



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

238650  
(11) (B2)

{22} Přihlášeno 20 10 83  
{21} {PV 7732-83}

{32} {31} {33} Právo přednosti od 21 10 82  
{82 30136} GB

{40} Zveřejněno 16 01 85

{45} Vydáno 15 05 87

{51} Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 K 5/41  
C 08 L 7/30  
C 08 L 9/00

{72}

Autor vynálezu

DELSETH JEAN-MARC, GEMBLOUX, MAUER DANIEL EMILE,  
LEUVEN, MONIOTTE PHILIPPE GÉRARD, HERON {Belgie}

{73}

Majitel patentu

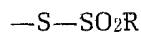
MONSANTO EUROPE S. A., BRUSEL {Belgie}

## (54) Složený útvar obsahující sírou vulkanizovatelnou kaučukovou směs

1

2

Pevnost spojení sírou vulkanizovatelného kaučuku a kovu, zvláště mosazi, se zvyšuje použitím jakožto promotoru spojení kovu a kaučuku organické látky obsahující alespoň jednu skupinu obecného vzorce



kde znamená R (a) skupinu obecného vzorce  $-OM$ , kde znamená M jednomocný kov, ekvivalent několikamocného kovu, jednomocný iont odvozený adicí protonu na dusíkatou zásadu nebo ekvivalent několikamocného iontu odvozeného adicí alespoň dvou protonů na dusíkatou zásadu nebo (b) organickou skupinu. Jakožto výhodné promotory se uvádějí organothiosulfáty sodíku, zinku, niklu a kobaltu.

Vynález se týká složeného útvaru obsahujícího sírou vulkanizovatelnou kaučukovou směs obsahující síru, urychlovač vulkanizace a promotor adheze mezi kaučukem a kovem a složku mající mosazný povrch, který je ve styku s uvedenou kaučukovou směsí.

Výrobky, ve kterých je kaučuk spojován s kovem, jsou známy již mnoho let a v důsledku zavedení radiálních pneumatik s ocelovým kordem se spojení kaučuk/kov studuje velmi intenzívně. Je známo, že určité látky působí jako promotory adheze a zlepšují počáteční přilnavost mezi kaučukem a kovem a zachování přilnutí v průběhu urychlených laboratorních zkoušek stárnutí, určených k napodobení podmínek, kterým budou výrobky vystaveny při svém použití.

Současně používanými hlavními promotory adheze pro spojování mosazí povlečené oceli s kaučukem jsou sloučeniny kobaltu, například naftenát kobaltu a resorcinol- a/ nebo melaminformaldehydové pryskyřice, používané spolu s hydratovaným oxidem křemičitým. Oba tyto typy promotorů adheze, kterých se může použít jednotlivě nebo ve směsi, mají nedostatky, a proto jsou stále žádoucí další promotory adheze kaučuku ke kovu vedle promotorů nyní používaných. Vynález se týká takových alternativních promotorů adheze neboli přilnutí.

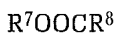
Promotor adheze složeného útvaru podle vynálezu je vybrán ze souboru zahrnujícího

a) sloučeninu obecného vzorce I

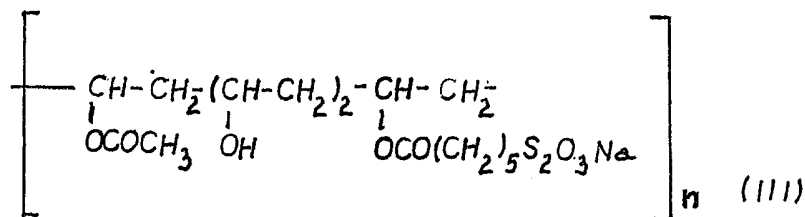


nebo její hydrát, přičemž znamená

$R^1$  alkylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku, chloralkylovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku, fenyalkylovou skupinu s 1 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, alkoxyalkylovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, alkylkarbonyloxyalkylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku nebo 2,5-dihydroxyfenylovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce



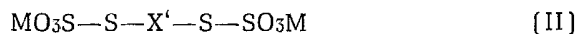
kde znamená



$R^7$  alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku a

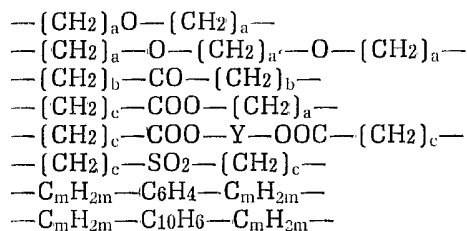
$R^8$  alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,

b) sloučeninu obecného vzorce II



nebo její hydrát, přičemž znamená

$X'$  alkylenovou skupinu se 2 nebo 5 až 16 atomy uhlíku, alkenylenovou skupinu s 2 až 16 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce



kde znamená

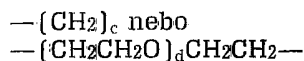
a na sobě nezávisle celé číslo 2 až 8,

$a'$  celé číslo 1 až 6,

b celé číslo 1 až 4,

c celé číslo 1 až 12

Y skupinu vzorce



kde znamená

d celé číslo 1 až 5

m celé číslo 1 až 6

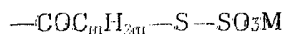
$C_6H_4$  fenylovou skupinu a

$C_{10}H_6$  naftylenovou skupinu,

M v obecném vzorci I a II vždy atom sodíku nebo ekvivalent hořčíku, vápníku, bária, zinku, niklu nebo kobaltu nebo skupinu ze souboru zahrnujícího kationt N-terc.alkyl-N-benzylamoniový s 4 až 12 atomy uhlíku v alkylovém podílu, N-isopropyl-N-(4-fenylaminofenyl)amoniový, N-(1,3-dimethylbutyl)-N-(4-fenylaminofenyl)amoniový a 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinoxilinový kationt,

c) sloučeninu polymerní obecného vzorce III

d) tri-N-substituovaný-s-hexahydrotriazin, kde substituentem na každém atomu dusíku je skupina obecného vzorce



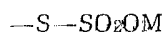
nebo jeho hydrát, kde znamená

m číslo 1 až 6 a

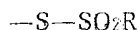
M atom sodíku nebo ekvivalent niklu.

Vynález se také týká způsobu výroby výrobků, ve kterých je vulkanizovaný kaučuk spojen s kovem, při kterém se zahřívá složený útvar podle vynálezu na vulkanizační teplotu za účelem vulkanizace kaučuku a spojení kaučuku s kovem.

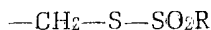
Promotory adheze jsou v četných případech sloučeniny, ve kterých je thiosulfátová skupina vzorce



nebo thiosulfonátová skupina vzorce

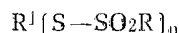


vázána vždy na primární atom uhlíku organické skupiny  $\text{R}^1$ , nebo polymery, ve kterých je thiosulfátová skupina nebo thiosulfonátová skupina vázána na primární atomy uhlíku v postranních řetězcích zavěšených na hlavní polymerní řetězec. Thiosulfátové nebo thiosulfonátové skupiny jsou tedy zpravidla ve formě



Je to proto, že výchozí látky, potřebné pro výrobu takovýchto promotorů, jsou obecně nejsnadněji dostupné. Se zřetelem na funkci jsou však vyhovující sloučeniny, ve kterých je thiosulfátová skupina vázána na sekundární atom uhlíku skupiny  $\text{R}^1$ .

Jestliže je promotorem adheze sloučenina obecného vzorce



kde n znamená číslo 1, může být organickým podílem  $\text{R}^1$  například monovalentní alifatická, cykloalifatická, aromatická nebo heterocyklická skupina, nebo skupina, která je kombinací alespoň dvou takových skupin.

Monovalentní alifatické skupiny, ze kterých se  $\text{R}^1$  může volit, zahrnují alkylovou a alkenylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem, zvláště skupiny s 1 až 20 atomy uhlíku, jako jsou například skupina methyllová, ethylová, n-propylová, isopropylová, allylová, sek.-butylová, isoamylová, n-hexylová, hex-3-enylová, n-heptylová, n-oktylová, 2-ethylhexylová skupina a decylová, dodecyllová, pentadecylová, hexadecylová, a oktadecylová skupina.

Jestliže  $\text{R}^1$  znamená monovalentní cykloa-

lifatickou skupinu, je to zpravidla skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku v kruhu, který může být nasycený nebo může obsahovat jednu nebo dvě olefinické vazby, jako je například skupina cyklopentylová, cyklohexylová nebo cyklohexenylová skupina.

Monovalentní aromatickou skupinou  $\text{R}^1$  může být například skupina fenylová nebo naftylová nebo bifenylová a heterocyklickou skupinou může být například skupina pyridylová, imidazol-2-ylová nebo thiazol-2-ylová.

Monovalentní skupiny, které jsou kombinací alespoň dvou shora uvedených skupin, zahrnují alkylcykloalkylové skupiny, například methylcyklohexylovou skupinu; alkylarylové skupiny, například tolylovou, dimethylfenylovou a ethylfenylovou skupinu; arylalkylové skupiny, například fenylalkylovou skupinu s 1 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, s výhodou fenylalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, například benzylovou a fenethylovou skupinu a aromatickoheterocyklické skupiny s konjugovanými jádry, například skupinu chinolylovou, benzimidazol-2-ylovou a benzothiazol-2-ylovou.

Monovalentní skupiny zahrnují také substituenty ve formě atomů nebo skupin, jako jsou například atomy halogenu, například chloru nebo bromu, nitroskupina, hydroxylová skupina, alkoxykupina, karboxyskupina, alkoxykarbonylová skupina, alkylkarbonylová skupina, nebo (fosfonomethyl)aminoalkylová skupina. Jakožto příklady se uvádějí halogenalkylová skupina, například chloralkylová skupina s 2 až 20 atomy uhlíku, například 2-chlorethylová skupina; alkoxyalkylová skupina s 2 až 20 atomy uhlíku, například butoxyethylová skupina; alkylkarbonylová skupina s 3 až 20 atomy uhlíku, například 2-(propionyloxy)ethylová skupina; alkoxykarbonylalkylová skupina s 3 až 20 atomy uhlíku, například 2-(methoxykarbonyl)ethylová, 2-(ethoxykarbonyl)ethylová, 1-(methoxykarbonyl)ethylová a 1-(ethoxykarbonyl)ethylová skupina; bis-(fosfonomethyl)aminoalkylová skupina s 2 až 6 atomy uhlíku v alkylovém podílu; chlortolylová skupina; hydroxyfenylová skupina a karboxypyridylová skupina.

Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce, kde n znamená číslo 1, zahrnují podtřídu, kde  $\text{R}^1$  znamená alkylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku, chloralkylovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, s výhodou s 3 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku, s výhodou s 3 až 12 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, fenethylovou skupinu, alkoxyalkylovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, alkylkarbonyloxyalkylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku, nebo 2,5-dihydroxyfenylovou skupinu. V další podtřídě znamená  $\text{R}^1$  skupinu obecného vzorce

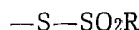


kde znamená

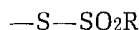
$R^7$  alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku a

$R^8$  alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku.

