



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 882 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden

Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 251/70

B 29 D 30/00

B 29 K 21:00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 D / 319 234 5

(22) 26.08.88

(44) 13.06.91

(31) 090,298

(32) 28.08.87

(33) US

163,921

04.03.88

163,924

04.03.88

(71) siehe (73)

(72) Wheeler, Edward L.; Barrows, Franklin H.; Franko, Robert J.; Batorewicz, Wadim; Cornell, Robert J.; Mazzeo, Russell A.; Hong, Sung W., US

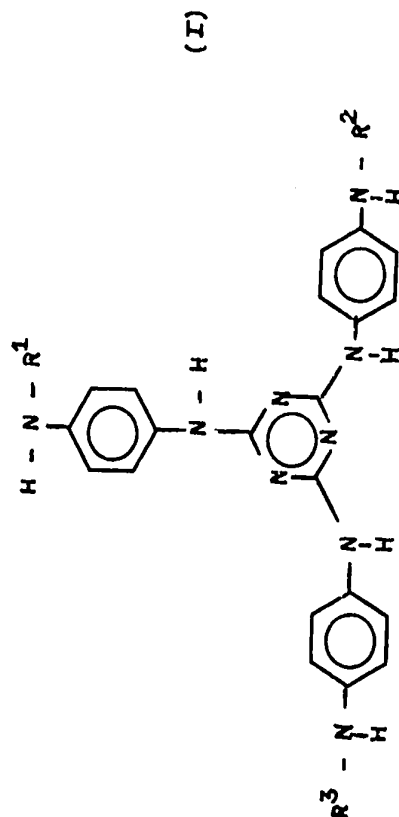
(73) UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC., Middlebury, CT 06749, US

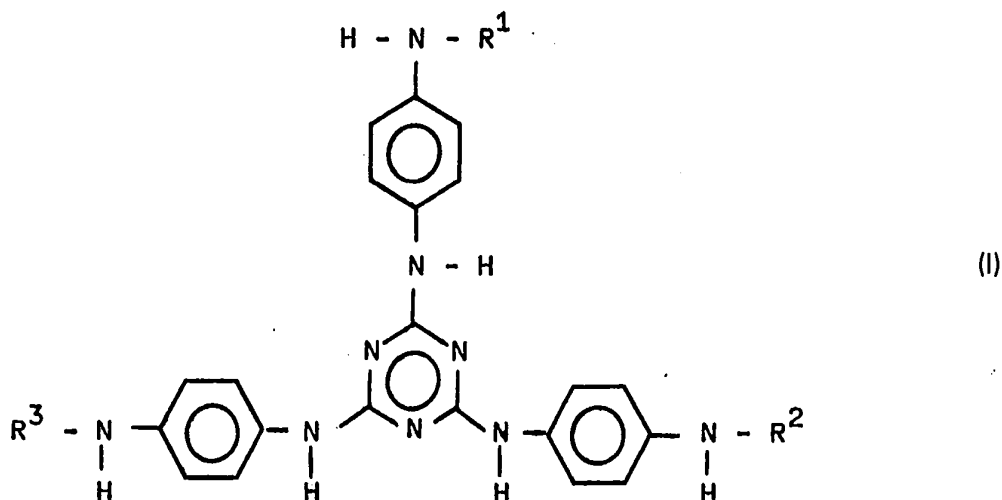
(74) Patentanwälte Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, Bavariaring 4, W - 8000 München 2, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von arylendiaminosubstituierten Triazinen

(55) neue Verbindungen; Anwendung als Antiozonantien für hitzehärtende Gummimischungen; Reifen und andere Gummiartikel

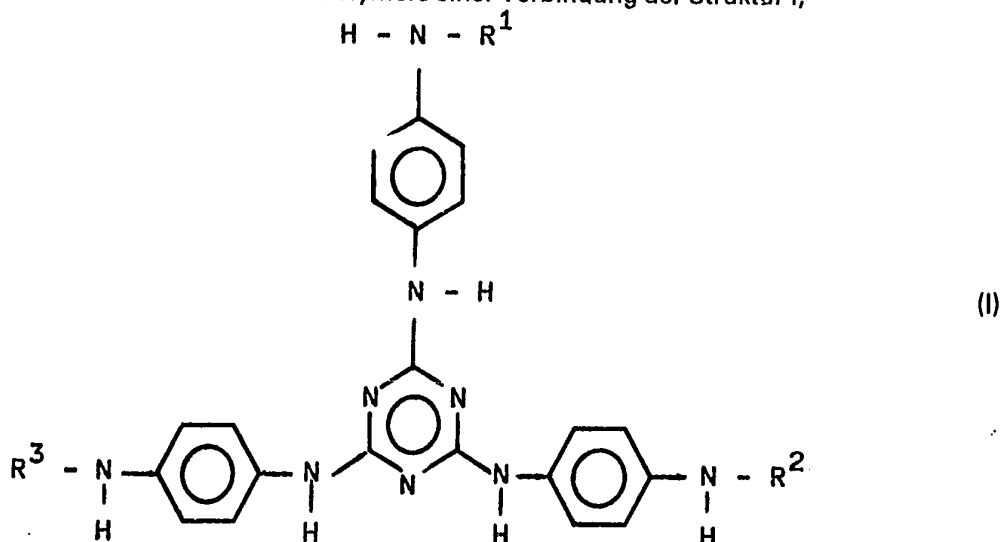
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von arylendiaminosubstituierten Triazinen. Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel (I) hergestellt, worin R¹, R² und R³ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben. Die Verbindungen werden angewandt in zerstörungsresistenten Mischungen, die mindestens ein hochungesättigtes Kautschukpolymer und wahlweise andere Elastomere enthalten, die weniger ungesättigt sind wie EPDM und Butylkautschuk. Diese heißvulkanisierbaren Mischungen sind hervorragend geeignet für die Herstellung von Reifen, Gurten, Schläuchen, Überzügen und anderen Gummiartikeln, denen sie einen Schutz verleihen gegenüber den schädlichen Einwirkungen von Ozon. Formel (I)



