

MLPC社ゴム薬品、MIXLAND+品、 および 加硫促進剤ETUの代替品

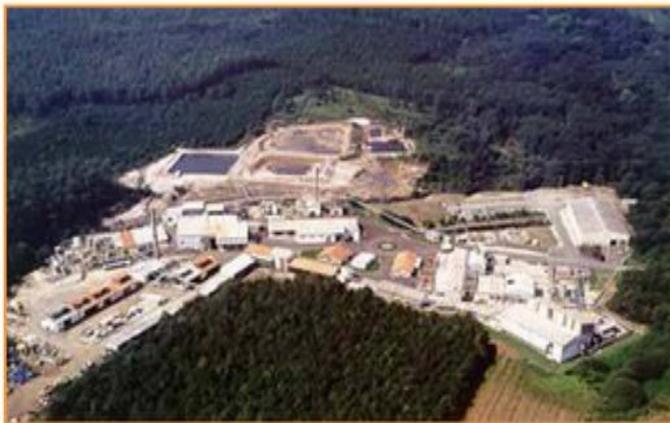
2012年2月16日
株式会社加藤事務所

フランス MLPC International社

- EUを代表するゴム加硫促進剤、ファインケミカルメーカーで、フランス大手化学会社 ARKEMA社の100%子会社
- 1939年創業のフランスの上場会社でスタート、1966年より加硫促進剤生産開始、1989年よりARKEMA子会社
- フランスに2工場あり、硫黄系原料を有利に調達し、コストメリットあり
- 粉体品、ペレット品とマスターバッチ品（商品名：MIXLAND+）で特長あり

フランス2工場 フランス 南部ボルドー地方

□ 2工場で240名 排水処理は万全の対策



Lesgor plant



Rion des Landes plant



ゴムマスターバッチ専用 新建屋
(2000年)