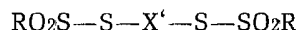
Promotory adheze, kterými jsou sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce, kde  $n$  znamená číslo 2, 3 nebo 4, mají skupiny obecného vzorce



vázané prostřednictvím organické můstkové skupiny. Ve sloučeninách se dvěma skupinami vzorce



je můstková skupina dvoumocná, a takové sloučeniny mohou mít obecný vzorec

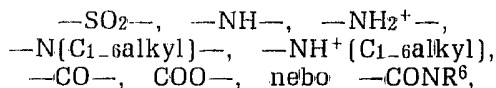


V takovém obecném vzorci může  $X'$  znamenat například alkylenovou skupinu s přímým nebo s rozvětveným řetězcem, obsahující s výhodou 2 nebo 5 až 40 atomů uhlíku a především obsahující 5 až 16 atomů uhlíku, nebo analogickou skupinu obsahující alespoň jednu dvojnou nebo trojnou vazbu, například alkenylenovou nebo alkadienylenovou skupinu.

Jakožto příklady takových skupin se uvádějí skupina ethylenová, pentamethylenová, hexamethylenová, oktamethylenová, nonamethylenová, dekamethylenová, dodekamethylenová, 3-methyl-1,5-pentylenová, 1,4-but-2-enylenová, 1,6-hex-2-enylenová a 1,8-okta-2,6-dienylenová.

Obměněnou dvoumocnou můstkovou skupinou může být alkylenová nebo alkenylenová skupina mající jako substituent alespoň jednu aryllovou skupinu, například fenyllovou skupinu. Jakožto příklad takové skupiny se uvádí skupina 2-fenyl-1,4-butylenová.

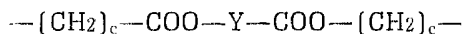
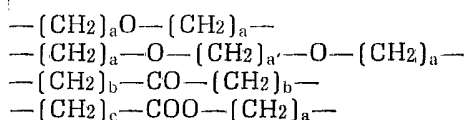
V jiných případech má  $X'$  strukturu zahrnující alespoň dvě alkylené jednotky, dvojice takových jednotek spojených atomem kyslíku nebo síry, skupinou vzorce



kde znamená

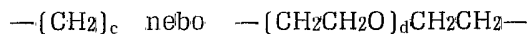
$R^6$  atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo arylenovou skupinou nebo cykloalkylenovou skupinou.

Jako příklady se uvádějí struktury vzorců:



kde znamená

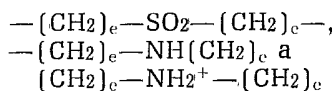
$a, a', c$  na sobě nezávisle celé číslo 1 až 20, na nich nezávisle  $b$  znamená celé číslo 1 až 10 a  $Y$  znamená skupinu vzorce



kde znamená

$d$  celé číslo 1 až 5. Výhodnými hodnotami symbolu  $a$  jsou 1 až 8, například 3 až 8, výhodnými hodnotami symbolu  $a'$  jsou 1 až 6, výhodnými hodnotami symbolu  $b$  jsou 1 až 4 a výhodnými hodnotami symbolu  $c$  jsou 1 až 18, především 1 až 12, například 3 až 12.

Jakožto další příklad skupiny  $X'$  jsou skupiny obecného vzorce

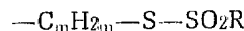


kde

$e$  má na sobě nezávisle hodnotu 2 až 20, s výhodou 2 až 18 a především 2 až 12.

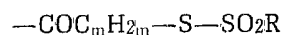
V případě, kdy hodnoty  $a, a', b, c$  nebo  $e$  jsou vyšší než 2, mohou mít polymethylenové skupiny přímý nebo rozvětvený řetězec.

Promotory adheze mající dvě, tři nebo čtyři thiosulfátové nebo thiosulfonátové skupiny zahrnují sloučeniny, kde dvě, tři nebo čtyři skupiny obecného vzorce



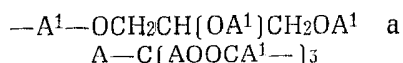
kde

$m$  má zpravidla hodnotu 1 až 6, jsou substituenty aromatického jádra, například benzenového nebo naftalenového jádra, přičemž tato jádra mohou mít i další substituenty, nebo jsou substituenty jednoho nebo několika jader dvou nebo tříjaderných aromatických sloučenin, například bifenyly, difenyletheru, difenylsulfonu nebo benzofenonu. Jinými příklady jsou tri- $N$ -substituované sym-hexahydrotriaziny, kde substituentem na každém atomu dusíku je skupina obecného vzorce



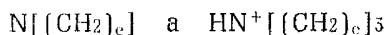
Nejsnadněji dostupné z těchto hexahydrotriazinů jsou sloučeniny, ve kterých  $R$  znamená skupinu obecného vzorce OM, například skupinu vzorce ONa a  $m$  znamená číslo 2.

Jakožto další příklady trojmocných můstkových skupin se uvádějí skupiny obecného vzorce



kde znamená

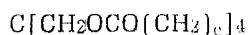
$A^1$  na sobě nezávisle alkylenovou skupinu, například alkylenovou skupinu s 2 až 18 atomy uhlíku, s výhodou s 2 až 12 atomy uhlíku a  $A$  alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.  $A$  dále skupiny obecného vzorce



kde znamená každé  $e$  na sobě nezávisle číslo 2 až 20, s výhodou 2 až 18 a především 2 až 12.

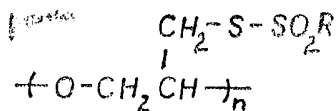
Dalšími příklady tetravalentních můstkových skupin jsou skupiny obecného vzorce  $C(A^1)_4$ ,  $Si(A^1)_4$  a  $(A^1)_3Si-O-Si(A^1)_3$

kde má  $A^1$  shora uvedený význam, a skupiny obecného vzorce

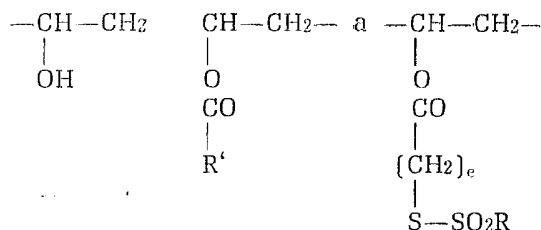


kde každé  $e$  na sobě nezávisle znamená 1 až 20, s výhodou 2 až 18 a především 2 až 12.

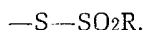
Jakožto příklady polymerů se uvádějí polymery obecného vzorce



a esterifikované a parciálně esterifikované polyvinylalkoholy, kde je polymerní řetězec vytvořen z jednotek vybraných ze souboru zahrnujícího jednotky vzorce

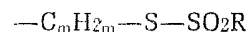


kde znamená  $R'$  alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku a  $e$  celé číslo 1 až 20 a přičemž alespoň 10 %, s výhodou alespoň 20 procent, například 25 až 75 % těchto jednotek v polymeru jsou jednotky obsahující skupinu obecného vzorce



Optimální počet atomů uhlíku v alkylenových jednotkách, ke kterým jsou thiosulfátové nebo thiosulfonátové skupiny vázány na můstkové skupiny shora uvedeného typu, kde alespoň dvě alkylenové jednotky jsou vázány prostřednictvím atomů nebo skupin, nebo kde thiosulfátové nebo thiosul-

fonátové skupiny jsou vázány na jednotky zavěšené na polymerních řetězcích, optimální hodnota  $m$  v obecném vzorci



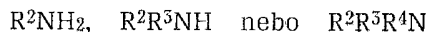
a optimální počet atomů uhlíku ve skupině  $A^1$  závisejí na zbylé struktuře můstkové skupiny.

Dalším požadavkem je, že relativní umístění thiosulfátové nebo thiosulfonátové skupiny nesmí být takové, aby tyto skupiny způsobovaly významnější intramolekulární cyklizaci při zahřívání kaučukové směsi obsahující promotor adheze.

Proto v rámci třídy shora uvedených sloučenin jsou zjištěny různé stupně účinnosti promotující přilnutí, avšak způsoby hodnocení, jak bude dále popsáno, jsou běžné a jsou předmětem jednoduché a minimální práce pro pracovníky v oboru ke zjištění, která určitá sloučenina užitečně promotuje adhezi mezi kaučukem a kovem.

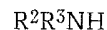
Jestliže  $M$  ve shora uvedeném vzorci promotoru adheze znamená jednomocný kov, může být takovým kovem kov alkalický, například sodík, lithium nebo draslík. Z ekonomických důvodů je výhodným alkalickým kovem sodík.  $M$  může také znamenat ekvivalent několikamocného kovu, například hořčíku, vápníku, baria, zinku, niklu, kobaltu, manganu nebo hliníku.

Jestliže symbol  $M$  znamená monovalentní iont vytvořený adicí protonu na dusíkatou zásadu, může být dusíkatou zásadou amonium nebo primární, sekundární nebo terciární amin obecného vzorce



kde znamená každé  $R^2$ ,  $R^3$  a  $R^4$  na sobě nezávisle alkylovou skupinu, například alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 9 atomy uhlíku, nebo alkylcyklohexylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu, za podmínky, že nejvýše jeden ze symbolů  $R^2$ ,  $R^3$  a  $R^4$  znamená fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu.

Jakožto příklady takových aminů se uvádějí sekundární aminy obecného vzorce



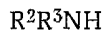
kde jeden ze symbolů  $R^2$  a  $R^3$  znamená terciární alkylovou skupinu, například terciární alkylovou skupinu s 4 až 12 atomy uhlíku, jako je například skupina terc.-butylová, terc.-amylová nebo 1,1,3,3-tetramethylbutylová skupina a druhý z těchto symbolů znamená skupinu benzylovou nebo cyklohexylovou skupinu nebo alkylcyklohexylovou skupinu. Nebo mohou oba symboly  $R^2$  a  $R^3$  znamenat terciární alkylové skupiny. Dalšími příklady jsou terciární aminy, kde  $R^2$

znamená terciární alkylovou skupinu a  $R^3$  a  $R^4$  benzylové skupiny.

Jinými vhodnými aminy jsou primární aminy obecného vzorce



kde znamená  $R^2$  fenylovou nebo substituovanou fenylovou skupinu a sekundární aminy obecného vzorce



kde znamená  $R^2$  fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu a  $R^3$  alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, s výhodou s 1 až 12 atomy uhlíku.

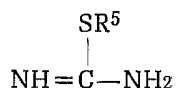
Jakožto příklady takových aminů se uvádějí anilin, toluidiny, N-methylanilin, N-butanilin a N-isohexylanilin.

Zvláštní třída takových sekundárních aminů zahrnuje aminy, kde  $R^2$  znamená sekundární alkylovou skupinu, s výhodou sekundární alkylovou skupinu s 3 až 12 atomy uhlíku, nebo cyklohexylovou skupinu a  $R^3$  4-fenylaminofenylovou skupinu.

Tyto aminy zahrnují sloučeniny, jako například N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-sek.-butyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-1,4-dimethylpentyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin a N-cyklohexyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin.

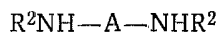
Takové aminy mají funkci zásad monokyseliny přes přítomnost sekundárního dusíkového atomu ve 4-fenylaminofenylové skupině, jelikož tento sekundární atom dusíku nemá ve skutečnosti žádnou zásaditost.

Jinými příklady dusíkatých zásad, které vytvářejí thiosulfátové soli vhodné podle vynálezu, jsou substituované isothiomočoviny, například obecného vzorce

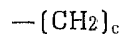


kde znamená  $R^5$  alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 9 atomy uhlíku nebo alkylcykloalkylovou skupinu nebo benzylovou skupinu. Jakožto zvláštní příklady substituovaných isothiomočoviny se uvádějí S-ethylisothiomočoviny a S-benzylisothiomočoviny.