Patentansprüche:**1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel**

worin R^1 , R^2 und R^3 Reste sind, die unabhängig gewählt werden aus verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder mit einem oder mehreren C_1 - C_{12} -Alkylgruppen substituiertem C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein N-Alkyl-p-phenyldiamin mit einem Trihalogenotriazin in einem Lösungsmittel umgesetzt werden zu einem Reaktionsgemisch, das ein 2,4,6-Tris-(N-Alkyl-p-phenyldiamino)-1,3,5-triazin-trihydrohalogenid enthält, und Neutralisation des genannten 2,4,6-Tris-(N-alkyl-p-phenyldiamino)-1,3,5-triazin-trihydrohalogenids mit einer Base zu einem 2,4,6-Tris-(N-alkyl-p-phenyldiamino)-1,3,5-triazin.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Verbindungen der Formel I hergestellt werden, worin R^1 , R^2 und R^3 der gleiche Rest sind, gewählt aus verzweigten C_3 - C_{18} -Alkylresten.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Verbindungen der Formel I hergestellt werden, worin der Alkylrest gewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus 1,4-Dimethyl-pentyl, Isopropyl, Cyclohexyl, sec.-Butyl, 1,3-Dimethyl-butyl, 1-Methylheptyl, 2,4-Di-tert.-butyl-cyclo-hexyl, 2-sec.-Butyl-cyclohexyl und 1-Methyl-decyl.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es außerdem folgende Stufen umfaßt: Abfiltrieren des genannten Trihydrohalogenids von dem genannten Reaktionsgemisch und Aufschlännen des genannten Trihydrohalogenids in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel vor der genannten Neutralisation mit einer wäßrigen Base.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es außerdem die Stufe der Umkristallisation des genannten Triazins aus dem genannten Lösungsmittel nach der Neutralisationsstufe umfaßt.
6. Ozonfester Artikel mit einem Elastomerkörper, **dadurch gekennzeichnet**, daß er teilweise aus einer zerstörungsresistenten Mischung, die
 - a) ein ungesättigtes Polymer und
 - b) 0,1 bis 10 Gewichtsteile des Polymers einer Verbindung der Struktur I,



worin R^1 , R^2 und R^3 Reste sind, die unabhängig gewählt werden aus verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder mit einer oder mehreren C_1 - C_{12} -Alkylgruppen substituiertem C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, enthält, besteht.

7. Artikel gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung außerdem enthält
 - c) ein p-Phenylendiamin-Antiozonant, das in dem genannten Polymer in einer Menge enthalten ist, durch die dieses Polymer gegen Ozonabbau geschützt ist.
8. Artikel gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der genannte Artikel ein Reifen ist, worin der genannte Elastomerkörper ein oder mehrere Elastomere enthält, gewählt aus der Gruppe Naturkautschuk, Polyisopren, Polybutadien, Styren, Butadienkautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer, Butylkautschuk, Polychloropren, Acrylonitril-Butadien-Kautschuk und Polybuten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von acrylendiamin-substituierten Triazinen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden angewandt als Antiozonantien für hitzehärtende Gummimischungen, beispielsweise für Reifen und andere Gummiartikel. Sie können verwendet werden in Mischungen stark ungesättigter Gummis und Gummis, die weniger ungesättigt sind wie EPDM.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekanntlich verursacht Ozon Oberflächenrisse bei herkömmlichen stark ungesättigten Kautschukvulkanisaten für Reifen, wenn der Gummi in einer Ozonumgebung unter Spannung gesetzt wird. Die schwerste Schädigung erfolgt, wenn eine kleine Zahl von Rissen gebildet wird, welche rasch zu tiefen, zerstörenden Spalten werden. Diese Ozonrisse verkürzen empfindlich die Lebensdauer des Reifens, besonders in der Seitenwand.

Es wurden herkömmliche chemische Antiozonantien entwickelt, die die Bildung der Ozonrisse verzögern, welche unter statischen und dynamischen Bedingungen auftreten. Beispiele gebräuchlicher Antiozonantien sind N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenylendiamin; N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin; N-Phenyl-N'-(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin; N-Phenyl-N'-(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin; N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylendiamin; gemischte Diaryl-p-phenylendiamine; N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin; N,N'-Di- β -naphthyl-p-phenylendiamin; N,N'-Bis-(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin; N,N'-Bis-(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin; N,N'-Bis-(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin; N-Phenyl-N'-tosyl-p-phenylendiamin und Gemische dieser Materialien.

Die Anwendung dieser bekannten p-Phenylendiamin-Materialien hat den Ozonschutz sowohl unter statischen als auch dynamischen Bedingungen verbessert, jedoch haben sogar die besten Vertreter der eben beschriebenen Klasse eine starke Tendenz zur Verfärbung und Entfärbung. Der Begriff „verfärben“ oder „Verfärbung“ beschreibt hier die Eigenschaft eines Materials, durch ein polymeres Substrat zu diffundieren und die anliegende Oberfläche zu entfärben. Diese Diffusionsverfärbung ist höchst schädlich bei den meisten hell gefärbten Gummiartikeln. Bei Reifen, welche das Hauptanwendungsgebiet für Ozonschutzmittel bilden, ist die Tendenz zur Diffusionsverfärbung durch die genannten p-Phenylendiamin-Materialien speziell nachteilig bei Reifen mit weißen Seitenwänden. Auch bei Reifen ohne weiße Seitenwand kann die Tendenz der Materialien, durch die Oberfläche der Reifenwand zu diffundieren, schädlich sein, indem sich auf der Reifenwand eine braune, matte Oberfläche bildet. Das ist ästhetisch nachteilig, indem sich diese Oberfläche von dem gleichmäßig tiefschwarzen, glatten Aussehen eines neuen Reifens absetzt. Offensichtlich ist bei einem Weißwandreifen die Wanderung des braun verfärbenden Materials an die Oberfläche der weißen Seitenwand höchst unerwünscht und bei der Reinigung der Reifenoberfläche allgemein schwierig zu entfernen.

Gummisorten, die weniger ungesättigt sind, wurden mit stark ungesättigten Kautschuken auf Dienbasis gemischt, um sie gegen Ozon zu schützen, wie in den US-PS 3.630.974; 3.706.819; 3.830.274; 3.915.907; 3.937.862; und 4.224.196 beschrieben. Das führte zu verbesserter Ozonfestigkeit, verminderte jedoch andere erwünschte Eigenschaften wie Adhäsion, Ermüdungsbeständigkeit und andere.

Speziell werden Tris-(N-alkyl-p-phenylendiamine)-1,3,5-triazin-Verbindungen zum Schutz hochungesättigter Kautschukpolymere im Elastomerkörper von Fertigungserzeugnissen verwendet. Die äußere Oberfläche der Artikel unterliegt der Zerstörung durch Ozon; daher ist es sehr vorteilhaft, die Verbindungen in den äußeren Gummischichten des Artikels, welche der Umwelt ausgesetzt sind, anzuwenden. Die Erfindung ist am nützlichsten bei Elastomerartikeln, welche während der Berührung mit Ozon starker dynamischer Biegung ausgesetzt sind. Artikel wie Förderbänder, Treibriemen, Schläuche, Fluidfedern, Schutzmembranen, Buchsen, Dehnungsausgleicher, Vibrationszieher, Draht- und Kabelummantelung.

