物（組成物１．１　、１．２　および１．３）よりも迅速な加熱処理を可能とする。
上記第ＩＩ章のパラグラフ２で既に述べた如く、未加工状態のゴム組成物の安定性は、４０℃にて２１時間保存することにより老化させた後の、ムーニー可塑度の変化（δムーニ

ー）によって理解される。
結果を以下の表３にまとめた。
【００２２】
【表３】

組成物	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
ML(1+4) 初期値	40.3	48.5	48	45	42.5
ML(1+4) 保存後	53.5	80	52.8	49.3	49
δムーニー	13.2	32	4.8	4.3	6.5

【００２３】
本発明以外の組成物１．１　および１．２　の可塑度の変化（δムーニー）は、極めて大きく、特に組成物１．２　の場合に顕著である。
未加工状態における安定性は、本発明による組成物１．４　および１．５　について、極めて明確に増加している。
本発明以外の組成物１．３　の安定性も同様に極めて良好である。しかしながら、表２に関連して既に述べた如く、この組成物の硬化剤系は、１１０　℃にて迅速な加熱処理速度をこの組成物に与えるためには、反応性が不十分である。
実施例２
本実施例では、本発明の化合物ｂ）とｃ）との相対的比率の影響を示すことができる。ここで化合物ｂ）はＭＢＴＳであり、また化合物ｃ）はＴＢＺＴＤ　またはＺＢＥＣである。
実施例１の基本混合物に、以下の表４に従って不溶性硫黄、促進剤および活性化剤を添加した。使用した該不溶性硫黄は、実施例１で記載したものと同一である。
かくして、６種の組成物２．１　～２．６　を得た。
【００２４】
【表４】

組成物	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		
縮合物 BA					0.3	0.3
不溶性硫黄	3	3	3	3	2.75	2.75

【００２５】
組成物２．１　は発癌性で、従って規制されているジエチルニトロソアミン、即ちＺＤＥＣを含み、従って本発明による組成物ではない。
本発明による組成物２．２　～２．６　は、ＭＢＴＳとＺＢＥＣまたはＴＢＺＴＤ　の比率をそれぞれ幾分変更した、ＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ／ＤＰＧ　およびＭＢＴＳ／ＴＢＺＴＤ／縮合物　ＢＡ　の組み合わせを使用して処方した。
これら組成物の１１０　℃におけるレオロジー特性を以下の表５に与えた。
【００２６】
【表５】

組成物	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
ts(0,2)(分)	3.5	6.2	11.6	15	2.9	8.5
t99 (分)	31	28	39.2	44.8	24	25.5
CRI (min^{-1})	3.64	4.59	3.62	3.35	4.74	5.88
最大のレオメータトルク(dN・m)	13.9	14.7	16.6	15.1	14.5	14.2

【００２７】

組成物２．１　～２．６　は、高い効率で、１１０　℃において迅速な加熱処理の達成を可能とした。

使用した促進剤の比率の如何に拘らず、ＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ／ＤＰＧ　またはＭＢＴＳ／ＴＢＺＴＤ／縮合物　ＢＡ　の組み合わせは、公知の組成物（組成物２．１）の加熱速度（ＣＲＩ）　と同様のの加熱速度を与えるどころか、より迅速な加熱速度を与えることができる。

組成物２．１　～２．６　の、１１０　℃におけるムーニー可塑度の変化を、以下の表６に与えた。

【００２８】

【表６】

組成物	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
ML(1+4) 初期値	48	45	42	42	42.5	38
ML(1+4) 保存後	80	49.3	46	45.1	49	47
δムーニー	32	4.3	4	3.1	6.5	9