Rion des Landes工場

□ グアニジン、ジチオジモロフォリン系

Our chemistry

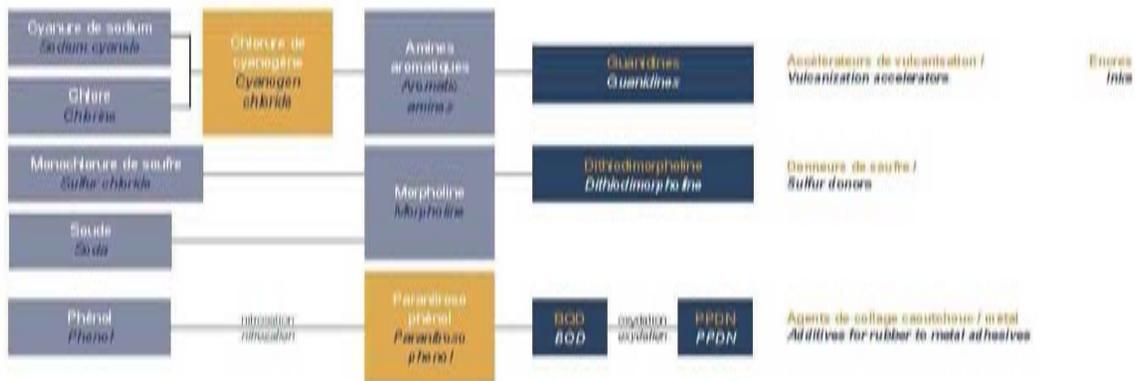
Rion des Landes plant

MATIÈRES PREMIÈRES & INTERMÉDIAIRES
RAW MATERIALS & INTERMEDIATES

PRODUITS FINIS
MANUFACTURED PRODUCTS

APPLICATIONS CAOUTCHOUC
RUBBER APPLICATIONS

AUTRES
OTHERS



10 SRH-C - MLPC International general presentation March 2011

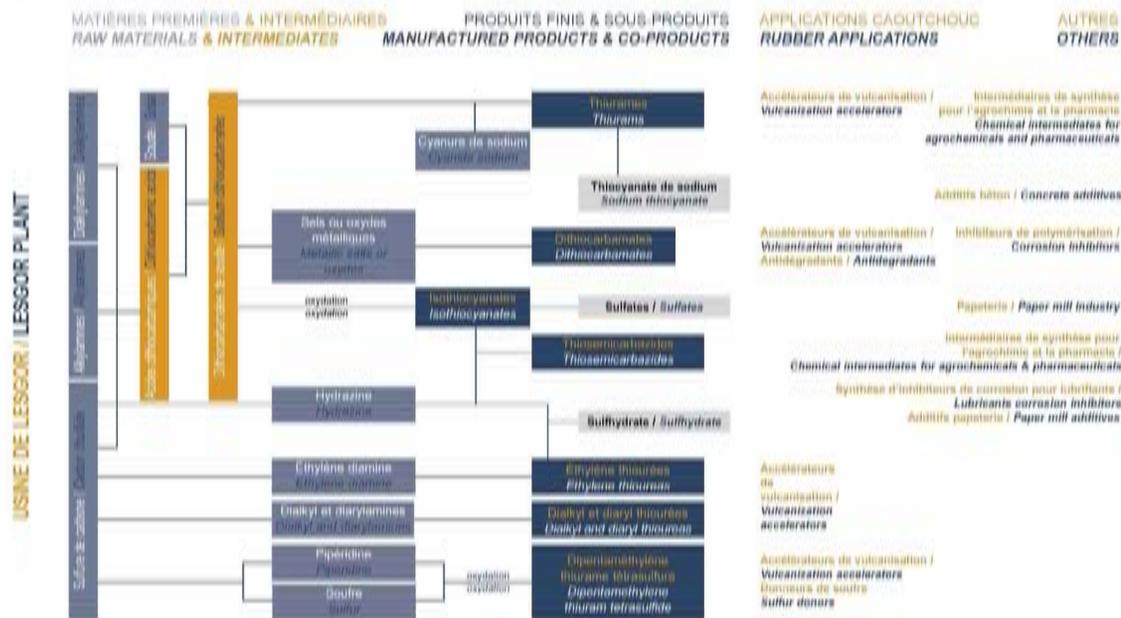


Lesgor工場

□ チオウリア、チウラム、ジチオカーバメイト系

Our chemistry

Lesgor plant



18 BRH-C - MLPC International general presentation March 2011



MLPC促進剤の特長

- チウラム系TMTM(XXXTS)、DPTT(XXXTRA)、モルフォリン系DTDM(XXXR)にコスト競争力あり(原料を自社で持っている唯一のメーカー)
- CR用加硫剤22(ETU)を実際に生産している
- ニトロソジフェニルアミンを実際に生産している(世界で2社のみ)
- アクリル系エラストマーをバインダーに使用した加硫剤マスターバッチ; Mixland+を生産している(他のメーカーの多くはEPDM+EVA系バインダー)
- Vultac 加硫剤(硫黄分20-32%)、高熱での加硫戻りがしにくいモノサルファイド架橋の加硫剤。高温下での天然ゴム配合で、耐熱、老化に効果あり。タイヤ、防振ゴムで広く使われている

促進剤 グレード紹介

1. イソチオシアネート 2. チオセミカルバジド 3. チオウレア(22、EUR、BUR) 4. ジチオカルバメイト 4. グアジジン (DOTG(DT), DPG(促D)) 5. その他 (ニトロソジフェニルアミン、TMTM、DPTT)



CHEMICAL NAMES	UNIT kg	SKID kg	CAS
MITC CR/CRD	200	800	556-61-6
EITC LID (*)	180	NA	542-85-8
PITC LID (*)	180	NA	628-30-8

For other isothiocyanates, please contact us

THIOSEMICARBAZIDES

2-MTSC (*)	2-methyl thiosemicarbazide	NA	NA	6938-68-7
4-MTSC PD	4-methyl thiosemicarbazide	300	900	6610-29-3
TSC CR (*)	Thiosemicarbazide	75	375	79-19-6