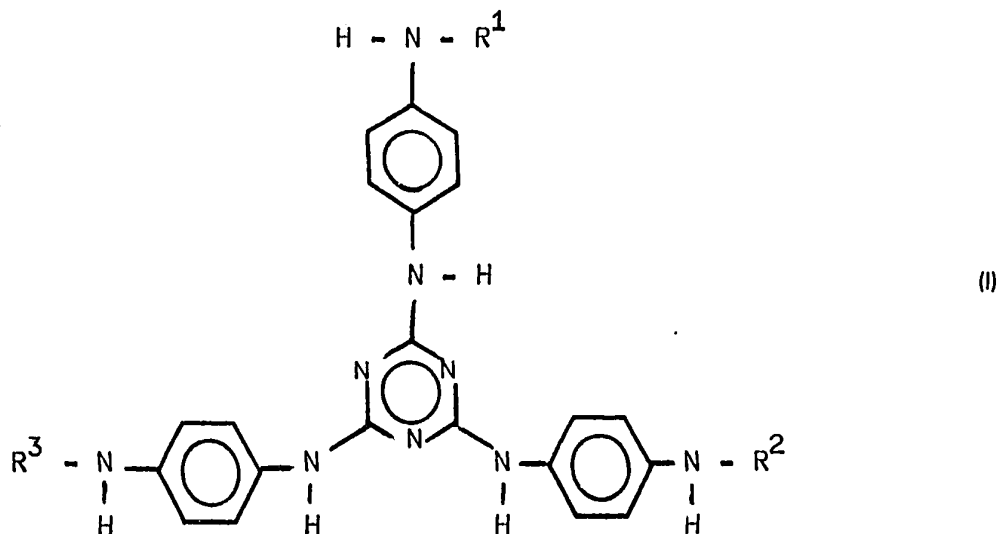
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuartigen verbesserten Antiozonantien, die einen hochwirksamen Schutz von Reifen vor Ozoneinwirkung gewährleisten, die Biegefestigkeit des Reifens nicht beeinträchtigen und die langsam diffundieren und keine störenden Beläge auf den Reifenseitenwänden verursachen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Zusätze zu zerstörungsresistenten Mischungen geeignet sind sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Erfindungsgemäß wird eine Verbindung der Formel



worin R^1 , R^2 und R^3 Reste sind, die unabhängig gewählt werden aus verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, das mit einer oder mehreren C_1 - C_{12} -Alkylgruppen substituiert ist, als Antiozonantmaterial zur Verfügung gestellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind hochwirksam zum Schutz von Reifen vor Ozoneinwirkungen. Sie gewähren Ozonschutz für eine EPDM/Dienkautschukmischung und verbessern die Biegefestigkeit des Reifers, bei dem diese Mischung verwendet wird. Sie erzeugen einen Ozonschutz, der langsam diffundiert und keine störenden braunen Beläge auf einer schwarzen oder weißen Seitenwand.

Die neuen arylendiaminsubstituierten Triazinverbindungen der Erfindung zeigen unter statischen Bedingungen ohne Verwendung von Wachs äußerst langanhaltenden Ozonschutz. Ein Vorteil der substituierten Triazinverbindungen besteht darin, daß sie ein völlig nichtfleckendes Antiozonant von hohem Molekulargewicht darstellen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß sie langsam an der Oberfläche des Kautschukartikels ausblühen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die erfindungsgemäßen Triazinverbindungen einen hervorragenden dynamischen Schutz ohne Verwendung von Wachsen vorzugsweise durch Mischen der genannten Triazinverbindungen mit anderen bekannten Antiozonantien und Antioxydantien gewährt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Verbindungen nicht dazu neigen, die Scorchneigung der fertigen Kautschukmischung, in der sie verwendet werden, zu erhöhen. Das erhöht die Verarbeitungssicherheit gegenüber anderen p-Phenylendiamin-Antiozonantien. Die Verbindung der Formel I wird einer wärmehärtenden Mischung zugesetzt oder einem Reifen, der mindestens ein hochungesättigtes Kautschukpolymer und mindestens ein anderes Elastomer weniger ungesättigt ist, wie einem EDPM-, EPR- oder Butylkautschuk, enthält. Die Mischung kann schwefelvulkanisiert werden oder vorzugsweise mit Hilfe eines Gemisches aus einem organischen Peroxid mit Schwefel oder einem Schwefeldonator-Beschleuniger vulkanisiert werden.

Die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung können nach einem Verfahren dargestellt werden, welches umfaßt:

Umsetzung eines N-Alkyl-p-phenylendiamins mit einem Trihalogenotriazin in einem Lösungsmittel zu einem Reaktionsgemisch, welches ein 2,4,6-Tris-(N-alkyl-p-phenylendiamino)-1,3,5-triazin-trihydrohalogenid enthält, und Neutralisation des genannten 2,4,6-Tris-(N-alkyl-p-phenylendiamino)-1,3,5-triazin-trihydrohalogenids mit einer Base zu einem 2,4,6-Tris-(N-alkyl-p-phenylendiamino)-1,3,5-triazin.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel I sind diejenigen, bei denen R^1 , R^2 und R^3 unverzweigte oder verzweigte C_3 - C_{18} -Alkylgruppen sind. Stärker bevorzugt sind Alkylgruppen mit einem sekundären Kohlenstoffatom in α -Stellung zum Stickstoff. Durch diese Struktur soll die Antiozonantwirkung der Verbindung verbessert werden. Daher sind die mehr bevorzugten Alkylgruppen verzweigte Ketten mit einem Alkylsubstituenten in der angegebenen Position. Die Cycloalkylgruppen oder C_3 - C_{12} -alkyl-substituierten Cycloalkylgruppen haben ebenfalls eine solche Struktur am α -Kohlenstoffatom. Die gegenwärtig meistbevorzugte Struktur der Formel I umfaßt Verbindungen, worin R^1 , R^2 und R^3 verzweigte C_6 - C_8 -Alkylgruppen sind. Beispiele einiger bevorzugter Chemikalien der vorliegenden Erfindung sind 2,4,6-Tris-(4-(1,4-dimethyl-pentylamino)anilino)-1,3,5-triazin; 2,4,6-Tris-(4-isopropylamino-anilino)-1,3,5-triazin; 2,4,6-Tris-(4-cyclohexylamino-anilino)-1,3,5-triazin; 2,4,6-Tris-(4-sec-butyl-anilino)-1,3,5-triazin; 2,4,6-Tris-(4-(1,3-dimethyl-butylamino)anilino)-1,3,5-triazin; 2,4,6-Tris-(4-(1-methyl-heptylamino)anilino)-1,3,5-triazin; 2,4,6-Tris-(4-(2,4-di-tert-butyl-cyclohexylamino)anilino)-1,3,5-triazin; 2,4,6-Tris-(4-(2-sec-butyl-cyclohexylamino)anilino)-1,3,5-triazin; 2,4,6-Tris-(4-(1-methyl-decylamino)anilino)-1,3,5-triazin. Das meistbevorzugte Material ist 2,4,6-Tris-(4-(1,4-dimethyl-pentylamino)anilino)-1,3,5-triazin.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können vorteilhaft nach dem folgenden allgemeinen Verfahren dargestellt werden. Obwohl die Reagenzien in unterschiedlicher Reihenfolge zugegeben werden können, wie in einigen der Beispiele angegeben, ist die bevorzugte Methode folgende:

Das N-Alkyl-p-phenylendiamin, das nach bekannten Methoden dargestellt werden kann, wird mit 2,4,6-Trihalogen-1,3,5-triazin umgesetzt. Ein molares Äquivalent des bevorzugten Trihalogen-triazins Cyanurchlorid wird als Pulver zu einer Lösung eines dreifachen Überschusses des N-Alkyl-p-phenylendiamins in einem geeigneten Lösungsmittel wie Isopropylalkohol bei Raumtemperatur unter entsprechender Kühlung zugegeben. Die beiden ersten Halogenatome werden rasch substituiert. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 60–80°C erhitzt, um die Substitution des dritten Halogenatoms zu vervollständigen. Nach 4–5 h Erhitzen auf 60 bis 80°C ist die Bildung des 2,4,6-Tris-(N-alkyl-p-phenylen-diamino)-1,3,5-triazin-trihydrochlorids vollständig. Das Verfahren ist darin einzigartig, daß die Basizität des Alkyl-p-phenylendiamins es ermöglicht, daß das substituierte Halogenatom des Cyanurhalogenids direkt das Hydrohalogenid bildet und damit die Isolierung des Trihalogenids ermöglicht und gleichzeitig eine Reinigungsstufe darstellt.