【００２９】

本発明以外の組成物２．１　の可塑度の変化は極めて大きい。

本発明による組成物２．２　～２．６　の未加工状態での安定性は、明らかに該組成物２．１　の安定性よりも優れている。

実施例３

本実施例によれば、化合物ｃ）を固定した（ＺＢＥＣ）場合の、化合物ｂ）の選択（ＭＢＴまたはＭＢＴＳ）　の影響を示すことができる。

実施例１の基本混合物に、以下の表７に従って、不溶性硫黄、促進剤および活性化剤を添加した。ここで使用した不溶性硫黄は、実施例１に記載したものと同一である。

かくして、本発明による４種の組成物（以下組成物３．１　～３．４　とする）を得たが、これらは化合物ｂ）としてベンゾチアゾールの硫黄誘導体（ＭＢＴまたはＭＢＴＳ）、化合物ｃ）としてＺＢＥＣおよび化合物ｄ）としてＤＰＧ　を用いた組み合わせを使用して、処方した。

【００３０】

【表７】

組成物	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
不溶性硫黄	3	3	3	3

【００３１】
１１０　℃にて測定したこれら４種の組成物のレオロジー特性を以下の表８に与えた。
【００３２】
【表８】

組成物	3.1	3.2	3.3	3.4
ts(0,2)(分)	4.5	6.2	5.8	15
t99　(分)	26	28	34	44.8
CRI (min^{-1})	4.65	4.59	3.54	3.35
最大のレオメータトルク (dN・m)	14.3	14.7	14.3	15.0

【００３３】
本発明によるこれら組成物３．１　～３．４　は、１１０　℃での迅速な加熱速度の達成およびこれと並行する高い硬化率の達成を可能とする。
以下の表９には、１００　℃におけるムーニー可塑度の変化を与えた。
【００３４】
【表９】

組成物	3.1	3.2	3.3	3.4
ML(1+4) 初期値	42	45	42	42
ML(1+4) 保存後の値	45.1	49.3	46	45.1
δムーニー値	3.1	4.3	4	3.1

【００３５】
全ての場合において、これら組成物の未加工状態における安定性は優れたものである。
実施例４
本実施例の目的は、化合物ｄ）、即ち硬化用アミン活性剤の選択の影響を示すことにある。
実施例１の基本混合物に、以下の表１０の記載に従って、不溶性硫黄、促進剤および活性化剤を添加した。ここで使用した不溶性硫黄は実施例１で使用したものと同一であった。
このようにして、本発明による４種の組成物（以下組成物４．１　～４．４　という）を得たが、これらはＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ　と種々の化学的特性のアミン活性化剤、即ちアミン、グアニジン、アルデヒドーアミン縮合体、四級アンモニウム塩との組み合わせを使用して処方した。
【００３６】
【表１０】

組成物	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			
縮合体 BA		0.15		
アリコート(Aliquat: 登録商標) 336				0.15
シクロヘキシルアミン			0.3	
不溶性硫黄	3	3	3	3

【００３７】
これら組成物の１１０　℃におけるレオロジー特性を以下の表１１に与えた。
【００３８】
【表１１】

組成物	4.1	4.2	4.3	4.4
ts(0,2)(分)	6.2	2.6	4.7	2.7
t99 (分)	28	24.6	32.7	18.6
CRI (min^{-1})	4.59	4.54	3.57	6.29
最大のレオメータトルク (dN・m)	14.7	14.1	14.9	13.8

【００３９】
使用した硬化用アミン活性化剤の種類によらず、ＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ　系は、これら組成物に、１１０　℃における迅速な加熱速度およびこれと並行する高い硬化率とを与えた。以下の表１２は、１００　℃におけるムーニー可塑度を示す。
【００４０】
【表１２】

組成物	4.1	4.2	4.3	4.4
ML(1+4) 初期値	45	43.5	38	36.5
ML(1+4) 保存後の値	49.3	48.5	44	40.2
δムーニー値	4.3	5	6	3.7

【００４１】
選択した化合物ｄ）の性質とは無関係に、本発明によるこれら組成物４．１　～４．４は極めて良好な未加工状態での安定性を示した。
実施例５
本実施例においては、これまでの実施例に対して、異なる量のカーボンブラックおよびオイルを含有する組成物を研究した。
以下の組成をもつ基本混合物を調製した。