THIOUREAS

DATU LI (*)	Blend of dialkyl thioureas	200	800	blend
DBTU CRA	Dibutyl thiourea	20	500	109-46-6
DETU CR	Diethyl thiourea	20	500	105-55-5
DMTU CR (*)	Dimethyl thiourea	30	240	534-13-4
DOTTU CR (*)	Diorthotolyl thiourea	20	500	137-97-3
DPTU PD	Diphenyl thiourea	20	400	102-08-9
ETU C/PD	Ethylene thiourea	20	500	96-45-7

For other thioureas, please contact us

DITHIOCARBAMATES

CDBC GR	Copper dibutyl dithiocarbamate	20/200	500/400	13927-71-4
Other dithiocarbamates available				

GUANIDINES

DOTG C	Diorthotolyl guanidine	20	400	97-39-2
DPG C/GC	Diphenyl guanidine	20	500	102-06-7
DPG PD	Diphenyl guanidine	20	400	102-06-7

MISCELLANEOUS

BQD 30 DS (*)	Parabenzquinone-dioxime	20	500	105-11-3
BQD 30 DX (*)	Parabenzquinone-dioxime	34	272	105-11-3
BQD 50 HU (*)	Parabenzquinone-dioxime	65	325	105-11-3
NITROSO HU (*)	N-nitroso diphenylamine	25	400	86-30-6
NTT 30 SO	Sodium thiocyanate 30 % - techn. grade	bulk	bulk	540-72-7
PPDN 30 DX	Poly paradinitrosobenzene	50/175	400/700	9003-34-3
PPDN 30 NDX	Poly paradinitrosobenzene	175	700	9003-34-4
PPDN 50 HU (*)	Poly paradinitrosobenzene	100	400	9003-34-3
ROSINOX	Para tertibutylphenol disulfide polymer	25	450	60303-68-6
SODIUM SULFATE	Sodium sulfate in 20 % solution	bulk	bulk	7757-82-6
SODIUM HYDROSULFIDE	Sodium hydrosulfide - techn. grade	bulk	bulk	16721-80-5