Das Trihydrochlorid kann durch Filtration abgetrennt und dann erneut in einem geeigneten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgeschlämmt werden, mit wäßriger Base wie Natriumhydroxid neutralisiert werden und aus dem wäßrigen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert werden.

Wenn das als Ausgangsmaterial verwendete N-Alkyl-p-phenylendiamin hinreichend rein ist oder ein weniger reines Produkt akzeptabel ist, ist die Isolierung des Trihydrochlorids nicht erforderlich, und das Reaktionsgemisch kann neutralisiert werden und das Produkt umkristallisiert und durch Filtration abgetrennt werden.

Die Temperaturüberwachung der Reaktion ist wichtig. Vorzugsweise soll die erste Stufe der Reaktion unterhalb 30°C stattfinden und die zweite Stufe um mindestens 30°C über der ersten Stufe erfolgen. Die Wahl der optimalen Temperatur hängt natürlich von der Art des p-Phenylendiamins und dem gewählten Lösungsmittel ab.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole; es kann jedoch auch jedes andere geeignete Lösungsmittel verwendet werden. Der Begriff Lösungsmittel soll auch einen Überschuß des N-Alkyl-p-phenylendiamins umfassen, welches zur Lösung des Reaktionsproduktes dienen kann und die anschließende Isolierung ermöglicht.

Wenn hier der Begriff „Alkyl“ im Zusammenhang mit dem Ausgangsmaterial (also N-Alkyl-p-phenylendiamin) oder den dargestellten erfindungsgemäßen substituierten Triazinverbindungen gebraucht wird, soll er immer Cycloalkylreste und alkylsubstituierte Cycloalkylreste einschließen.

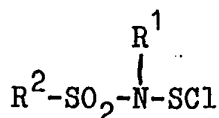
Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden sehr vorteilhaft als Antiozonantien zum Schutz von Mischungen hochungesättigter Polymere wie natürlicher oder synthetischer Elastomere und von Polymeren, die weniger ungesättigt sind wie EDPM oder Butylkautschuk verwendet. Beispiele für hochungesättigte Polymere, die in der Praxis dieser Erfindung verwendet werden können, sind Dien-Elastomere. Diese Elastomere enthalten typischerweise eine Jodzahl zwischen 100 und 400, obwohl hochungesättigte Kautschuke mit einer höheren oder niedrigeren Jodzahl (z. B. zwischen 50 und 100) auch verwendet werden können. Beispiele für die verwendbaren Dienelastomere sind Polymere auf der Basis konjugierter Diene wie Buta-1,3-dien; 2-Methyl-buta-1,3-dien; Penta-1,3-dien; 2-Chlor-buta-1,3-dien; 2,3-Dimethyl-buta-1,3-dien usw. sowie Copolymere solcher konjugierter Diene mit Monomeren wie Styren, α -Methyl-styren, Acrylonitril, Methacrylonitril, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methyl-methacrylat, Ethyl-methacrylat, Vinylacetat usw. Lösungspolymerisierte Butadien-Styren-Copolymere und Polypentenamere, die durch Ringöffnungspolymerisation von Cyclopentenmaterialien erhalten werden und als Transpolypenten bezeichnet werden, können ebenfalls brauchbar sein. Bevorzugte hochungesättigte Kautschuke sind Naturkautschuk, cis-Polyisopren, Polybutadien, Poly(styren-butadien), Polychloropren und Poly(acrylonitril-butadien). Es können auch Gemische von zwei oder mehr ungesättigten Kautschuken verwendet werden. Meistbevorzugt bei dieser Erfindung sind Gemische der hochungesättigten Kautschuke mit Elastomeren, die weniger ungesättigt sind wie EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), EPR (Ethylen-Propylen-Kautschuk), Butylkautschuk oder halogenierten Butylkautschuken. Diese Elastomere oder Kautschuke, die weniger ungesättigt sind, haben Jodzahlen unter 100, vorzugsweise zwischen 10 und 100, mehr bevorzugt zwischen 10 und 50. Typische EPDM-Polymere haben Jodzahlen zwischen 20 und 40.

Im US-Patent 3,706,819 wird ausführlich die Verwendung von EPDM-Terpolymeren mit anderen hochungesättigten Kautschuken beschrieben, wobei das EPDM ein Ethylen/Propylen-Verhältnis im Bereich von 80/20 bis 20/80 und einen Gehalt an nichtkonjugierten Dienen von 2–20 Gew.-% hat.

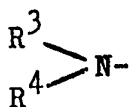
Im US-Patent 4,645,793 (von Hellemes et al.) werden speziell bevorzugte hochmolekulare EPDM-Polymere mit einem Ethylen/Propylen-Gewichtsverhältnis von etwa 50:50 bis etwa 75:25, vorzugsweise von 60:40 bis etwa 75:25 mit mindestens etwa 6, vorzugsweise mindestens etwa 7,5 und meistbevorzugt mindestens etwa 9 bis etwa 15 Gew.-% gebundenem nichtkonjugierten Dien, bezogen auf das Gesamt-EPDM, beschrieben. Geeignete nichtkonjugierte Diene sind geradkettige und cyclische Diene wie Hexa-1,4-dien, Ethylidennorbornen, Norbornadien, Methylenbornen, Dicyclopentadien, 2-Methyl-norbornadien, 5-Vinyl-norborn-2-en usw. Von diesen Dienen wird Ethylidennorbornen speziell bevorzugt. Vorzugsweise hat das EPDM einen Gehalt an nichtkonjugierten Dienen von 7,5–15 Gew.-%. Methoden zur Herstellung solcher EPDM-Polymere sind in der Literatur beschrieben. Der Gehalt von EPDM-Polymer in der Elastomermischung beträgt zwischen 15 und etwa 50 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile Gesamtelastomer.