天然ゴム	：	１００
カーボンブラック	：	３０
オイル	：	２３
酸化亜鉛	：	５

ステアリン酸　　：　　1
酸化防止剤　（＊）　：　　2
（＊）　Ｎ－１，３－ジメチル－Ｎ－　フェニル－ｐ－　フェニレンジアミン
この基本混合物に、以下の表１３の記載に従って、不溶性硫黄、促進剤および活性化剤を添加した。ここで使用した不溶性硫黄は実施例１で使用したものと同一であった。このようにして、４種の組成物（以下組成物５．１　～５．４　という）を調製した。
【００４２】
【表１３】

組成物	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
不溶性硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5

【００４３】
組成物５．１　は、発癌性であり、従って規制されているジエチルニトロソアミンの先駆体、即ちＺＤＥＣを含有するので、本発明の組成物ではない。
組成物５．２　は硬化用アミン活性化剤ｄ）を含んでおらず、従って本発明の組成物ではない。
組成物５．３　および５．４　は促進剤と硬化用の活性化剤との組み合わせ（ＭＢＴ／ＺＢＥＣ／ＤＰＧ　またはＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ／ＤＰＧ）を使用して処方されたものであり、従って本発明の組成物である。
以下の表１４には、これら組成物の１１０　℃におけるレオロジー特性を与えた。
【００４４】
【表１４】

組成物	5.1	5.2	5.3	5.4
ts(0,2)(分)	2.3	2.5	0.7	4.8
t99　(分)	24.6	46	27.5	21
CRI (min^{-1})	4.48	2.3	3.73	6.17
最大のレオメータトルク (dN・m)	9.3	8.6	8.5	8.5

【００４５】
組成物５．２　は極めて僅かに硬化された。
組成物５．１　、５．３　および５．４　は、１１０　℃における迅速な加熱を達成し、かつ高い硬化率を達成できた。
以下の表１５には、１００　℃におけるムーニー可塑度の変化を与えた。
【００４６】
【表１５】

組成物	5.1	5.2	5.3	5.4
ML(1+4) 初期値	27	24.3	25.2	25
ML(1+4) 保存後の値	64	25.5	28	27
δムーニー値	37	1.2	2.8	2

【００４７】
組成物５．１　の可塑度の変化は極めて大きかった。本発明による組成物５．３　および５．４　については、未加工状態における安定性は、これに反して明らかに大幅な改善が見られた。
本発明以外の組成物５．２　の安定性は、同様に良好であった。しかしながら、表１４に関連して前に示した如く、その硬化用の系は、該組成物に、１１０　℃における迅速な加熱処理速度を与えるのに十分に反応性ではなかった。
実施例６
本実施例の目的は、天然ゴム以外の他のエラストマーを含む組成物に本発明を適用した例を示すことである。
以下のような組成を有する基本混合物を調製した。

SBR (*)	:	100
カーボンブラック	:	47
オイル	:	15
酸化亜鉛	:	5
ステアリン酸	:	1
酸化防止剤(**)	:	2

(*) SBR: 25%のスチレン部分を含むスチレン／ブタジエンコポリマー
(**)　N-1,3-ジメチル-N- フェニル-p- フェニレンジアミン

この混合物に、以下の表１６に記載の如く、不溶性硫黄、促進剤および活性化剤を添加した。ここで使用した不溶性硫黄は実施例１で使用したものと同一であった。このようにして、３種の組成物（以下組成物６．１　～６．３　という）を得た。
【００４８】
【表１６】

組成物	6.1	6.2	6.3
MBT	0.6		
MBTS		1.1	0.32
ZDEC			
TBZTD		0.5	
ZBEC	1.35		1.44
DPG			0.33
縮合体 BA		0.3	
不溶性硫黄	3	2.75	3