このリスト以外にも特注製造グレードあり

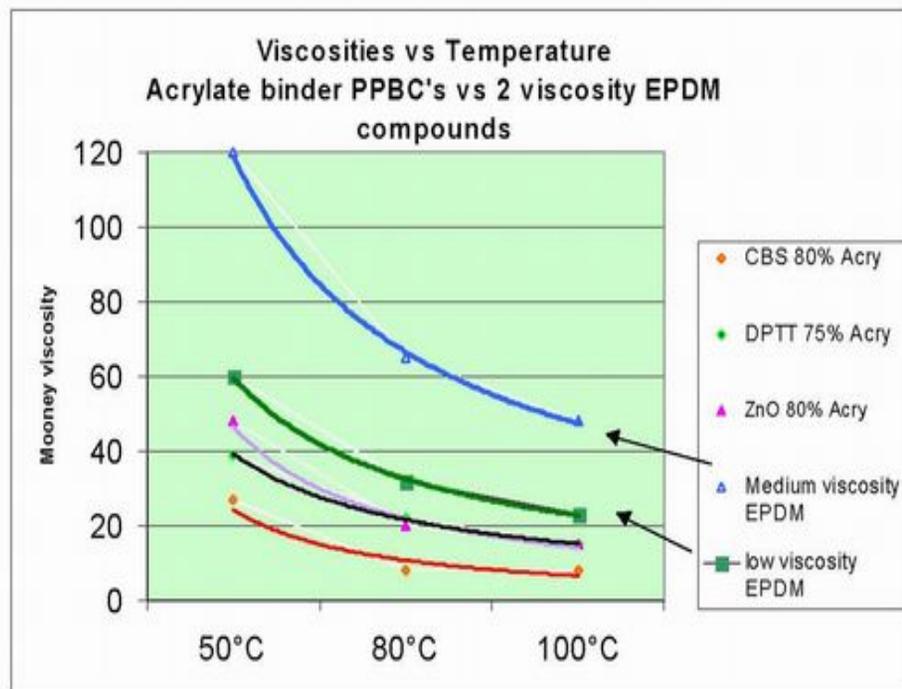
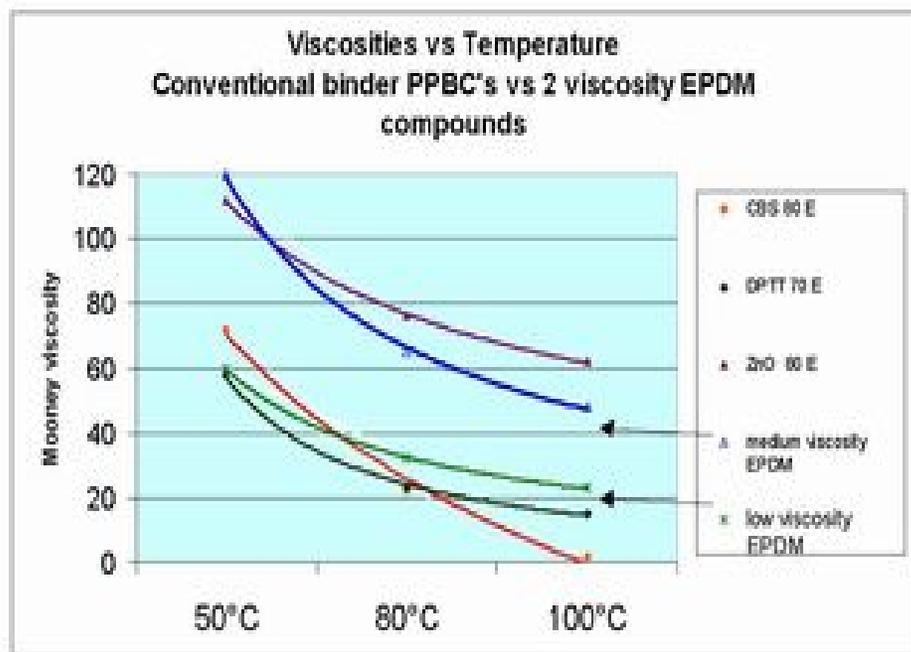
マスターバッチゴム薬品Mixland+の特長

- EPDMバインダーに比べて、極性がある**アクリル系エラストマーをバインダー**に使用しているため、極性系ゴムマスターバッチに短時間で混ざる、かつEPDM系でも同等に混ざる
- 低温で硬く、80℃以上でかなり柔らかくなるアクリル系バインダーなのですぐにゴムに混ざる。



アクリル系バインダーの特長

- アクリル系バインダーは80°C以上で柔らかくなる。左EPDM系、右アクリル系



アクリル系バインダーの特長2

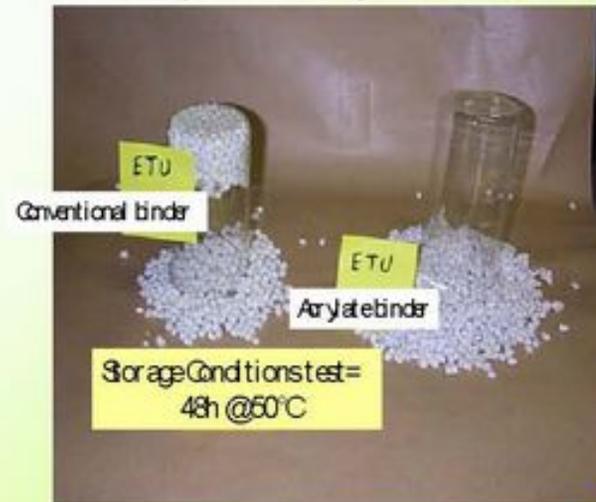
- EPDM系バインダーにくらべて常温でくっつきにくく、バラけやすい。

Compaction test (10kPa)



alpe 1

Compaction test: upside down...



alpe 2

Mixland+のグレード表 ペレット状(左表)、板状(右表)