Jestliže M znamená ekvivalent několika-mocného kationtu, vytvořeného přidáním alespoň dvou protonů dusíkaté zásadě, zahrnují zásady, od nichž se takový iont může odvodit alkylendiaminy, N,N'-disubstituované alkylendiaminy, fenylendiaminy a N,N'-disubstituované fenylendiaminy obecného vzorce



kde znamená A alkylenovou skupinu vzorce



kde c má hodnotu 2 až 20, s výhodou 2 až 12, která může mít přímý nebo rozvětvený řetězec nebo fenylenovou skupinu, například metafenylenovou skupinu nebo para-fenylenovou skupinu, přičemž každé  $R^2$  znamená nezávisle alkylovou skupinu, například alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 9 atomy uhlíku nebo alkylcykloalkylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu, za podmínky, že žádné  $R^2$  neznámá fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu, jestliže A znamená fenylenovou skupinu.

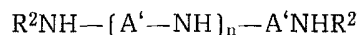
Ve výhodných aminech, kde A znamená alkylenovou skupinu, znamená  $R^2$  terc.-alkylovou skupinu, například terc.-butylovou skupinu, terc.-amylovou skupinu nebo 1,1,3,3-tetramethylbutylovou skupinu nebo fenylovou skupinu.

Jakožto příklady takových aminů se uvádějí N,N'-difenylethylendiamin, N,N'-di-terc.-butyl-1,4-tetramethylendiamin a N,N'-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-1,6-hexamethylendiamin.

Ve výhodných aminech, kde A znamená fenylenovou skupinu, znamená  $R^2$  sekundární alkylovou skupinu s 3 až 12 atomy uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu.

Jakožto příklady takových aminů se uvádějí N,N'-di-sek.-butyl-p-fenylendiamin, N,N'-bis-(1,3-dimethylbutyl)-p-fenylendiamin, N,N'-bis-(1,4-dimethylpentyl)-p-fenylendiamin, N,N'-bis-(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-fenylendiamin, N,N'-bis-(1-methylheptyl)-p-fenylendiamin a N,N'-dicyklohexyl-p-fenylendiamin.

Možné zásady zahrnují také polyalkylen-polyaminy obecného vzorce



kde znamená A' alkylenovou skupinu s 2 až 8 atomy uhlíku, n číslo 1 až 5 a každé  $R^2$  na sobě nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 9 atomy uhlíku nebo alkylcykloalkylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu.

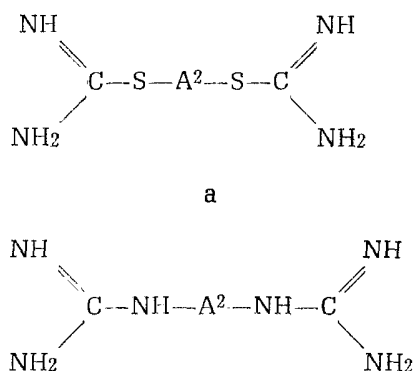
V jiných případech je atom dusíku dusíkaté zásady částí heterocyklického kruhu. Zásada může být monocyklická, jako například pyridin, nebo to může být sloučenina, ve které dusík obsahující heterocyklické jádro je konjugováno na jiné jádro, jako například chinolin. Kromě toho může být heterocyklické jádro nasyceno, jako například v případě morfolinu nebo piperidinu, nebo může obsahovat alespoň jednu dvojnou vazbu, jako například v případě pyrrolinu nebo 1,2-dihydrochinolinu.

Ze sloučenin, kde symbol M znamená ta-

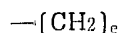
kovou zásadu, jsou k použití pro promotory adheze výhodné sloučeniny, kde znamená M 1,2-dihydrochinoliniový iont, který popřípadě může mít cyklické substituenty.

Jakožto příklady takových iontů se uvádějí iont 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinoliniový, 2,2,4-trimethyl-6-alkoxy-/1,2-dihydrochinoliniový s 1 až 12 atomy uhlíku v alkoxy-podílu, například 2,2,4-trimethyl-6-ethoxy-1,2-dihydrochinoliniový, 2,2,4-trimethyl-6-alkyl-1,2-dihydrochinoliniový s 1 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu, například 2,2,4-trimethyl-6-dodecyl-1,2-dihydrochinoliniový a 2,4-diethyl-2-methyl-1,2-dihydrochinoliniový a 2,4-diethyl-2-methyl-1,2-dihydrochinoliniový iont.

Jinými třídami zásad, které vytvářejí dvou-mocné kationty adicí dvou protonů jsou zásady obecného vzorce

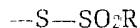


kde znamená  $\text{A}^2$  skupinu obecného vzorce



kde znamená  $e$  celé číslo 2 až 20, s výhodou 2 až 12 a skupina může mít přímý nebo rozvětvený řetězec, nebo alkenylenovou nebo alkadienylenovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, například but-2-enylenovou skupinu nebo okta-2,6-dienylenovou skupinu. Takové zásady vytvářejí bis[isothiuroniový] a bis[guanidiniový] iont.

Jestliže R ve skupině obecného vzorce



promotoru adheze znamená organickou skupinu, pak alifatické skupiny, z nichž skupina R může být volena, zahrnují alkylové nebo alkenylové skupiny s přímým nebo s rozvětveným řetězcem, zvláště skupiny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku; jako příklady se uvádějí skupina methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, sek.-butylová, terc.-butylová, isoamylová, terc.-amylová, n-hexylová, hex-3-enylová, n-heptylová, n-oktylová, 2-ethylhexylová a decylová, dodecylová, pentadecylová a oktadecylová skupina.

Jestliže R znamená cykloalifatickou skupinu, obsahuje tato skupina 5 až 8 atomů uhlíku v kruhu, přičemž to může být skupina nasycená nebo může obsahovat jednu nebo

dvě olefinické vazby; jako příklady se uvádějí skupina cyklopentylová, cyklohexylová nebo cyklohexenylová skupina.

Aromatickou skupinou symbolu R může být například skupina fenylová, naftylová nebo bifenylová a heterocyklickými skupinami symbolu R může být například skupina pyridylová, imidazol-2-ylová nebo thiazol-2-ylová.

Skupiny, které jsou kombinací alespoň dvou shora uvedených skupin, zahrnují alkylcykloalkylové skupiny, například skupinu methylcyklohexylovou; alkylarylové skupiny, například skupinu tolylovou, dimethylfenylovou a ethylfenylovou skupinu; arylalkylové skupiny, například skupinu benzylovou a fenetylovou skupinu; a kondenzované aromatickoheterocyklické skupiny, například skupinu chinolylovou, benzimidazol-2-ylovou a benzothiazol-2-ylovou skupinu.

Jsou zahrnuty také skupiny mající jako substituenty atomy nebo skupiny, například atomy halogenů, jako chloru nebo bromu, nitroskupinu, hydroxylovou skupinu, karboxyskupinu, karboalkoxylovou nebo alkylkarbonylovou skupinu.

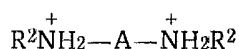
Jakožto příklady se uvádějí chlorethylová, chlortolylová, hydroxyfenylová, karboxypyridylová a nitrobenzothiazolylová skupina.

Specifickými sloučeninami nebo třídami sloučenin vhodnými jakožto promotory adheze jsou sloučeniny zahrnující soli a hydratované soli:

n-butylthiosulfátu,  
n-pentylthiosulfátu,  
isopentylthiosulfátu,  
n-hexylthiosulfátu,  
isohexylthiosulfátu,  
n-heptylthiosulfátu,  
isooktylthiosulfátu,  
2-ethylhexylthiosulfátu a  
dodecylthiosulfátů s přímým nebo s rozvětveným řetězcem hexadecylthiosulfátů a oktadecylthiosulfátů,  
prop-2-enylthiosulfátu,  
but-2-enylthiosulfátu,  
pent-3-enylthiosulfátu,  
hex-3-enylthiosulfátu,  
okt-3-enylthiosulfátu a  
dodec-4-enylthiosulfátu,  
3-chlorpropylthiosulfátu,  
4-chlorbutylthiosulfátu,  
6-chlorhexylthiosulfátu a  
10-chlordecylthiosulfátu,  
benzylthiosulfátu,  
1-fenylethylthiosulfátu,  
2-fenylethylthiosulfátu,  
4-fenylbutylthiosulfátu,  
3-fenylpentylthiosulfátu a různých isomerních fenyl-oktylthiosulfátů, fenyl-nonylthiosulfátů a fenyl-dodecylthiosulfátů,  
2,5-dihydroxyfenylthiosulfátu,  
ethylenbisthiosulfátu,  
pentamethylen-1,4-bisthiosulfátu,  
hexamethylen-1,5-bisthiosulfátu,

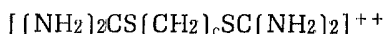
heptamethylen-1,7-bisthiosulfátu, oktamethylen-1,8-bisthiosulfátu, nonamethylen-1,9-bisthiosulfátu, dekamethylen-1,10-bisthiosulfátu, dodekamethylen-1,12-bisthiosulfátu a hexadecamethylen-1,16-bisthiosulfátu, but-2-en-1,4-bisthiosulfátu, pent-2-en-1,5-bisthiosulfátu, hex-3-en-1,6-bisthiosulfátu, okt-4-en-1,8-bisthiosulfátu, okta-2,6-dien-1,8-bisthiosulfátu, okta-3,5-dien-1,8-bisthiosulfátu, s kationty ze souboru zahrnujícího sodík, hořčík, vápník, barium, zinek, kobalt a nikl; s kationty amonium, N-terc.-alkyl-N-benzylamonium s 4 až 12 atomy uhlíku v alkylovém podílu, například N-terc.-butyl-N-benzylamonium a N-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-N-benzylamonium, N-isopropyl-N-(4-fenylaminopentyl)amonium, N-(1,3-dimethylbutyl)-N-(4-fenylaminofenyl)amonium, N-cyklohexyl-N-(4-fenylamoniumfenyl)amonium, 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolinium, guanidinium a benzylisothiuronium;

s dvoumocnými kationty obecného vzorce



kde znamená A para-fenylenovou skupinu a  $R^2$  sekundární alkylovou skupinu s 3 až 12 atomy uhlíku, například 1,4-dimethylpentyllovou skupinu;

a s dvoumocnými kationty obecného vzorce

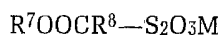


kde znamená c jakékoliv celé číslo 2 až 12, takže skupina vzorce

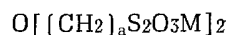


znamená například tetramethylenovou skupinu, pentamethylenovou skupinu, hexamethylenovou skupinu, oktamethylenovou skupinu nebo dekamethylenovou skupinu.

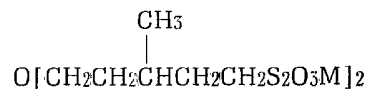
Jinými třídami sloučenin vhodných jakožto promotory adheze podle vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce a popřípadě jejich hydráty



kde znamená  $R^7$  methylovou, ethylovou, n-propylovou, isopropylovou, n-butylovou, sek.-butylovou, n-hexylovou nebo 2-ethylhexylovou skupinu a  $R^8$  skupinu ethylenovou, ethylenovou, propylenovou, butylenovou, 2-methylpropylenovou, hexamethylenovou nebo dekamethylenovou,



kde znamená a jakékoliv číslo 2, 3, 4, 5 a 6 a sloučenina obecného vzorce



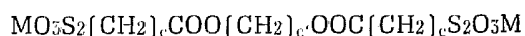
kde znamená a' jakékoliv číslo 1, 2, 3, 4 a a jakékoliv číslo 2, 3, 4, 5 a 6.