【００４９】
組成物６．１　は硬化用のアミン活性化剤を含まないので、本発明の組成物ではない。組

成物６．２　および６．３　は、ＭＢＴＳ／ＴＢＺＴＤ／縮合体　ＢＡ　またはＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ／ＤＰＧ　の組み合わせを使用して処方したので、本発明の組成物である。
表１７には、これら組成物の１１０　℃におけるレオロジー特性を与えた。
【００５０】
【表１７】

組成物	6.1	6.2	6.3
ts(0,2)　(分)	19.9	2.5	6.5
t99　(分)	82	30.3	30
CRI (min^{-1})	1.61	3.6	4.2
最大レオメータトルク (dN・m)	9.4	14.9	13.3

【００５１】
該組成物６．１　は極めて僅かに硬化したに過ぎず、また硬化率も低かった。
該組成物６．２　および６．３　は１１０　℃における迅速な加熱性および高い硬化率を与えた。
以下の表１８には、１００　℃におけるムーニー可塑度の変化を与えた。
【００５２】
【表１８】

組成物	6.1	6.2	6.3
ML(1+4) 初期値	58.5	60	57.3
ML(1+4) 保存後の値	60.9	64	60
δムーニー値	2.4	4	2.7

【００５３】
これら３種の組成物の未加工状態における安定性は優れていた。
実施例７
本実施例の目的は、空気タイヤの再生に対する本発明の適用を例示するものである。まず、以下に示すような組成物を調製した。

天然ゴム	100
カーボンブラック	47
オイル	15
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
樹脂粘着付与剤(*)	3
酸化防止剤(**)	2
不溶性硫黄(***)	3
MBT	0.6
ZBEC	0.5
DPG	0.15

(*) コレシン(Koresine)（アルキルフェノールーアセチレン樹脂）

(**) N-1,3-ジメチル-N- フェニル-p- フェニレンジアミン

(***) ここで使用した不溶性硫黄は、実施例１に記載したものである。

【００５４】

本発明によるこの組成物を、低温硬化による再生工程における結合用ゴムとして使用した。この再生工程は、同様に予備成形したタイヤトレッドによる再生にも適用できる。

この工程においては、最初の寿命の終了後の、寸法３１５／８０　Ｒ　２２．５　をもつ大型貨物自動車用の空気タイヤから、タイヤトレッドを引き剥がした。このカーカスを洗浄し、かつブラシがけした。上記の組成物を使用して製造した、未加工の結合用ゴムの厚み１ｍｍのストリップを該カーカスの表面上に適用した。最後に、予め硬化し、かつ予備成形した交換用のタイヤトレッドを、かくして準備した該カーカス上に配置した。この再生したタイヤを１１０　℃の恒温室に入れ、５バールにて２時間加圧した。

この加熱処理中、該タイヤトレッドは、新品のタイヤにおけると同様に、該カーカスに完全に接着した。

上記の実施例は、本発明が同時に以下の利点を与えることをも示した。

本発明は非発癌性の化合物または発癌性物質の先駆体以外の化合物を使用しており、従って本発明は規制の対象とはならない。

１４０　℃以下の低温での迅速な加熱処理を達成し、同時に優れた硬化率をも与える。

保存した場合の本発明の組成物の未加工状態における安定性は優れたものである。

この未加工状態における良好な安定性は、該硬化系の成分全体を一緒に保存することを可能とし、これは更に公知の組成物よりも拘束性の少ない、輸送並びに保存条件を得ることを可能とする。

未加工状態での良好な安定性のために、長期間の保存後においても、大きな加熱処理速度を維持する。

本発明の組成物は多数の用途をもち、その利用者は種々の用途に対してこれら組成物を使用でき、同時に所望により、公知の他の組成物の代わりに、１４０　℃を越える温度にて古典的な硬化を実施するためにも利用でき、その利用者は種々の異なる組成物を準備する必要がなく、これは作業を簡略化する。