Zur Erleichterung und Verbesserung der Mischung der Polymere wird das hochmolekulare EPDM-Polymer vor dem Mischen mit den anderen Polymeren als ölgestrecktes Polymer zubereitet. Das EPDM kann nach herkömmlichen Verfahren der Ölstreckung von Polymeren verarbeitet werden, indem Öl zu der Polymerlösung aus den Polymerisationsreaktoren zugesetzt wird und das ölgestreckte Polymer gewonnen wird; das Öl wird gewählt aus aromatischen, naphthenischen oder Paraffinölen in Mengen von etwa 50 bis etwa 150 Gewichtsteilen Öl je 100 Gewichtsteile EPDM-Polymer. Das Öl kann jedoch auch vollständig separat beim Mischen der Polymere dem hochmolekularen EPDM-Polymer zugesetzt werden.

Ein weiteres für die vorliegende Erfindung als brauchbar angesehenes EPDM-Polymer wird im US-Patent 3,915,907 (Hopper) beschrieben, worin ein modifiziertes kautschukartiges Terpolymer vorgestellt wird, welches eine Beimischung eines Kautschuk-Terpolymer aus Ethylen, α -Olefin mit 3–6 Kohlenstoffatomen und einem nichtkonjugierten Dien mit 6–12 Kohlenstoffatomen mit einem N-Chlorsulfenyl-sulfonamid der Formel



enthält, wobei das Molverhältnis des genannten N-Chlorsulfonyl-sulfonamids zu den ungesättigten Stellen in dem genannten Terpolymer im Bereich von etwa 0,06:1 bis 1:1 liegt, wobei R¹ und R² gewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus Alkylresten mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Aralkylresten mit 7–20 Kohlenstoffatomen und Halogenalkylresten mit 6–10 Kohlenstoffatomen, und R³ auch gewählt wird aus Resten der Formel



worin R³ und R⁴ einzeln gewählt werden aus den genannten Alkyl-, Aralkyl- und Halogenalkylresten oder R³ und R⁴ verbunden sind durch Reste der Formel $-(\text{CH}_2)_n-$, worin n eine ganze Zahl von 4 bis 7 ist, oder $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-$.

Mischungen hochungesättigter Kautschuke, die sowohl EPDM- als auch Halogenbutylkautschuke enthalten, werden bei dieser Erfindung ebenfalls als brauchbar angesehen. Solche Gemische sind bekannt, wie unten angegeben, jedoch können die Ergebnisse durch Zusatz der Triazinverbindung I der Erfindung erstaunlich verbessert werden.

Das US-Patent 3,630,974 (Ladosci et al.) beschreibt eine Mischung, die ein Vulkanisat mit guter dynamischer Ozonfestigkeit und Heißbiegefestigkeit liefert, hergestellt durch Mischen von Halogenbutylkautschuk (etwa 25–30 Gew.-%), mit hochungesättigtem Kautschuk und einem Terpolymer aus Ethylen, niederem Alk-1-en und nichtkonjugiertem Dien, also einem EPDM. Das in den Mischungen von Ladosci et al. verwendete EPDM-Polymer enthält 20–80 Gew.-% Ethylen, 75–15 Gew.-% C₂-C₂₀-Alken (normalerweise Propylen) und nicht mehr als 20 Gew.-% Dien, meist bevorzugt 0,1–6 Mol.-%. In der Seitenwandmischung als Ganzes macht das EPDM-Polymer 15–30 Gew.-% aus.

Im US-Patent 3,830,274 (Waser) wird eine Elastomermischung und eine daraus hergestellte Luftreifen-Seitenwand beschrieben, die 20–60 Gew.-% natürliches oder synthetisches cis-1,4-Polyisopren, 20–35 Gew.-% EPDM-Polymer und 20 bis 45 Gew.-% Brombutylkautschuk mit speziellen Eigenschaften enthält. Der EPDM-Bestandteil der Erfindung ist in Vorzugsmengen mit folgender Zusammensetzung beschrieben: Ethylen-Propylen-Verhältnis 50:50 bis 75:25 (bezogen auf Gewicht) und 2–20 Gew.-%-Einheiten nichtkonjugiertes Dien.

Im US-Patent 4,224,196 (Gursky) wird eine Mischung für Luftreifen-Seitenwände beschrieben, die einen Halogenbutylkautschuk, einen hochungesättigten Kautschuk und ein ölgestrecktes EPDM-Polymer enthält. Die EPDM-Polymerkomponente der beschriebenen Mischung wird beschrieben als Polymer mit ultrahohem Molekulargewicht, die vor der Ölstreckung eine Mooney-Viskosität bei 125°C von über 100 hat, einen Ethylengehalt von 50–75% und einen Diengehalt von 3–12%. Für die Ölstreckung des EPDM werden Naphthen- und Paraffinöle in Mengen von 25–150 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile Polymer verwendet.

Die erfindungsgemäßen Reifen, deren Seitenwände mindestens an der Außenseite aus einem oder mehreren Elastomergemischen vom Dientyp und vom Ethylen-Propylentyp hergestellt werden, sind gekennzeichnet durch die Tatsache, daß die Teile der Seitenwand, die aus den genannten Mischungen hergestellt werden, mit Hilfe eines organischen Peroxids und Schwefel und/oder Beschleunigern vom Schwefeldonatorotyp vulkanisiert werden.

Das bevorzugt verwendete Ethylen-Propylen-Elastomer ist ein Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer, das eine kleine Menge eines Diens enthält, welches allgemein gewählt wird aus Ethylidennorbornen, Hexa-1,4-dien oder seltener Methylennorbornen, Dicyclopentadien und Cycloocta-1,5-dien. Es ist besonders überraschend, daß es vorteilhaft ist, ein Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer, dem zur Erleichterung einer Schwefelvulkanisation ein Dien zugesetzt wurde, mit Peroxiden zu covulkanisieren. Die Menge des Elastomers vom Ethylen-Propylen-Typ soll zwischen 15 und 60 Gew.-%, bezogen auf die Elastomer-Gesamtmenge liegen, wobei der Rest gewöhnliche hochungesättigte Elastomere auf Dienbasis sind. Bei Verwendung eines Terpolymers mit einem hohen Gehalt von Makromolekülen mit hohem Molekulargewicht, d. h. einem Terpolymer mit einer Mooney-Plastizität ML (1 + 8') von über ca. 100 bei 100°C für das nicht ölgestreckte Ausgangspolymer kann eine geringere Menge – vorzugsweise 20–40 Gew.-% – eingesetzt werden. Der beste Anteil liegt zwischen etwa 30 und 45 Gew.-% bei einem gewöhnlichen Terpolymer, welches eine relativ große Zahl von Makromolekülen mit relativ niedrigem Molekulargewicht enthält, d. h. mit einer Mooney-Plastizität von etwa 50–100 bei 100°C. Bei Verwendung eines Ethylen-Propylen-Copolymers sollte zur Erzielung der gleichen Wirkung ein höherer Anteil erforderlich sein. Mit gutem Erfolg sollte jedoch ein solches Copolymer im Gemisch mit einem Terpolymer verwendet werden.