Sloučeniny obecného vzorce



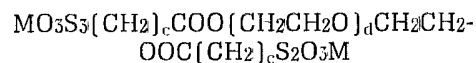
kde c znamená celé číslo 1 až 10 a a nezávisle číslo 2, 3, 4, 5 nebo 6;

sloučeniny obecného vzorce



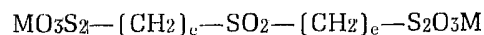
kde znamená c' jakékoliv celé číslo 2 až 10 a c jakékoliv celé číslo 1 až 12;

sloučeniny obecného vzorce



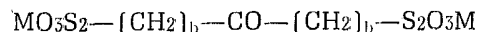
kde znamená c vždy celé číslo 1 až 10 a d vždy celé číslo 1, 2 nebo 3;

sloučeniny obecného vzorce



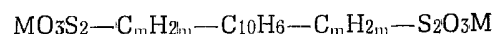
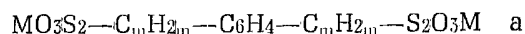
kde znamená e vždy celé číslo 2 až 8;

sloučeniny obecného vzorce



kde b znamená vždy celé číslo 1 až 4;

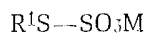
sloučeniny obecného vzorce



kde znamená m vždy 1, 2, 3 a  $C_6H_4$  znamená skupinu fenylenovou, například meta-fenylenovou nebo para-fenylenovou a  $C_{10}H_6$  znamená skupinu naftylenovou, například 1,4-naftylenovou nebo 1,5-naftylenovou;

kde každé M znamená atom sodíku nebo ekvivalent hořčíku, vápníku, bária, zinku, niklu nebo kobaltu nebo skupinu volenou ze souboru zahrnujícího kationt N-terc.-alkyl-N-benzylamoniový s 4 až 12 atomy uhlíku, například kationt N-terc.butyl-N-benzylamoniový a N-1,1,3,3-tetramethylbutyl-N-benzylamoniový, N-isopropyl-N-(4-fenylaminofenyl)amoniový, N-(1,3-dimethylbutyl)-N-4-fenylaminofenylamoniový, N-cyklohexyl-N-(4-fenylaminofenyl)amoniový, 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinoliový, 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinoliový a benzylisothiuroniový.

Četné promotory adheze zde uváděné jsou popsány v evropské zveřejněné přihlášce vynálezu EP-A-0070413, kde se uvádí, že jde o sloučeniny vhodné jakožto stabilizátory vulkanizátů. Sloučeniny tam neuváděné vhodné však podle vynálezu jakožto promotory spojení kaučuku s kovem, jsou novými sloučeninami, včetně sloučenin obecného vzorce

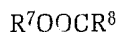


a jejich hydrátů, kde znamená  $R^1$  organickou skupinu a M ekvivalent hořčíku, vápníku, bariu, zinku, kobaltu nebo niklu. Zvláště se připomínají sloučeniny uvedeného obecného vzorce, kde  $R^1$  znamená alkylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku nebo chloralkylovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku, fenyl ( $C_{1-16}$  alkylovou) skupinu nebo 2,5-dihydroxyfenylovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce



kde znamená  $R^7$  alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku a  $R^8$  alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku.

Rovněž novými sloučeninami a jejich hydráty jsou sloučeniny, kde M znamená alkalický kov, například sodík a  $R^1$  chloralkylovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



kde  $R^7$  znamená skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku a  $R^8$  alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku.

Tyto sloučeniny se mohou připravit reakcí organického chloridu obecného vzorce



s thiosulfátem sodným nebo draselným za použití například způsobu popsaného v evropské zveřejněné přihlášce vynálezu EP-A-0070143, následovaného konverzí, v případě, že je vhodná, původně vytvořené soli s alkalickým kovem na odpovídající sůl hořečnatou, vápenatou, barnatou, zinečnatou, kobaltnatou nebo nikelnatou.

Způsoby takové konverze jsou popsány v evropské zveřejněné přihlášce vynálezu číslo EP-A-0070143. Při obměněném způsobu se mísí sůl alkalického kovu a nikelnatá sůl v rozpouštědle, ve kterém jsou obě soli alespoň mírně rozpustné, ve kterém je však chlorid sodný, jakožto vedlejší produkt, málo stálý. Jakožto takového rozpouštědla lze použít absolutního methanolu.

Shora uvedené promotory adheze jsou obzvláště účinné ve složených útvarech, ve kterých je kaučukovou složkou cis-polyisopren buď přírodních, nebo syntetického původu a ve směsích obsahujících alespoň

hmotnostně 25 % cis-polyisoprenu vedle ostatních kaučuků.

S výhodou kaučuk, pokud je jím směs, obsahuje hmotnostně alespoň 40 % a s výhodou alespoň 60 % cis-polyisoprenu. Jakožto příklady jiných kaučuků, které se mohou mísit s cis-polyisoprenem, se uvádějí poly-1,3-butadien, kopolymery 1,3-butadienu s jinými monomery, například se styrenem, akrylonitrilem, isobutylenem a methylnetakrylátem, terpolymery ethyleny, propyleny a dienu a halogen obsahující kaučuky, jako jsou například chlorbutylkaučuk, brombutylkaučuk a chloroprenový kaučuk.

Ve směsích podle vynálezu je hlavním vulkanizačním činidlem síra, nejsou však vyloučeny ani jiné vulkanizační prostředky, jako jsou amidisulfidy. Množství síry ve směsích je zpravidla 2 až 6 dílů, například 3 až 6 dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku, může se však použít i menšího nebo většího množství, například 1 až 7 nebo 8 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Výhodným množstvím je 2,5 až 4 hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Výhodou promotorů adheze podle vynálezu ve srovnání s běžně používanými sloučeninami kobaltu je jejich účinnost při nízkých obsazích síry. Tato skutečnost má proto velký význam, že v oboru obsahů síry, které poskytují vulkanizáty s přijatelnými fyzikálními vlastnostmi, mají vulkanizáty, připravené za použití menších množství síry, větší odolnost proti odbourání a proti oxidačnímu stárnutí než kaučuky připravené za použití většího množství síry.

Jakožto příklady vulkanizačních urychlovačů, kterých se může použít podle vynálezu, se uvádějí urychlovače na thiazolové bázi, například:

2-merkaptobenzothiazol,  
bis-(2-benzothiazolyl)disulfid,  
2-(2',4'-dinitrofenylthio)benzothiazol,  
bis(2-benzothiazolyl)disulfid,  
2-(2',4'-dinitrofenylthio)benzothiazol,  
benzothiazol-2-sulfenamidy, například  
N-isopropylbenzothiazol-2-sulfenamid,  
N-terc.-butylbenzothiazol-2-sulfenamid,  
N-cyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamid a  
2-(morfolinthio)benzothiazol a  
thiokarbamylsulfenamidy, například  
N,N-dimethyl-N',N'-dicyklohexylthiokarb-  
amylsulfenamid a  
N-(morfolinthiokarbonylthio)morfolin.

Může se použít jediného urychlovače nebo směsi urychlovačů. Nejlepších výsledků se zpravidla dosahuje za použití benzothiazol-2-sulfenamidů, zvláště benzothiazol-2-sulfenamidů s poměrně dlouhou indukční dobou, například N,N-dicyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamidu a 2-(morfolinthio)benzothiazolu.

Ve směsích podle vynálezu se zpravidla

používá 0,3 až 2 hmotnostních dílů, například 0,3 až 1,5 hmotnostních dílů, zvláště 0,4 až 1,0 a především 0,5 až 0,8 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Promotory adheze shora definované jsou velmi účinné při promotování spojení mezi kaučukem a mosazí, například při spojování kaučuku s ocelí povlečenou mosazí. Mosaz obsahuje zpravidla hmotnostně 60 až 70 % mědi, především hmotnostně 63 až 68 % mědi, přičemž optimální množství závisí na příslušných podmínkách, za kterých dochází k vazbě. Mosazný povlak na oceli povlečené mosazí může mít tloušťku například 0,05 až 1 mikrometr, s výhodou 0,07 až 0,7 mikrometrů, například 0,15 až 0,4 mikrometrů.

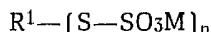
Kaučuk může být také účinně spojován se slitinami mědi a zinku obsahujícími malá množství alespoň jednoho jiného kovu, například kobaltu, niklu nebo železa.

Pro spojování kaučuku se zinkem, například pro spojování kaučuku s pozinkovanými ocelovými kordy (kterých se v široké míře používá pro výrobu dopravníkových pásů) se používalo jakožto promotorů adheze sloučenin kobaltu.

Jakožto příklady takových sloučenin se uvádějí naftenát kobaltu a komplexy kobaltu a boru, jak je popsáno v britské zveřejněné přihlášce vynálezu číslo A-2 002 089.

Shora popsané thiosulfátové a thiosulfonátové promotory adheze, jiné než thiosulfáty kobaltu vykazují obecně toliko slabé promotorové působení pro spojování kaučuku se zinkem, jestliže se jich použije samostatně. Avšak směsné promotory adheze, ve kterých jsou běžné sloučeniny kobaltu nahrazeny částečně shora popsanými thiosulfáty alkalického kovu nebo niklu, vykazují zlepšené působení jakožto promotor ve srovnání se samotnými sloučeninami kobaltu.

Vynález se tedy týká složeného útvaru z kaučuku a kovu, ve kterém je kovovým povrchem zinek, přičemž kaučuková směs obsahuje sloučeninu shora definovaného obecného vzorce



přičemž složený útvar obsahuje také sloučeninu kobaltu, kterou může být sloučenina shora uvedeného obecného vzorce, ve kterém M znamená ekvivalent kobaltu nebo jiná sloučenina kobaltu.

Promotoru adheze podle vynálezu se používá v množství zpravidla 0,1 až 6 hmotnostních dílů a s výhodou 0,5 až 4 hmotnostní díly, například 2 až 4 hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Promotory adheze, používané podle vynálezu, se mohou vnášet do kaučuku o sobě známými způsoby, míšení, například přidáním promotorů do mísiče Banbury nebo přidáním do kaučuku na kalandru. Zpravidla s kapalinou nebo s pevnými přísadami o nízké teplotě tání není zapotřebí zvláštních

opatření k získání dobrých disperzí. Použije-li se však pevných látek s vyšší teplotou tání, doporučuje se pevné látky mlít na jemný prášek, s výhodou o průměru nejvýše 70 mikrometrů k zajištění přiměřené disperze.

V určitých případech je běžné přidávat pevný promotor adheze jako předdisperzi částic materiálu v uhlovodíkovém oleji nebo v polymeru slučitelném s kaučukem, například EPDM kaučuk.

Přísady, které jsou obvykle obsaženy v kaučukových směsích, které se spojují s kovem, se normálně používají ve vulkanizovatelných směsích podle vynálezu. Takové přísady zahrnují uhlíkatou čern, zpravidla uhlíkatou čern N300, například N347 nebo N326, kterých se zpravidla používá v množství 40 až 70 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Jinými takovými přísadami jsou například oxid zinečnatý, kterého se může použít v množství například 2 až 10 nebo 4 až 10 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku; kyselina stearová v množství například 0,5 až 2, zvláště 1 až 2 hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů kaučuku; uhlovodíková změkčovadla a oleje jakožto nastavovače; přísady proti odbourání, například N-alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminy a prostředky pro zlepšení lepidlosti.