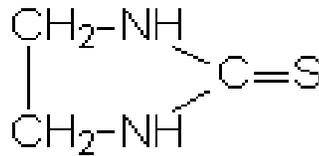
PELLETS RANGE				SLABS RANGE			
POLYMER-BOUND PELLETS	CHEMICAL NAMES	ACTIVE CONTENT (%)	FILTRATIC (microns)	POLYMER-BOUND SLABS	CHEMICAL NAMES	ACTIVE CONTENT (%)	FILTRATION (microns)
AZTF 75 GE (*)	Azodicarbonamide	75	-	AZTF 75 BE (*)	Azodicarbonamide	75	-
CBS 80 GA F140	N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide	80	140	CBS 75 BA F140	N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide	75	140
CTPI 80 GA F500	N-cyclohexylthiophthalimide	80	500	DOTG 75 BA F140	Diorthotolyl guanidine	75	140
DOTG 75 GA F140	Diorthotolyl guanidine	75	140	DPTT 75 BA F140	Dipentamethylenethiuram hexasulfide	75	140
DPG 80 GA F140	Diphenyl guanidine	80	140	DTDM 75 BA F140	4,4'-Dithiodimorpholine	75	140
DPTT 75 GA F140	Dipentamethylenethiuram hexasulfide	75	140	MBT 75 BA F140	2-Mercaptobenzothiazole	75	140
DTDM 80 GA F200	4,4'-Dithiodimorpholine	80	200	MBTS 75 BA F140	2,2'-Dibenzothiazole disulfide	75	140
ETU 80 GA F140	Ethylene thiourea	80	140	S 80 BA F500	Sulphur	80	500
ETU 80 GA F500	Ethylene thiourea	80	500	S M300 75 BA F140	Sulphur	75	140
HMT 80 GA F500	Hexamethylenetetramine	80	500	TMTD 80 BA F140	Tetramethylthiuram disulfide	80	140
MBT 80 GA F140	2-Mercaptobenzothiazole	80	140	ZBEC 75 BA F140	Zinc dibenzyl dithiocarbamate	75	140
MBTS 75 GA F140	2,2'-Dibenzothiazole disulfide	75	140	ZDBC 80 BA F140	Zinc dibutyl dithiocarbamate	80	140
MMBI 70 GA F200	Methyl-2-mercaptobenzimidazole	70	200	ZDEC 75 BA F140	Zinc diethyl dithiocarbamate	75	140
NDBC 75 GA F200	Nickel dibutyl dithiocarbamate	75	200	ZDTP 50 BA F500	Zinc dialkyldithiophosphate	50	500
OTOS 75 GA F200	N-oxydiethylenethiocarbamyl-N-oxydiethylenesulfenamide	75	200				
PBS-R 80 GA F500	N-Phenyl-N (Trichloromethylsulfenyl)-benzenesulfonamide	80	500				
S 80 GA F500	Sulphur	80	500				
S M300 80 GA F140	Sulphur	80	140				
TBBS 75 GA F200	N-ter.-butyl-2-benzothiazolesulphenamide	75	200				
TBP 75 GA F100	Poly-Tert-Butylphenoldisulfide	75	100				
TBzTD 70 GA F140	Tetrabenzyl thiuram disulfide	70	140				
TDEC 75 GA F140	Tellurium diethyldithiocarbamate	75	140				
TMTD 80 GA F140	Tetramethylthiuram disulfide	80	140				
TMTM 80 GA F500	Tetramethylthiuram monosulfide	80	500				
ZBEC 70 GA F100	Zinc dibenzyl dithiocarbamate	70	100				
ZDBC 80 GA F140	Zinc dibutyl dithiocarbamate	80	140				
ZDEC 75 GA F140	Zinc diethyl dithiocarbamate	75	140				
ZDMC 75 GE F500 (*)	Zinc dimethyl dithiocarbamate	75	500				
ZDTP 50 GA F500	Zinc dialkyl dithiophosphate	50	500				
ZNO 90 GA F140 (*)	Zinc oxide	90	140				
ZNO 90 GA F500 (*)	Zinc oxide	90	500				