Das verwendete Vulkanisationssystem ist bei Gemischen hochungesättigter und weniger ungesättigter Kautschuke entscheidend für gute physikalische Eigenschaften. Es kann jedes herkömmliche Schwefelvulkanisationssystem verwendet werden. Ein bevorzugtes System enthält eine schwefelhaltige Vulkanisationskomponente, gewählt aus Schwefel oder einer Schwefeldonatorverbindung, mindestens einen Schwefelvulkanisationsbeschleuniger und mindestens ein organisches Peroxid als Vulkanisationsmittel.

Die gemeinsam mit Schwefel oder anstelle von Schwefel verwendbaren Schwefeldonatorverbindungen sind in der Gummitechnologie bekannt. Beispiel für solche Schwefeldonatorverbindungen sind 2-(Morpholin-4-ylthio)benzothiazol, Tetramethylthiuramdisulfid, Tetraethylthiuramdisulfid, Dipentamethylthiuramhexasulfid, N,N'-Caprolactamdisulfid usw. Die verwendbaren Schwefelvulkanisationsbeschleuniger umfassen Thioharnstoffe wie 1,3-Dibutylthioharnstoff, 2-Mercaptoimidazolin, Tetramethylthioharnstoff usw.; Guanidinderivate wie 1,3-Diphenylguanidin usw.; Xanthogenate wie Zinkdibutylxanthogenat usw.; Dithiocarbamate wie Zinkdibutylidithiocarbamat, Natrium-diethylidithiocarbamat usw.; Thiuramsulfide wie Dipentamethylthiuramdisulfid, Dipentamethylthiuramhexasulfid, Tetrabutylthiurammonosulfid, Tetramethylthiurammonosulfid, Tetraethylthiuran monosulfid, Tetraethylthiuramdisulfid usw.; Heterocyclen wie Mercaptobenzimidazol, Mercaptobenzothiazol, Bis(benzothiazol-2-yl)disulfid, Zink2-mercapto-benzothiazol usw. und Sulfenamide wie N-Oxydiethylen-benzothiazol-2-sulfenamid, N-tert-Butyl-benzothiazolsulfenamid, N-Cyclohexyl-benzothiazol-2-sulfenamid, N,N-Diisopropyl-benzothiazol-2-sulfenamid usw. Außerdem können in dem Vulkanisationsmittel Gemische von zwei oder mehr Schwefelvulkanisationsbeschleunigern verwendet werden. Die bevorzugten Beschleuniger sind Thiazole und Sulfonamide, wobei Sulfonamide besonders bevorzugt sind.

Die für diese Erfindung verwendbaren Peroxide haben eine Aktivierungstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur der verwendeten Kautschuke. Beispiele solcher Peroxide sind Benzoylperoxid, Dibenzoylperoxid, 1,3-Bis-(tert-butylperoxyisopropyl)-benzen, Diacetylperoxid, 4,4-Bis(tert-butylperoxy)-valeriansäure-butylester, p-Chlor-benzoylperoxid, Cumenhydroperoxid, tert-Butyl-cumyl-peroxid, Perbenzoesäure-tert-butylester, Di-tert-butyl-peroxid, Dicumyl-peroxid, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert-butyl-peroxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert-butylperoxy)hex-3-in, 4-Methyl-2,2-bis(tert-butylperoxy)pentan usw. Es können auch Gemische von zwei oder mehr Peroxiden verwendet werden. Die bevorzugten Peroxide sind Dicumylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert-butylperoxy)hexan.

Auf dem Markt sind verschiedene konfektionierte Produkte mit Handelsmarken erhältlich, erwähnt seien:

Dicup 40, enthält 40% Dicumylperoxid;

Perkadox Y 12, enthält 40% Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen;

Peroximon F 40, enthält 40% Bis(tert-butylperoxy)diisopropylbenzen;

Trigonox, enthält 40% 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan;

Varox, enthält 50% 2,5-Dimethyl-2,4-bis(tert-butylperoxy)hexan; und

Luperko, enthält 45% 2,5-Bis(tert-butylperoxy)hex-3-in.

Typisch sind etwa 0,5–200, vorzugsweise etwa 5–150 und meist bevorzugt etwa 6–14 Mol Schwefel je Mol Peroxid in dem genannten Vulkanisationsmittel vorhanden.

Der Schwefelvulkanisationsbeschleuniger ist allgemein in Mengen von etwa 0,1–5 Teilen je 100 Teile Kautschuk, vorzugsweise von etwa 0,3–3,0 Teilen je 100 Teile Kautschuk vorhanden. Meistbevorzugt werden etwa 0,3–1,0 Teile Beschleuniger je 100 Teile Kautschuk verwendet.

Allgemein werden etwa 0,2–5, vorzugsweise etwa 0,5–3 und meistbevorzugt etwa 0,5–1,5 Teile Schwefel je 100 Gewichtsteile Kautschuk verwendet. Aus dem oben angegebenen Verhältnis von Schwefel zu Peroxid läßt sich leicht die zu verwendende Menge des jeweiligen Peroxids berechnen. Allgemein beträgt die verwendete Peroxidmenge etwa 0,3–10 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile Elastomer, vorzugsweise etwa 0,3–5 Gewichtsteile. Diese Mengen sind auf 100% aktives Produkt berechnet und müssen für Produkte mit geringerem Wirkstoffanteil entsprechend umgerechnet werden.

Der Schwefel wird vorzugsweise in sehr kleinen Mengen verwendet. Allgemein sind etwa 0,5–3,0 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile Elastomer geeignet, wobei für Reifen 1,0–3,0 Gewichtsteile bevorzugt werden, welche Menge ohne Peroxid und Beschleuniger nicht zur Vulkanisation ausreicht.

Das Gemisch enthält außer den Elastomeren und dem Vulkanisationssystem auch die herkömmlichen Bestandteile wie Antioxydantien, Streck- oder Weichmacheröle, Füllstoffe (Aktivruß, Kieselerde, Titanium- und Zinkoxid), Aktivatoren, Verzögerer, in Mengen, die für Seitenwand-Kautschuke üblich sind, entsprechend den gewünschten Eigenschaften. So enthalten die Gemische etwa 30–65 Gewichtsteile Aktivruß je 100 Gewichtsteile Gesamtelastomer. Die Vulkanisation von Seitenwandmischungen auf Basis von Elastomeren des Ethylen-Propylen-Typs und Dien-Elastomeren zusammen mit den Triazinverbindungen der Struktur I mit Peroxiden führt überraschend zu einer Reihe von Vorteilen gegenüber Schwefel-Vulkanisationsgemischen, nämlich:

1. Verbesserung der Ozonfestigkeit bei gleichem Anteil Ethylen-Propylen-Elastomer. Dieser Vorteil ist um so größer, je mehr Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer verwendet wird und je höher dessen durchschnittliches Molekulargewicht ist.
2. Verbesserung der Haftung an herkömmliche Kautschukmischungen nach der Vulkanisation. Der Seitenwandgummi haftet besser an der Karkasse und man kann daher ohne Risiko der inneren Spaltung in der Seitenwand mehr Elastomer vom Ethylen-Propylen-Typ verwenden und erreicht damit einen besseren Ozonschutz.
3. Verbesserung der Ermüdungsfestigkeit, speziell der Biegefestigkeit.