Může se použít jiných plnidel, například oxidu křemičitého a kaučuková hmota může také obsahovat jako aktivátory oxid kovu jiný než oxid zinečnatý, například oxid hořečnatý, fenolické, resorcinolové a/nebo melaminové adhezivní pryskyřice, inhibitory předvulkanizace, například N-cyklohexylthioftalimid. Kovový povrch, ke kterému se kaučuk váže, se může podrobit různým předběžným úpravám, například k dosažení dokonalé čistoty nebo k dodání odolnosti proti korozi.

Hodnocení promotorů vulkanizace se může provádět za použití vulkanizovatelných kaučukových směsí typu známého jako „skimstock“ tímto způsobem:

| Složka                                         | Hmotnostní díly |
|------------------------------------------------|-----------------|
| přírodní kaučuk                                | 100,0           |
| uhlíkatá čern HAF                              | 55,0            |
| oxid zinečnatý                                 | 8,0             |
| stearová kyselina                              | 2,0             |
| olej                                           | 3,0             |
| prostředek ke zlepšení<br>konfekční lepidlosti | 3,0             |
| antiozonant (1)                                | 2,0             |
| antioxidant (2)                                | 1,0             |
| síra                                           | 4,0             |
| urychlovač (3)                                 | 0,7             |
| promotor spojení                               | 3,0 (4)         |

1. N-1,3-dimethyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin
2. polymerovaný 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin

3. 2-(morfolinothio)benzothiazol s výjimkou uvedenou v tabulce I symbolem xx, jestliže je urychlovačem N,N-dicyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamid
4. ve srovnávacím příkladu použito naftenátu kobaltu jakožto promotoru adheze; použito 1,5 hmotnostních dílů naftenátu kobaltu obsahujícího hmotnostně 10 % kobaltu.

Složky, s výjimkou síry a urychlovače se smísí v laboratorním mísiči Banbury o kapacitě 1,57 litrů při faktoru naplnění přibližně 0,8 a při počtu otáček rotoru 117 min<sup>-1</sup> podle následujících podmínek:

Doba  
(min)

|     |                                                                                                                                                   |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0   | do mixéru se vnese kaučuk a nastartují se rotory                                                                                                  |
| 1   | přidá se polovina uhlíkaté černě a oxid zinečnatý                                                                                                 |
| 2,5 | přidá se zbylá uhlíkatá čern, kyselina stearová, olej, prostředek ke zlepšení konfekční přilnavosti, antiozonant, antioxidant a promotor spojení, |
| 4   | zpracování                                                                                                                                        |
| 5   | vyprázdnění při teplotě 150 ± 5 °C.                                                                                                               |

Dávka se pak přenese do kalandru o teplotě 75 až 70 °C pro výrobu fólie. Popřípadě se do podílů masterbeče na kalandru přidají síra a urychlovač.

Jako kovové složky se zpravidla použije pneumatikového kordu z oceli povlečené mosazí o konstrukci 3 + 9 + 15 × 0,175 + 1. Ve většině případů má pneumatikový kord mosazný povlak o tloušťce 0,20 mikrometrů při hmotnostním obsahu mědi 63,5 ± 3 %. Výsledky, označené hvězdičkou, jsou získány za použití kordu s mosazným povlakem o tloušťce 0,18 mikrometrů, přičemž mosaz obsahuje hmotnostně 67,5 ± 3 procenta mědi.

Pevnost spoje kaučuk/kov se měří za použití zkoušky přilnavosti, kterou popsali R. C. Ayerst a E. R. Rodger, Rubber Chem. Technol. 45, 1 497 (1972).

Při tomto způsobu se připravují adhezní bloky podobně jako podle ASTM D-2229, použije se však upínacích destiček k přidržení kordů ve formě a k zachování jejich uspořádání v průběhu vulkanizace a rámu k předběžnému zatížení a k rovnoměrnému napětí kordu před vytvořením formy. Adhezní blok sestává z páska kaučuku nesoucího na jedné hraně několik drátů kordu rovnoměrně od sebe vzdálených a podobný svazek drátů kordu je zakotven na protější straně proti

první hraně v uspořádaném poměru vůči kordu v první hraně.

Přilnavost při vytahování se měří na trhačím stroji při uspořádání adhezního bloku tak, že kordy probíhají svisle a kaučukový pásek vodorovně, přičemž dva spodní dráty jsou drženy a vytahuje se horní drát mezi nimi při rychlosti upínací hlavy 5 cm za minutu. Zaznamenaná síla při vytahování je průměrem hodnot pro každý z několika spodních kordů s výjimkou kordů na každém konci páska, které nejsou brány v úvahu k vyloučení možných koncových účinků.

Tam, kde síla potřebná k vytažení překračuje zatížení jednoho nebo několika drátů při jejich přetržení při zkoušce, je taková síla v tabulkách vyznačena symbolem „větší než“. Kaučukový povlak na vytaženém kordu se posuzuje podle stupnice 0 (holý drát) až 10 (100% povlečení) porovnáním se standardními vzorky.

Vysoké hodnoty povlečení znamenají porušení pryžové fáze spíše než porušení rozhraní kov/kaučuk a mohou znamenat, že kaučuk má špatné fyzikální vlastnosti, pokud to není doprovázeno vysokou silou potřebnou k vytažení drátu.

Výsledky uvedené v tabulkách pod označením „počáteční přilnavost“, „stárnutí na vzduchu“, „stárnutí v páře“ a „stárnutí v solné lázni“ byly získány u adhezních bloků, kde kaučuk byl vulkanizován při 145 °C po dobu T<sub>90</sub> + 5 min. T<sub>90</sub> je doba v minutách pro vzorek z téhož kaučuku vulkanizovaného v rheometru (British Standard Test Method 1 673, část 10) k dosažení 90 % maximálního modulu.

Bloky, které stárnuly na vzduchu před zkoušením byly podrobeny při 85 °C podmínkám British Standard Method 903, část A.19 (1975) po vulkanizaci. Bloky, jež stárnuly „v páře“ byly udržovány v páře za tlaku při 120 °C po dobu 8 hodin a bloky, jež stárnuly „v solné lázni“ byly ponořeny do 5% roztoku chloridu sodného při 90 °C po vulkanizaci před zkoušením.

Výsledky pod označením „2T<sub>90</sub>“ byly získány u bloků vulkanizovaných po dobu 2 × T<sub>90</sub>, tedy „převulkanizovaných“.

V „Steel Cord: Analysis of Used Truck Tires and Simulation of the Found Phenomena in Laboratory Experiments“ (Analýza použitých kordů pneumatik nákladních automobilů a simulace zjištěných jevů v laboratorních zkouškách“, článku v „Tire Reinforcement and Tire Performance“, ASTM STP 694, R. A. Fleming a D. I. Livingston, Eds, American Society for Testing and Materials, 1979, str. 69 až 86, C. C. J. de Jong dospívá k závěru, že při vyhodnocování pneumatik nebo jiných výrobků, obsahujících výztuž z kovového kordu, je třeba věnovat pozornost spíše soudržnosti po vystárnutí než soudržnosti počáteční.

Uvedené podmínky stárnutí jsou podobné

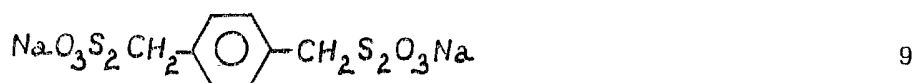
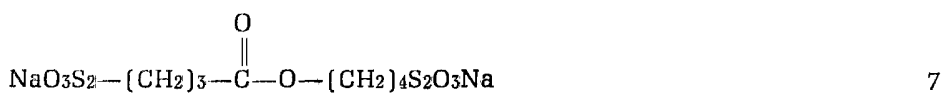
jako navrhl de Jong k simulaci různých podmínek, ke kterým může dojít při funkci pneumatiky během jejího použití.

V tabulce I se jako promotorů adheze používá těchto disodných a trojsodných solí:

Vzorec nebo název  
(s vyloučením případné krystalické vody)

Promotor označovaný v tabulce I číslicí

|                                                                                                                     |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| $\text{NaO}_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_5\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$                                                | 1 |
| $\text{NaO}_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$                                                | 2 |
| $\text{NaO}_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$                                             | 3 |
| $\text{NaO}_3\text{S}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$                      | 4 |
| $\text{NaO}_3\text{S}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ | 5 |
| $\text{NaO}_3\text{S}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ | 6 |



(R is  $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ )

Tabulka I

Síla při vytahování v N/cm s kaučukovým povlakem v závorkách  
 2 T<sub>90</sub> Stárnutí na vzduchu Stárnutí v solné lázni

Počáteční  
 přilnavost

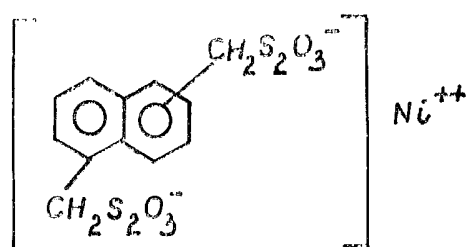
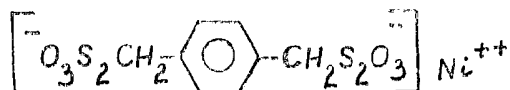
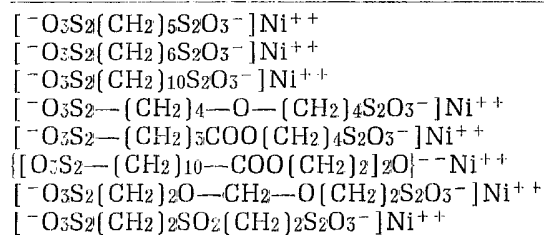
Promotor  
 číslo

|                   |        | 5      | 10<br>(dny) | 8       | 16      | 24      | 48      |
|-------------------|--------|--------|-------------|---------|---------|---------|---------|
| Kontrolní vzorek  | 440(5) | 360(7) | 300(7)      | 480(7)  | 310(4)  | 250(4)  | 160(1)  |
| Nafténát kobaltu  | > 560  | 500(7) | 460(6)      | 220(0)  | 350(1)  | 260(2)  | 130(0)  |
| Kontrolní vzorek* | 490(4) | 430(7) | 350(7)      | 530(8)  | 190(1)  | 160(2)  | 100(1)  |
| nafténát kobaltu* | > 560  | 500(7) | 400(6)      | 170(0)  | 180(1)  | 150(2)  | 90(0)   |
| 1                 | 570(7) | 470(8) | 400(7)      | 510(7)  | 310(1)  | 250(1)  | 180(1)  |
| 2                 | 570(7) | 480(9) | 390(8)      | 510(9)  | 310(4)  | 230(3)  | 200(1)  |
| 3                 | 490(7) | 410(7) | 350(6)      | 480(8)  | 400(6)  | 360(5)  | 270(3)  |
| 4                 | 530(7) | 410(4) | 400(8)      | > 580   | 260(4)  | 230(4)  | 210(4)  |
| 5                 | 550(7) | 480(4) | 400(8)      | > 570   | 290(2)  | 180(4)  | 220(4)  |
| 6                 | 540(7) | 450(6) | 380(8)      | > 550   | 390(4)  | 230(4)  | 180(4)  |
| 7                 | 570(7) | 510(8) | 340(8)      | > 550   | 440(4)  | 460(3)  | 360(4)  |
| 8                 | > 550  | 530(8) | 420(5)*     | 460(6)* | 310(3)* | 180(2)* | 200(2)* |
| 9                 | 520(7) | 380(5) | 340(7)      | 530(8)  | 290(4)  | 250(2)  | 130(1)  |
| 10                | 520(5) | 410(6) | 330(6)      | 580(8)  | 240(4)  | 250(1)  | 220(3)  |
| 11                | 530(8) | 470(4) | 430(7)      | 470(7)  | 270(2)  | 250(2)  | 110(1)  |
| 12                | > 560* | 530(5) | 430(8)      | 430(8)  | 380(4)  | 300(4)  | 250(4)  |
| 13                | 480(4) | 490(5) | 430(7)*     | 560(8)* | 300(5)* | 230(2)* | 130(1)* |
| 14                | 450(7) | 500(4) | 360(7)      | 550(8)  | 320(3)  | 260(4)  | 190(2)  |
| 2**               | 470(8) | 400(4) | 370(7)      | 350(6)  | 430(7)  | —       | 280(4)  |

V tabulce II jsou promotory adheze soliniklu a odpovídající sodné soli bis thiosulfátu:

Vzorec nikelné soli  
(bez případné krystalické vody)

Číslo promotoru tabulce II



Směsi se připraví průchodem roztoku sodné soli sloupcem katexové pryskyřice s niklem a odpařením eluátu. Elementární analýza produktu ukazuje, že přibližně 50 %

původně obsaženého sodíku se nahradilo niklem s výjimkou promotoru číslo 2, kde se nahradilo toliko 30 % sodíku.