酸化亜鉛、硫黄のマスターバッチ
もあり

促進剤22(国際記号ETU)の代替品

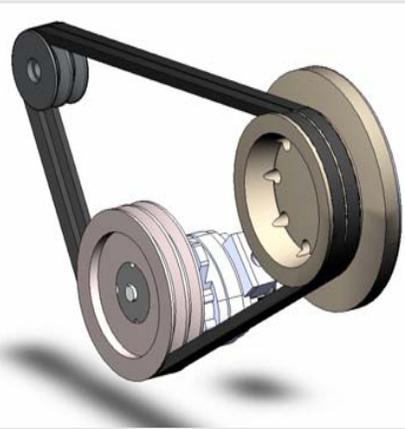
=>促進剤22をどのように代替促進剤で置き換えていくか？現在EUでは促進剤22がEU規制上 有害物質に指定されており、さらに近々EU規制「使用不适当リスト」に入れられる予定が組まれている

促進剤22 (国際記号ETU)



- 1) 促進剤22は有害性がありEU規制では R22/H371(飲むと毒) and R 62 / H361 (胎児に有害性懸念), R52/53(海洋汚染物質)となり、GHS規制対象物。日本の規制でPRTR法: 第一種指定化学物質、化審法: 第2種監視化学物質、労働安全衛生法: 名称等を通知すべき危険物及び有害物

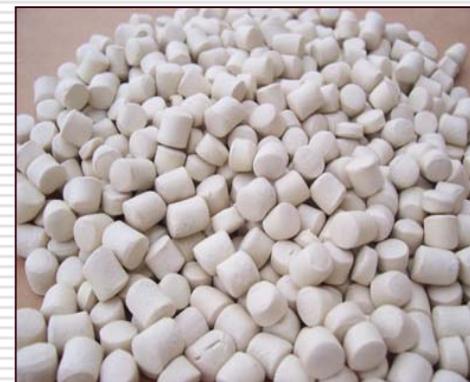
2)一方 促進剤22(ETU)はクロロプレンゴム(特に硫黄グレード)の優れた促進剤でゴム物性がよく、低コンプレッションセットを得られ、広く使われている。



促進剤22(国際記号ETU)の代替品

□よく使用されているCR(硫黄変性タイプ)での基本配合

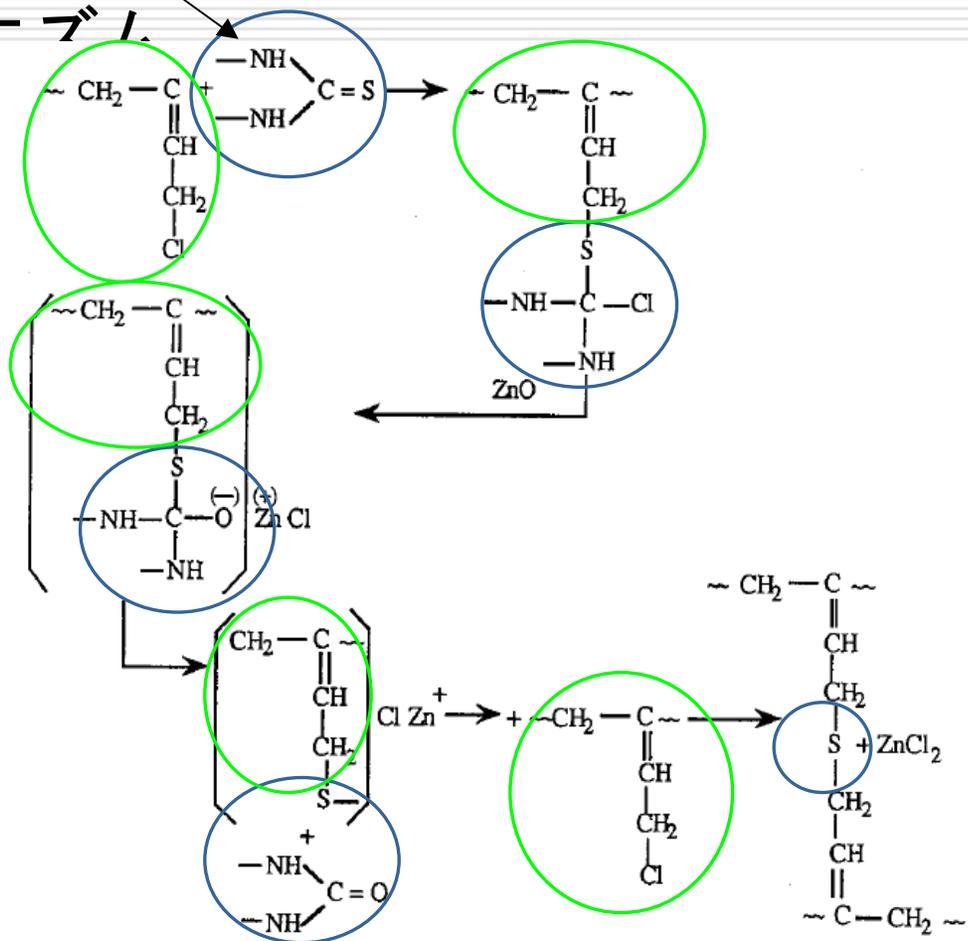
CR Neoprene WRT	100
カーボンブラックFEF N550	50
クレー	20
DINP	20
パラフィン	1
老化防止剤	1
ステアリン酸	0.5
酸化マグネシウム	4
酸化亜鉛	5
促進剤22 (ETU)	0.75