【００５５】

好ましくは、本発明の組成物は以下に述べる特徴の少なくとも一つを示す。

天然ゴム、または天然ゴムとポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン－ブタジエンコポリマー、スチレン－イソプレンコポリマー、ブタジエン－イソプレンコポリマーおよび

スチレン－ブタジエン－イソプレンターポリマーからなる群から選ばれる少なくとも１種の他のゴムとの混合物を含む。
カーボンブラック、エキステンダーオイルおよび粘着付与剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の添加剤を含む。
ゴムまたはゴム成分全体１００　重量部当たりの、硫黄の含有率は０．５　～５重量部の範囲内、有利には１～３重量部の範囲内であり、化合物ｂ）または化合物ｂ）全体の含有率は０．１　～３重量部の範囲内、有利には０．２　～２重量部の範囲内であり、化合物ｃ）または化合物ｃ）全体の含有率は０．２　～３重量部の範囲内、有利には０．４　～２重量部の範囲内であり、化合物ｄ）または化合物ｄ）全体の含有率は０．０５～１重量部の範囲内、有利には０．１　～０．５　重量部の範囲内である。
好ましくは、本発明の方法は、本発明の上記組成物を、９５℃～１１５　℃の範囲内の温度にて硬化する工程を含む。

【００５６】

上記実施例７において、本発明の方法を使用済みの空気タイヤを再生するために実施したが、本発明の方法はまた新品のタイヤを製造するために、例えば予備硬化したカーカス上に予備硬化したタイヤトレッドを接着するために、あるいは空気タイヤを修理するために、例えば孔、特に側面またはタイヤトレッドもしくは該タイヤの他の部分における孔を塞ぐために実施することも可能である。更には、本発明は同一の使用済みの空気タイヤを修理し、かつ再生するために実施することも可能である。
これら実施態様において、本発明の組成物は、完全に予備硬化したあるいは部分的に予備硬化したゴムと接触した状態で硬化される。ここで、該ゴムの完全な硬化は、本発明の組成物の硬化の際に、あるいはその後に起こる。
上記の適用において、本発明の組成物を硬化するものと接触状態にある該ゴムの性質は、恐らく硫黄または他の硬化系によって硬化する何れかの該ゴム、例えば天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン－ブタジエンコポリマー、スチレン－イソプレンコポリマー、ブタジエン－イソプレンコポリマーおよびスチレン－ブタジエン－イソプレンターポリマーからなる群から選ばれる一種または複数の組み合わせであり得るが、必ずしもそうである必要はない。
勿論、本発明は上記の実施例によって何等限定されるものではない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
Ｃ０８Ｋ　5/31	Ｃ０８Ｋ　5/31
Ｃ０８Ｋ　5/36	Ｃ０８Ｋ　5/36

(74)代理人　100065189
弁理士　宍戸　嘉一
(74)代理人　100096194
弁理士　竹内　英人
(74)代理人　100074228
弁理士　今城　俊夫
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100082821
弁理士　村社　厚夫
(72)発明者　ブリジット　ショーヴァン
フランス　６３４００　シャマリエール　アベニュー　ド　ロワイア　９０
(72)発明者　ジャン　ルーク　マンジェル
フランス　６３２００　リオン　リュー　ポール　エルアール　６６

審査官　宮本　純

(56)参考文献　特開平０２－２２７４４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２３８１４４（ＪＰ，Ａ）
欧州特許第００５４５８８３（ＥＰ，Ｂ１）
ROBERT W.LAYER AND DWIGHT W.CHASAR, MINIMIZING NITOROSOAMINES USING STERICALLY HINDERED THIURAM DISULFIDES/DITHIOCARBAMATES, Rubber Chemistry and Technology, １９９４年，６７巻2号，２９９－３１３

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 7/00-21/02
C08K 3/00-13/08
CA(STN)
REGISTRY(STN)