Tabulka II

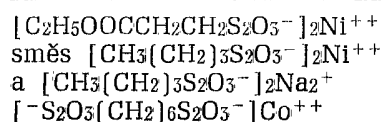
Síla při vytahování v N/cm s kaučukovým povlakem v závorkách

| Promotor<br>číslo   | Počáteční 2<br>přilnavost | T <sub>90</sub> | Stárnutí na vzduchu<br>(dny) |        | Stárnutí<br>v páře | Stárnutí v solné lázni<br>(hodiny) |        |        |
|---------------------|---------------------------|-----------------|------------------------------|--------|--------------------|------------------------------------|--------|--------|
|                     |                           |                 | 5                            | 10     |                    | 8                                  | 16     | 48     |
| Kontrolní<br>vzorek | 440(5)                    | 450(6)          | 360(7)                       | 300(7) | 480(7)             | 390(5)                             | 310(4) | 160(1) |
| 1                   | 560(9)                    | 540             | 500(8)                       | 430(8) | 550(8)             | 540(8)                             | 460(5) | 310(4) |
| 2                   | 580                       | 530             | 490(8)                       | 390(8) | 550(8)             | 540                                | 450(5) | 450(7) |
| 3                   | 500(7)                    | 540(9)          | 430(8)                       | 380(8) | 510(7)             | 430(5)                             | 430(4) | 420(4) |
| 4                   | 530(8)                    | 470             | 470(8)                       | 390(8) | 540(8)             | 540(8)                             | 440(8) | 310(4) |
| 5                   | 520                       | 530(8)          | 490(8)                       | 410(8) | 540(8)             | 520                                | 540(5) | 450(7) |
| 6                   | 500                       | 520(7)          | 470(8)                       | 410(8) | 540(8)             | 490(5)                             | 330(4) | 300(2) |
| 7                   | 530(9)                    | 540(9)          | 470(8)                       | 400(8) | 520(8)             | 520(8)                             | 520(7) | 290(5) |
| 8                   | 540                       | 540(8)          | 500(8)                       | 390(8) | 540(8)             | 560                                | 520    | 520(7) |
| 9                   | 530(8)                    | 510(8)          | 460(8)                       | 410(8) | 440(7)             | 530(8)                             | 490(6) | 350(3) |
| 10                  | 540(9)                    | 520(9)          | 470(8)                       | 400(8) | 560(8)             | 520(8)                             | 440(4) | 430(4) |

V tabulce III jsou uvedeny výsledky dosažené s těmito různými promotory adheze:

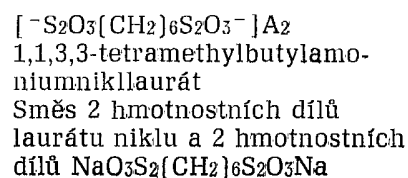
Vzorec nebo název  
vyločením případné  
krystalické vody)

Promotor  
označovaný  
v tabulce III  
číslicí



Vzorec nebo název  
(s vyloučením případné  
krystalické vody)

Promotor  
označovaný  
v tabulce III  
číslicí



Tabulka III

Síla při vytahování v N/cm s kaučukovým povlakem v závorkách

| Promotor<br>číslo | Počá-<br>teční<br>přilnavost | 2 T <sub>90</sub> | Stárnutí na vzduchu<br>(dny) |        | Stárnutí<br>v páře | Stárnutí v solné lázni<br>(hodiny) |        |        |
|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|--------|--------------------|------------------------------------|--------|--------|
|                   |                              | 5                 | 10                           | 8      |                    | 16                                 | 48     |        |
| Kontrolní         |                              |                   |                              |        |                    |                                    |        |        |
| vzorek            | 440(5)                       | 450(6)            | 360(7)                       | 300(7) | 480(7)             | 390(5)                             | 310(4) | 160(1) |
| 1                 | 550(8)                       | 520(8)            | 480(9)                       | 430(8) | 470(7)             | 530(6)                             | 420    | 290(2) |
| 2                 | 550(8)                       | 520(8)            | 440(8)                       | 420(8) | 430(6)             | 530(8)                             | 430(6) | 240(1) |
| 3                 | 540(9)                       | 520(9)            | 470(8)                       | 400(6) | 450(5)             | 530                                | 490(8) | 450(5) |
| 4                 | 480(6)                       | 470(8)            | 460(8)                       | 360(8) | 310(3)             | 550(7)                             | 510(7) | 340(5) |
| 5                 | 510(6)                       | 490(6)            | 380(6)                       | 270(6) | 210(1)             | 360(4)                             | 390(4) | 270(1) |
| 6                 | >550                         | >550              | 450(8)                       | 380(8) | >560               | 450(5)                             | 370(4) | 370(3) |

Z výsledků, uvedených v tabulce I, vyplývá, že zatímco známý promotor adheze nafténát kobaltu poskytuje vyšší počáteční hodnoty přilnavosti než kontrolní zkouška, má ve skutečnosti nepříznivé působení na vulkanizovaný složený útvar, který se podrobí stárnutí párou a stárnutí v solné lázni. Naproti tomu promotory adheze podle vynálezu zlepšují počáteční přilnavost se zřetelem na kontrolní zkoušku a vykazují dobré zachování adheze při stárnutí.

Výsledky uvedené v tabulce II dokládají promotování adheze organickými thiosulfáty niklu.

Zlepšení počáteční přilnavosti a stárnutí v solné lázni je obzvláště významné.

Ze shora uvedených výsledků je zřejmé, že při spojování kaučuku s mosazí jsou účinnějšími promotory adheze, ve kterých M znamená směs nikelnatých a sodných iontů, než obdobné sloučeniny, ve kterých M znamená toliko sodné ionty. Porovnávání výsledků získaných s laurátem niklu (promotor číslo 5 v tabulce číslo III) s výsledky získanými s organickými thiosulfáty niklu podle vynálezu dokládá přednost organických thiosulfátů niklu se sloučeninami niklu známými ze stavu techniky (americký patentový spis číslo 3 991 130) se zřetelem na stárnutí na vzduchu a na stárnutí v páře.

Výsledky získané s promotorem číslo 6 podle tabulky III dokládají, že zlepšení se zřetelem na použití samotného promotoru podle vynálezu, kde M znamená sodík (promotor číslo 2 v tabulce číslo I) se může dosáhnout za použití směsi takového promotoru se sloučeninou niklu, známou ze stavu techniky. Výsledek také ukazuje, že taková směs je lepší než samotná sloučenina niklu známá ze stavu techniky. Podobný výsledek lze očekávat, jestliže je promotorem podle vynálezu sloučenina, kde M znamená alkalický kov jiný než sodík, kov alkalické zeminy nebo zinek.

Porovnání výsledků, získaných s promotorem číslo 3 podle tabulky III, s výsledky získanými s nafténátem kobaltu (tabulka číslo I) ukazuje, že se nepříznivému vlivu na stárnutí lze vyhnout, jestliže je kobalt obsažen spolu s organickým thiosulfátovým aniontem.

Výsledky, uvedené v tabulce číslo IV, se získaly za použití shora popsaného útvaru z vulkanizovaného kaučuku s N,N-di-cyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamidem, jakožto urychlovačem a za použití kordu s mosazným povlakem obsahujícím hmotnostně  $63,5 \pm 3\%$  mědi.

Podle tabulky IV se používá těchto promotorů adheze:

Vzorec a název  
(s vyloučením případné krystalické vody)

Promotor označovaný  
v tabulce IV číslicí



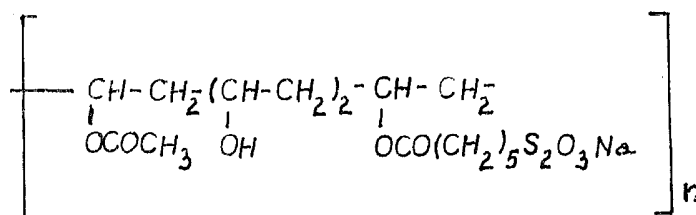
1<sup>(a)</sup>



hexamethylen-1,6-bis(thiosulfát)-2,2,4-  
-trimethyl-1,2-dihydrochinoliniová sůl  
hexamethylen-1,6-bis(thiosulfát)-N-iso-  
propyl-N'-(p-fenylaminofenyl)amoniová  
sůl

2

3



4



5

hexamethylen-1,6-bis(thiosulfát)Ba sůl  
hexamethylen-1,6-bis(thiosulfát)Mg sůl  
hexamethylen-1,6-bis(thiosulfát)Zn sůl  
Směs hmotnostně 3 dílů hexamethylen-1,6-  
-bis(thiosulfát)disodné soli a 1 dílu chloridu  
niklu  
chlorid nikelnatý