Die vorgenannte peroxid-schwefel-vulkanisierte Mischung von Dien und EPDM ist die meistbevorzugte Form von Polymermischung und Vulkanisationssystem. Es muß jedoch festgestellt werden, daß das Triazin der Struktur I bei herkömmlichen Schwefelvulkanisationssystemen, wie sie bei Reifen mit Karkassen aus Dienelelastomerkautschuk üblich sind, brauchbar ist. Der allgemeine Begriff „Karkasse“ bezeichnet hier alle Teile des Körpers von Diagonal- oder Radialreifen. In dieser Bedeutung besteht die Karkasse aus sehr vielen verschiedenen Elastomerschichten. Einige der Elastomerschichten enthalten Gewebe, Cord oder andere Verstärker, die in der Schicht integriert sind. Einige der vielen Teile einer Reifenkarkasse werden nur in Form von Beispielen genannt. Der Kronen- oder Protektorbereich des Reifens liegt über einem Protektorverstärkungsbereich, in den die Primärgürtel eingebettet sind, die der Struktur Stabilität verleihen. Unter den Gürteln sind die gewebeverstärkten inneren Schichten, die radial oder diagonal orientiert sein können und den Grundkörper des Reifens bilden. Innerhalb der Karkassenverstärkung befindet sich die Gummlinienlage. Die Seitenwand, die jetzt beschrieben werden soll, kann aus vielen Schichten bestehen, enthält jedoch typisch vier Lagen, die sich vom Projektor bis zur Reifenschulter erstrecken und schließlich in der Wulst enden. Eine radiale innere erste Schicht erstreckt sich normalerweise in unterschiedlicher Dicke vom Kronen- oder Protektorbereich bis herunter nahe zum Wulstverstärkungsbereich. Nach außen zu von dieser innersten Schicht befinden sich Schichten, die einen weißen Seitenwandanteil mit schwarzen Außenschichten an jeder Seite der Weißwandmischung enthalten können. Bei diesen äußersten Seitenwandschichten hat sich die erfindungsgemäße Elastomermischung mit Triazinen der Struktur I als äußerst nützlich erwiesen. Die äußersten Seitenwandschichten werden dauernd den Belastungen der Umwelt ausgesetzt und erleiden Millionen von Biegungen im Leben eines Reifens. Bei diesen äußersten Seitenwandschichten ist die Aufrechterhaltung guter physikalischer Eigenschaften sowie eines ästhetisch korrekten Aussehens äußerst wünschenswert. Wenn ein Reifenaufbau mit schwarzer Seitenwand verwendet wird, sind diese äußeren Schichten ganz schwarz, rußverstärkt, und es ist höchst wünschenswert, daß diese Schichten während der gesamten Lebensdauer des Reifens eine tiefschwarze glänzende Oberfläche beibehalten. Bei einem Reifenaufbau mit weißer Seitenwand ist es natürlich erwünscht, daß der weiße Teil der Seitenwand weiß bleibt und beim Altern nicht gelb oder braun wird. Bekanntlich erleiden die weißen Seitenwände eines Reifens, und sogar die schwarzen Seitenwände beim Altern und beim Kontakt mit den Umweltbedingungen der Außenluft ein ästhetisch unerwünschtes Nachdunkeln, wenn normale Mengen, d. h. 2–8 Teile herkömmliches p-Phenylendiamin-Antiozonant je 100 Teile Kautschuk-Kohlenwasserstoff verwendet werden. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Triazinverbindungen erwies sich, daß die Entwicklung dieser unerwünschten Verfärbung sowohl bei weißen als auch bei schwarzen Elastomermischungen für Seitenwände minimiert wird. Die meistbevorzugte Mischung enthält eine Grundmischung

von ungesättigten Elastomeren auf Dienbasis sowie ein EPDM-Elastomer. Eine solche Kombination widersteht dem Ozon der Atmosphäre für eine lange Lebensdauer des Karkassenbereichs des Reifens. Das ist besonders wichtig für Fernlastwagenreifen, bei denen die Karkasse während ihrer Lebensdauer fünf- bis sechsmal erneuert werden kann und eine störungsfreie Lebensdauer des Reifens bis zu 1 000 000 Meilen gefordert werden kann.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen können in Kombination mit anderen Antiozonantien und, weniger bevorzugt, mit mikrokristallinen Wachsen, wie sie üblicherweise zum Schutz gegen statischen Ozonangriff verwendet werden, eingesetzt werden. Die anderen Antiozonantien, die verwendet werden können, umfassen alle Materialien der allgemein anerkannten Klasse der p-Phenylendiamine: N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenylen-diamin; N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylen-diamin; N-Phenyl-N'-(1-methyl-heptyl)-p-phenylen-diamin; N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylen-diamin; gemischte Diaryl-p-phenylen-diamine; N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin; N,N'-Di(naphth-2-yl)-p-phenylen-diamin; N,N'-Bis-(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylen-diamin; N,N'-Bis-(1-methyl-heptyl)-p-phenylen-diamin; N-Phenyl-N'-tosyl-p-phenylen-diamin; N-Phenyl-N'-alkyl-p-phenylen-diamine; 6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-chinolin und Nickel-dibutyldithiocarbamat.

Ein meistbevorzugtes Antiozonant zur Verwendung in Kombination mit den neuen Triazinverbindungen der Erfindung ist N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenylen-diamin.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen können einem ungesättigten Polymer im Verhältnis von etwa 0,1 bis 10 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile Kautschuk-Kohlenwasserstoff (im folgenden PHR) zugesetzt werden. Für diese Zwecke wird als Polymer ein natürlicher oder synthetischer Kautschuk angenommen. Ein mehr bevorzugtes Zugabeverhältnis ist etwa 1-8 Teile PHR. Das meistbevorzugte Verhältnis ist etwa 2-6 Teile PHR. Werden die erfindungsgemäßen Triazinverbindungen in Kombination mit anderen Antiozonantien wie solchen aus der Klasse der p-Phenylendiamine verwendet, können sie in einem Gemisch zugegeben werden, dessen Gesamtmenge in demselben Bereich liegt, wie oben angegeben, obwohl wohl höhere Gesamtmengen als die oben angegebenen bevorzugten Bereiche bei Anwendung dieser Gemische ideal sein können. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mit den anderen Antiozonantien im Verhältnis zwischen 1:3 und 3:1 gemischt werden. Mehr bevorzugt ist ein Verhältnis von 2:3 bis 3:2. Diese Verhältnisse bedeuten, daß das Prozentverhältnis zwischen 40:60 und 60:40 liegt, wobei die erste Zahl immer den Anteil der erfindungsgemäßen Triazinverbindung angibt. Das meistbevorzugte Verhältnis ist etwa 50:50. Es sei erwähnt, daß bei einigen Anwendungszwecken und mit einigen anderen Antiozonantien die PHR-Bereiche der oben angegebenen Antiozonantien variiert werden können, um den optimalen Schutz zu erreichen. Es müssen praktische Versuche durchgeführt werden, um das Verhältnis und den Gesamtzusatz des Gemisches zu optimieren, wenn die erfindungsgemäße Triazinverbindung mit anderen herkömmlichen Antioxydantien und Antiozonantien gemischt wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend an einigen Beispielen näher erläutert.