促進剤22(国際記号ETU)の代替品

□ 促進剤22(国際記号22)がクロロプレンゴムを加硫する

メカニズム



促進剤22(国際記号ETU)の代替品

ニトロソアミンを含まない、新しい硫黄分提供体

:

ジメルカプトチアジアゾール化合物

CAN番号 72 676-55-2

<<商品名: Mixland + SD 75 GA F250>>

促進剤22(国際記号ETU)の代替品

諸試験の結果のまとめ

→ 用途により、新加硫剤SD75GAF250とDPG, SMと共用した配合でよりすぐれた物性、耐油性が得られる

	比較配合	試験配合7： ゴム物性と老化物 性で最もよかつ た配合	試験配合： コンプレッションセッ トと耐油物性も よかつた配合
CR +その他配合剤		194.5	
ZnO		5	
パラフィン		1	
酸化防止剤		1	
Mixland + ETU 80GAF140 促進剤22マスターバッチ	0.75		
新促進剤 Mixland + SD75 GA F250		1	1.33
Mixland + DPG 80GAF140		0.3	0.25
Mixland + SM300 80 GA F140			0.2

促進剤22(国際記号ETU)の代替品

- 新促進剤 **Mixland + SD75 GA F250** は、促進剤22と同等の加硫物を得られ、以下の特長がある
 - 有害性が無く、環境に悪影響ない
 - EUでのREACH規制で問題なし
 - ニトロソアミン生成がない
 - よりよい物性：
さらに有効な架橋ネットワーク
 - コンプレッションセットと耐油性が向上
 - 老化物性が向上し、結晶化が減る
 - 加工性が向上し、生産性があがる
- PVI または MBTSを添加で、スコートタイムが延び、加硫時間が短縮
- 作業環境、排出規制の向上 同一物性で酸化亜鉛量を減らすことも可能

お問合せ

(株)加藤事務所

年商:10億円 ゴム材料、ゴム機械販売商社(中古・新品ゴム機械と台湾製ゴム機械) & ゴム分野コンサルタント業務

2010年 インド Chennai市にゴム材料販売会社を合併で設立、2011年インドでコンパウンド販売開始

ラバーステーションで「社長のブログ」をスタート

専門:ゴム材料、ゴム機械、ゴムリサイクル、ゴム材料の法規制、ITでゴム業界をもっと便利に!

〒103-0026 東京都中央区日本橋兜町11-7

電話03-5645-8670 FAX03-5645-8671

メール:shinichi.kato@rubberstation.com 担当: 加藤、岩崎、澤木、木崎

日本ゴム協会 総合紹介講演会

東海支部 2012-2-16

ホームページ:www.rubberstation.com