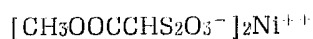
6

7

8

9

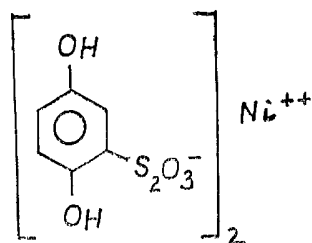
9A<sup>(b)</sup>



10<sup>(c)</sup>



5



11<sup>(d)</sup>

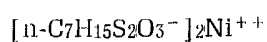


12<sup>(e)</sup>

10



13<sup>(f)</sup>



14<sup>(g)</sup>

(a) při 1,6 za h

(b) při 1,0 za h

(c) při 1,41 za h

15

(d) při 1,31 za h

(e) při 1,33 za h

(f) při 1,36 za h

(g) při 1,36 za h

\*střední vzorec

Tabulka IV

Síla při vytahování v N/cm s kaučukovým povlakem v závorkách

| Promotor Počáteční 2 T <sub>90</sub><br>přilnavost |        | Stárnutí na vzduchu<br>(dny) |        | Stárnutí<br>v páře |        | Stárnutí v solné lázni<br>(hodiny) |        |        |
|----------------------------------------------------|--------|------------------------------|--------|--------------------|--------|------------------------------------|--------|--------|
|                                                    |        | 5                            | 10     |                    | 8      | 16                                 | 48     |        |
| 1                                                  | >475   |                              | 446(7) | >507               |        |                                    |        | 376(4) |
| 2                                                  | 490(8) | 530(8)                       | 390(6) | 350(5)             | 500(8) | 530(8)                             | 470(5) | 330(3) |
| 3                                                  | 430(5) | 500(6)                       | 280(4) | 220(3)             | 500(9) | 500(6)                             | 430(4) | 360(4) |
| 4                                                  | 540    | 550(9)                       | 430(7) | 330(7)             | 430(9) | 530(8)                             | 430(7) | 350(3) |
| 5                                                  | >490   |                              | 380(5) | >510               |        |                                    |        | 240(4) |
| 6                                                  | >490   |                              | 320(6) | 370(2)             |        |                                    |        | >440   |
| 7                                                  | >490   |                              | 350(1) | 350(1)             |        |                                    |        | >510   |
| 8                                                  | >460   |                              | 370(6) | 350(2)             |        |                                    |        | 510    |
| 9                                                  | >470   |                              | 440    | 440                |        |                                    |        | 440    |
| 9A                                                 | >480   |                              | 430    | 420                |        |                                    |        | 210    |
| 10                                                 | 480    |                              | 370    | 450                |        |                                    |        | 320    |
| 11                                                 | 480    |                              | 410    | 510                |        |                                    |        | 320    |
| 12                                                 | 510    |                              | 430    | 500                |        |                                    |        | 440    |
| 13                                                 | 540    |                              | 370    | 470                |        |                                    |        | 410    |
| 14                                                 | 470    |                              | 370    | 490                |        |                                    |        | 400    |
| Kontrolní vzorek pro číslo 1 a 5 až 14             |        | 380(4)                       |        |                    | 450    |                                    |        | 260(2) |
| Kontrolní vzorek pro číslo 2, 3 a 4                |        | 290(2)                       | 340(3) | 260(3)             | 260(3) | 540(8)                             | 390(4) | 320(3) |
|                                                    |        |                              |        |                    |        |                                    |        | 290(3) |

Výsledky, uvedené v tabulce číslo IV, ukazují, že všechny zkoušené sloučeniny mají významné působení jako promotory adheze systému kov — kaučuk v porovnání s kontrolními zkouškami. Chlorid nikelnatý (9A), který je chráněn ve francouz. spise číslo A-2053749 jakožto promotor spojení kaučuku s kovem, je uveden pro srovnání se směsí chloridu nikelnatého a hexamethylen-1,6-bis(thiosulfát)dvojsodné soli (9). Přítomnost hexamethylen-1,6-bis(thiosulfát)dvojsodné soli výrazně zlepšuje odolnost složeného útvaru proti stárnutí v solné lázni.

Výsledky, uvedené v tabulce číslo V, se získají za použití útvaru z vulkanizovaného kaučuku majícího stejné složení jako shora uvedeno s tou výjimkou, že kaučuk je směsí hmotnostně 80 dílů přírodního kaučuku a 20 dílů polybutadienového kaučuku 1220 a urychlovačem je N,N-dicyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamid při 1,0 dílu za hodinu. Při zkoušce 1, 2 a 3 se používá kordu z ocelového drátu povlečeného mosazí s obsahem mědi 63,5 %, při zkoušce 4, 5 a 6 se používá kordu z ocelového drátu povlečeného ternární slitinou, obsahující 70 % mědi, 4 % kobaltu a 26 % zinku.

Výsledky v tabulce číslo VI se získají s kaučukovým útvarem tohoto složení:

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| Přírodní kaučuk             | 30 |
| Polybutadienový kaučuk 1220 | 25 |

Olejem nastavovaný styrenbutadienový kaučuk 1712

|                                           |      |
|-------------------------------------------|------|
| {37,5 % oleje}                            | 67,5 |
| Uhlíkaté saze                             | 60   |
| Oxid zinečnatý                            | 5    |
| Kyselina stearová                         | 1,5  |
| Technologický olej                        | 10   |
| Prostředek proti odbourání <sup>(1)</sup> | 2    |
| Antioxidant <sup>(2)</sup>                | 1    |
| Síra                                      | 4    |
| Urychlovač <sup>(3)</sup>                 | 1    |
| Promotor adheze                           | 3    |

<sup>(1)</sup> N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenylendi-amin

<sup>(2)</sup> polymerovaný 2,4,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin

<sup>(3)</sup> N,N-dicyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamid

V tabulce číslo VII jsou uvedeny výsledky zkoušek určených k výzkumu vlivu různých množství síry ve vulkanizovaných útvarech. Promotorem adheze je nikelnatá sůl 1,6-hexamethylen-bis(thiosulfátu) ve formě hexahydrátu v množství 1,0 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Jinak s výjimkou výsledků označených hvězdičkou a s výjimkou, kdy je urychlovačem N-terc.-butylbenzothiazol-2-sulfenamid, jsou útvary stejné jako při získávání výsledků uvede-

ných v tabulce číslo I. Mosazný povlak na kordu obsahuje hmotnostně  $63,5 \pm 3 \%$  mědi. Výsledky, označené hvězdičkou, se získají v případě útvarů obsahujících 0,5 dílů stearové kyseliny na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Výsledky dokládají optimální vlastnosti při 3 až 4 hmotnostních dílech síry na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

V tabulce číslo VIII jsou uvedeny výsledky zkoušek vlivu různých množství prostředku pro vázání kaučuku na kov, v tomto případě 1,6-hexamethylen-bis(thiosulfát)-nikelnaté soli ve formě hexahydrátu (HTSNI). Kaučukový útvar je jinak stejný jako v případě tabulky číslo I za použití 2-(morfolin-thio)benzothiazolu jakožto urychlovače. Hodnota v závorkách platí pro kord s hmotnostním obsahem mědi  $67,5 \pm 3 \%$ , ostatní pro kord s mosazným povrskem s hmotnostním obsahem mědi  $63,5 \pm 3 \%$ .

Vysoká účinnost jakožto promotoru adheze kaučuku ke kovu se jeví i při 0,75 hmot-

nostních dílech HTSNI na 100 hmotnostních dílů kaučuku, přičemž se optimálních výsledků dosahuje při použití 1,0 hmotnostního dílu HTSNI na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

V dalších zkouškách, popsaných v tabulce číslo IX, se porovnává 1,6-hexamethylen-bis-(thiosulfát)nikelnatá sůl ve formě hexahydrátu (HTSNI) s jinými sloučeninami niklu jakožto promotory adheze mědi ke kaučuku. Promotoru adheze se používá v množství 1,0 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Jinak je složení kaučuku stejné jako v případě zkoušek, jejichž výsledky jsou uvedeny v tabulce číslo I, při použití N,N-dicyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamidu, jakožto urychlovače. Kord je povlečen mosazí obsahující hmotnostně  $63,5 \pm 3 \%$  mědi.

HTSNI vykazuje lepší celkové užitékové vlastnosti než ostatní sloučeniny niklu, zvláště v průběhu stárnutí v solné lázni.

Tabulka V

Síla při vytahování v N/cm s kaučukovým povlakem v závorkách

| Pokus | Promotor      | Počáteční<br>přilnavost | 2 T <sub>90</sub> | 5      | Stárnutí na vzduchu<br>{dny} 10 | Stárnutí<br>v páře | 8      | Stárnutí v solné lázni<br>{hodiny} 16 | 48     |
|-------|---------------|-------------------------|-------------------|--------|---------------------------------|--------------------|--------|---------------------------------------|--------|
| 1     | žádný         | 360{3}                  | 360{3}            | 350{4} | 330{4}                          | 520{9}             | 430{7} | 450{6}                                | 280{4} |
| 2     | 2, tabulka I  | 460{7}                  | 480{8}            | 300{5} | 330{6}                          | 500{9}             | 490{8} | 530{8}                                | 500{7} |
| 3     | 2, tabulka II | > 520                   | > 570             | 500{8} | 420{8}                          | 540{9}             | 500{8} | 530{8}                                | 370{4} |
| 4     | žádný         | 260{2}                  |                   |        |                                 | 420{5}             |        |                                       | 260{3} |
| 5     | 2, tabulka I  | 400{7}                  |                   |        |                                 | 410{4}             |        |                                       | 390{5} |
| 6     | 2, tabulka II | 480{7}                  |                   |        |                                 | 430{6}             |        |                                       | 290{5} |

Tabulka VI

Síla při vytahování v N/cm s kaučukovým povlakem v závorkách

| Promotor     | Počáteční<br>přilnavost | 2 T <sub>90</sub> Sátrnutí na vzduchu |        | Stárnutí<br>v páře | Stárnutí v solné lázni |        |        |        |
|--------------|-------------------------|---------------------------------------|--------|--------------------|------------------------|--------|--------|--------|
|              |                         | [dny]                                 |        |                    | [hodiny]               |        |        |        |
|              |                         | 5                                     | 10     |                    | 8                      | 16     | 48     |        |
| žádný        | 150(1)                  | 170(1)                                | 120(1) | 120(1)             | 160(1)                 | 260(3) | 340(3) | 190(1) |
| 2, tabulka I | 360(8)                  | 370(9)                                | 270(8) | 220(6)             | 410(9)                 | 380(8) | 280(5) | 300(3) |

T a b u l k a V I I

Síla při vytahování v N/cm

| Množství síry<br>(za hodinu) | Urychlovač** | Počáteční<br>přilnavost | Stárnutí na<br>vzduchu<br>(10 dní) | Stárnutí<br>v páře | Stárnutí<br>v solné lázni<br>(48 hodin) |
|------------------------------|--------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|
| 2                            | MBS          | 510                     | 480                                | 480                | 480                                     |
| 2                            | DCBS         | 500                     | 370                                | 350                | 270                                     |
| 3                            | MBS          | >540                    | 460                                | >590               | 460                                     |
| 4                            | MBS          | 550                     | 490                                | 480                | 350                                     |
| 4                            | DCBS         | 530                     | 410                                | 410                | 360                                     |
| 4                            | MBS          | 570*                    | 420*                               | 510*               | 320*                                    |
| 4                            | DCBS         | 510*                    | 390*                               | 540*               | 220*                                    |
| 5                            | MBS          | >540                    | 360                                | >560               | 370                                     |
| 7                            | MBS          | >530                    | 350                                | >520               | 280                                     |
| 8                            | TBS          | 510                     | 410                                | 440                | 280                                     |

\*\*MBS = 2(morfolinothio)benzothiazol

DCBS = N,N-dicyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamid

TBS = N-terc.-butylbenzothiazol-2-sulfenamid

T a b u l k a V I I I

Síla při vytahování v N/cm

| Množství HTSNI<br>(za hodinu) | Počáteční<br>přilnavost | 2 T <sub>90</sub> | Stárnutí na<br>vzduchu<br>(10 dní) | Stárnutí<br>v páře | Stárnutí<br>v solné lázni<br>(48 hodin) |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|
| 0.5                           | 600(> 570)              | > 520             | 390(320)                           | 490                | 240(280)                                |
| 0.75                          | > 530(> 540)            | > 510             | 390(400)                           | > 550              | 310(270)                                |
| 1.0                           | > 520(> 560)            | > 530             | 430(400)                           | > 530              | 470(270)                                |
| 2.0                           | > 520(> 560)            | > 540             | 430(440)                           | 540                | 460(320)                                |
| žádný<br>(kontrolní)          | 420 (480)               | 450               | 290(370)                           | > 550              | 90(140)                                 |

T a b u l k a I X

Síla při vytahování v N/cm

| PROMOTOR                   | Počáteční<br>přilnavost | Stárnutí v páře | Stárnutí v solné<br>lázni<br>(48 hodin) |
|----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------------|
| HTSNI                      | 580                     | 530             | 470                                     |
| laurát niklu               | 430                     | 270             | 170                                     |
| acetylacetonát niklu       | 350                     | 380             | 360                                     |
| fosfonátový komplex niklu* | 370                     | 530             | 200                                     |

\* Nikl bis(0-ethyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylfosfonát), viz příklad 3, US-A-3 991 130

V tabulce X jsou uvedeny výsledky hodnocení různých promotorů adheze kaučuk/kov. Těchto dále uvedených promotorů adheze se používá v množství 1,0 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Jinak se používá stejného kaučukového složení jako při zkouškách, jejichž výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Jakožto urychlovače se používá 2-(morfolin)benzthiazolu. Kordy mají mosazný povlak, obsahující hmotnostně  $63,5 \pm 3 \%$  mědi.

Tabulka X

Síla při vytahování v N/cm

| PROMOTOR | Počáteční přilnavost | Stárnutí v páře | Stárnutí v solné lázni<br>(48 hodin) |
|----------|----------------------|-----------------|--------------------------------------|
| 1        | 490                  | 470             | 310                                  |
| 2        | 490                  | 500             | 390                                  |
| 3        | 570                  | 520             | 230                                  |
| 4        | 520                  | 600             | 360                                  |
| 5        | 590                  | 480             | 240                                  |
| 6        | 500                  | 420             | 420                                  |
| 7        | > 500                | > 530           | 300                                  |
| 8        | 520                  | 560             | 320                                  |

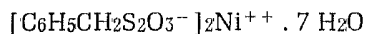
Různé nové monothiosulfáty se připravují tímto způsobem:

Benzylthiosulfát niklu:

V absolutním methanolu (150 ml) se při teplotě místnosti smísí natriumbenzylthiosulfát (57,5 g) a bezvodý chlorid nikelnatý (14,2 g) a směs se míchá po dobu 24 hodin. Pak se zfiltruje a methanol se z filtrátu odpaří. Zbytek se zpracuje vodou (50 ml) k vytěsnění zbylého methanolu a vzniklý roztok se odpaří k suchu ve vakuu při teplotě nepřesahující 50 °C. Zbytek má následující složení:

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| Ni <sup>++</sup> (zjištěno titračně) | 10,23 % |
| benzylthiosulfát (NMR-spektrum)      | 68,8 %  |
| voda (NMR-spektrum)                  | 21,2 %  |

Toto složení odpovídá přibližně vzorci



Výtěžek je 62 %.

Podobným způsobem se připraví tyto sloučeniny:

benzylthiosulfát kobaltu  
n-heptylthiosulfát niklu  
2,5-dihydroxyfenylthiosulfát niklu (z draselné soli popsané v D. R.P. číslo 175 070)  
dodecylthiosulfát niklu

Promotor  
číslo  
v tabulce X

Vzorec (bez případné  
krystalické vody)

|   |                                                                                                                     |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$                                                           |
| 2 | $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}$                                                       |
| 3 | $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$                                                           |
| 4 | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$                                                            |
| 5 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na} \end{array}$ |
| 6 | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}$                                       |
| 7 | $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$                                                             |
| 8 | $[\text{O}_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}_2\text{O}_3]^{--}\text{Mn}$                                           |

1-(methoxykarbonyl)ethyl-1-thiosulfát niklu  
2-fenylethylthiosulfát niklu

n-Butylthiosulfát niklu a 2-(ethoxykarbonyl)ethyl-1-thiosulfát niklu se připravují ionexovým způsobem popsaným v evropské zveřejněné přihlášce vynálezu číslo EP-A-0 070 143 ze sodných solí.

Natriumallylthiosulfát:

Směs allylbromidu (100 g), natriumthiosulfátu (212,5 g) ethanolu (90 ml) a vody (40 ml) se míchá a zahřívá pod zpětným chladičem po dobu 15 minut za vzniku homogenního roztoku. Roztok se nechá trochu ochladit a ethanol a voda se odpaří ve vakuu. Pevný zbytek se přidá do absolutního ethanolu a rozpouští se pak odpaří ve vakuu k odstranění většího množství vody. Zbytek se míchá s horkým ethanolom (800 mililitrů) a takto získaná suspenze se zfiltruje. Po ochlazení se z filtrátu vyloučí bílá pevná látka (109,2 g).

NMR spektrum pevné látky dokládá, že látka sestává hmotnostně z 80 % natriumallylthiosulfátu, z 11 % vody a z 9 % anorganické soli.

Natrium-3-chlorpropylthiosulfát:

Natrium-3-chlorpropylthiosulfát se získá reakcí 1-jod-3-chlorpropanu s natriumthio-

sulfátem ve formě pentahydrátu ve vodně alkoholovém roztoku za podmínek vedoucích k přednostní náhradě atomu jodu ve výchozí látce, jakkoliv produkt obsahuje něco propan-bis-thiosulfátu ve formě sodné soli.

IR spektrum:

1 610, 1 430, 1 200, 1 030 a 640  $\text{cm}^{-1}$ .

Natrium-2-(ethoxykarbonyl)ethylthiosulfát:

Natrium-2-(ethoxykarbonyl)ethylthiosulfát se získá reakcí ethyl-3-chlorpropionátu a natriumthiosulfátu ve vodném alkoholu a izolací produktu odpařením rozpouštědla za sníženého tlaku, extrakcí zbytku horkým ethanolem a odpařením ethanolového ex-

traktu po filtraci. IR spektrum odpovídá očekávané struktuře a titrací chloridem měďnatým zjištěn obsah 97,1 % teoretického obsahu skupin  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ .

Natrium-1-(methoxykarbonyl)ethylthiosulfát:

Natrium-1-(methoxykarbonyl)ethylthiosulfát se získá reakcí methyl-2-chlorpropionátu s thiosulfátem sodným ve vodném ethanolu a izolací produktu podobným způsobem, jako je popsáno shora pro případ natrium-2-(ethoxykarbonyl)ethylthiosulfátu.

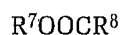
NMR analýza dokládá přítomnost 77,3 % thiosulfátu, 2,2 % vody, 0,7 % methanolu a zbytek je směsí anorganických a organických nečistot.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

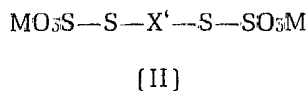
1. Složený útvar obsahující sírou vulkanizovatelnou kaučukovou směs obsahující síru, urychlovač vulkanizace a promotor adheze mezi kaučukem a kovem a složku mající mosazný povrch, který je ve styku s uvedenou kaučukovou směsí, vyznačený tím, že promotor adheze je vybrán ze souboru zahrnujícího sloučeninu obecného vzorce I



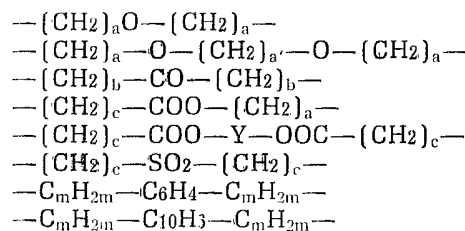
nebo její hydrát, přičemž  $\text{R}^1$  znamená alkylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku, chloralkylovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku, fenylalkylovou skupinu s 1 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, alkoxyalkylovou skupinu s 2 až 20 atomy uhlíku, alkylkarbonyloxyalkylovou skupinu s 3 až 20 atomy uhlíku nebo 2,5-dihydroxyfenylovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce



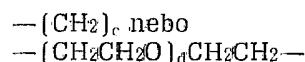
kde znamená  $\text{R}^7$  alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku a  $\text{R}^8$  alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, sloučeninu obecného vzorce II



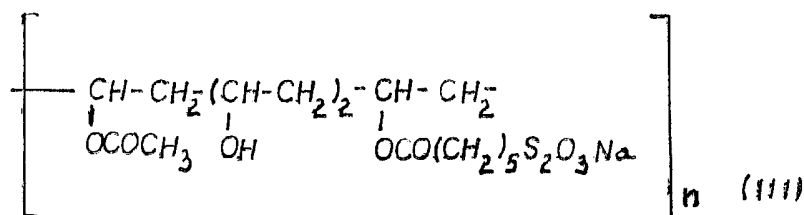
nebo její hydrát, přičemž  $\text{X}'$  znamená alkylenovou skupinu se dvěma nebo 5 až 16 atomy uhlíku, alkenylenovou skupinu s 2 až 16 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce



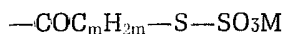
kde  $a$  znamená na sobě nezávisle celé číslo 2 až 8,  $a'$  znamená celé číslo 1 až 6,  $b$  znamená celé číslo 1 až 4,  $c$  znamená celé číslo 1 až 12,  $\text{Y}$  znamená skupinu vzorce



kde znamená  $d$  celé číslo 1 až 5,  $m$  znamená celé číslo 1 až 6,  $\text{C}_6\text{H}_4$  fenyleneovou skupinu a  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  naftyleneovou skupinu,  $\text{M}$  ve vzorci I a II znamená atom sodíku nebo ekvivalent hořčíku, vápníku, bária, zinku, niklu nebo kobaltu nebo skupinu ze souboru zahrnujícího kationt N-terc.alkyl-N-benzylamoniový s 4 až 12 atomy uhlíku v alkylovém podílu, N-isopropyl-N-(4-fenylaminofenyl)amoniový, N-(1,3-dimethylbutyl)-N-(4-fenylaminofenyl)amoniový a 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinoliniový, polymerní sloučeninu obecného vzorce III

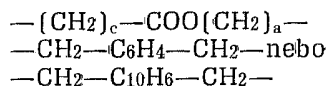


a tri-N-substituovaný-s-hexahydrotriazin,  
kde substituentem na každém atomu dusíku  
je skupina obecného vzorce



nebo jeho hydrát, kde m znamená číslo 1 až  
6 a M atom sodíku nebo ekvivalent niklu.

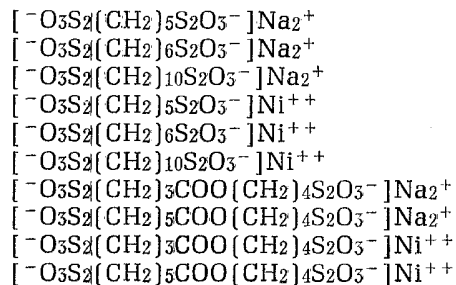
2. Složený útvar podle bodu 1, vyznačený  
tím, že promotorem adheze je sloučenina  
obecného vzorce II, kde znamená X' alkyle-  
novou skupinu s 5 až 16 atomy uhlíku nebo  
skupinu vzorce



kde znamená a celé číslo 3 až 8, c znamená  
celé číslo 3 až 12, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> meta- nebo para-fe-

nylenovou skupinu a C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> znamená 1,4-naf-  
tylenovou nebo 1,5-naftylenovou skupinu a  
M znamená atom sodíku nebo ekvivalent  
niklu.

3. Složený útvar podle bodu 1, vyznačený  
tím, že promotorem adheze je sloučenina  
vybraná ze souboru zahrnujícího



nebo její hydrát.