Die erfindungsgemäßen neuen Triazinverbindungen können auf einem geeigneten Syntheseweg dargestellt werden. Die folgenden Herstellungsbeispiele sollen ein gemeinhin bevorzugtes Verfahren zur Herstellung einiger erfindungsgemäßer Triazinverbindungen illustrieren.

Herstellung von Triazinverbindungen

Beispiel 1: 2,4,6-Tris-(4-(1,4-dimethyl-pentylamino)anilino)-1,3,5-triazin

In einen 3-Liter-Vierhals-Rundkolben mit Thermometer, mechanischem Rührer, Kühler und Tropftrichter werden 1500 ml Isopropylalkohol gegeben. Der Isopropylalkohol wird auf -10°C gekühlt und 184,4 g (1 Mol) Cyanurchlorid zugegeben. Zu dieser gerührten Suspension werden innerhalb 1 h tropfenweise 680 g (3,3 Mol) 4-(1,4-Dimethyl-pentylamino)anilin zugegeben, wobei die Temperatur zwischen -10°C und -5°C gehalten wird. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch auf 30°C erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird das Reaktionsgemisch 1 h bei etwa 80°C unter Rückfluß gekocht. Zur Beobachtung des Verschwindens des Ausgangsamins und der Umwandlung der intermediären mono- und bis-substituierten Verbindungen in das tris-substituierte Endprodukt wird die Reaktion mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie verfolgt. Nach Abkühlen auf 60°C werden innerhalb einer Stunde tropfenweise 240 g (3 Mol) 50%ige Natriumhydroxidlösung zugegeben. Das gebildete Natriumchlorid wird bei 40°C abfiltriert. Das Filtrat wird auf 10°C gekühlt und das Lösungsmittel abdekantiert. Die untere ölige Schicht wird mit Wasser bei 60°C extrahiert und anschließend aus frischem Isopropylalkohol umkristallisiert. Die Titelverbindung wird aus Hexan umkristallisiert, F. $128-132^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 78,1%. Analyse der relativen Flächengröße der HPLC ergibt 95,8% Reinheit.

Beispiel 2: 2,4,6-Tris-(4-Isopropylamino-anilino)-1,3,5-triazin

In einen 2-Liter-Vierhals-Rundkolben mit Thermometer, mechanischem Rührer, Kühler und Tropftrichter werden 650 ml Isopropylalkohol gegeben. Der Isopropylalkohol wird auf -5°C gekühlt und 36,8 g (0,2 Mol) Cyanurchlorid zugegeben. Zu dieser gerührten Suspension wird innerhalb 1 h tropfenweise eine Lösung von 90 g (0,6 Mol) 4-Isopropylamino-anilin in 100 ml Isopropylalkohol zugegeben, wobei die Temperatur zwischen -5 und 0°C gehalten wird. Dann wird das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ h auf 30°C erwärmt und anschließend 2 h unter Rückfluß gekocht. Zur Beobachtung des Verschwindens des Ausgangsamins und der Umwandlung der mono- und bis-substituierten Zwischenprodukte in das tris-substituierte Endprodukt wird die Reaktion mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie verfolgt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und über Nacht stehengelassen. Das Aminhydrochlorid wird durch Zugabe von 96 g (0,6 Mol) 25%iger Natriumhydroxidlösung innerhalb $\frac{1}{2}$ h und anschließendes halbstündiges Kochen unter Rückfluß neutralisiert. Die Titelverbindung fällt beim Kühlen aus und wird abfiltriert, mit Isopropylalkohol und heißem Wasser (60°C) gewaschen, F. $196-198^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 75,2%. Das Infrarotspektrum stimmt mit der Struktur überein. Durch Flächenvergleich der HPLC wurde eine Reinheit des Produkts von 95,3% festgestellt.

Beispiel 3: 2,4,6-Tris-(4-cyclohexylamino-anilino)-1,3,5-triazin

Das Verfahren von Beispiel 2 wird im 0,1 molaren Maßstab mit 4-Cyclohexylamino-anilin wiederholt, wobei die Titelverbindung erhalten wird, F. 215–217°C, Ausbeute 89,9%. Das Infrarotspektrum stimmt mit der Struktur überein. Durch Flächenvergleich der HPLC wird eine Reinheit des Produkts von 90,1% festgestellt.

Beispiel 4: 2,4,6-Tris-(4-sec-butylamino-anilino)-1,3,5-triazin

Das Verfahren von Beispiel 2 wird mit 4-sec-Butylamino-anilin wiederholt, wobei die Titelverbindung erhalten wird, F. 167 bis 169°C, Ausbeute 90,8%. Das Infrarotspektrum stimmt mit der Struktur überein. Durch Flächenvergleich der HPLC wird eine 94,6%ige Reinheit festgestellt.

Beispiel 5: 2,4,6-Tris-[4-(1,3-dimethyl-butylamino)anilino]-1,3,5-triazin

In einen 3-Liter-Vierhals-Rundkolben mit Thermometer, mechanischem Rührer, Kühler und Pulvertrichter wird eine Lösung von 316,8g (1,65 Mol) 4-(1,3-Dimethyl-butylamino)anilin in 1500 ml Isopropylalkohol gegeben. Die Temperatur der Lösung wird auf 30°C eingestellt und innerhalb von 1/2 h 92,2 g (0,5 Mol) Cyanurchlorid zugegeben, wobei die Temperatur zwischen 30 und 40°C gehalten wird. Dann wird das Reaktionsgemisch 1,5 h unter Rückfluß gekocht. Das Verschwinden des Ausgangsamins und die Umwandlung der mono- und bis-substituierten Zwischenprodukte in das tris-substituierte Endprodukt wird durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie verfolgt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 60°C werden 120 g (1,5 Mol) 50%ige Natriumhydroxidlösung innerhalb 1 h tropfenweise zugegeben. Das gebildete Natriumchlorid wird bei 40°C abfiltriert. Das Filtrat wird in den Reaktionskolben zurückgegeben und tropfenweise 250 ml Wasser zugegeben. Die Titelverbindung fällt aus und wird abfiltriert, F. 124–127°C, Ausbeute 82,6%. Das Infrarotspektrum stimmt mit der Struktur überein. Durch Flächenvergleich der HPLC wird eine Reinheit des Produkts von 95,3% festgestellt.

Beispiel 6: 2,4,6-Tris-[4-(1-methyl-heptylamino)anilino]-1,3,5-triazin

Das Verfahren von Beispiel 5 wird im 0,225 molaren Maßstab mit 4-(1-Methyl-heptylamino)anilin wiederholt, wobei die Titelverbindung erhalten wird. Nach Umkristallisation mit einem Toluol-Hexan-Gemisch mit 28% Toluol beträgt der Schmelzpunkt des Produktes 87–90°C. Das Infrarotspektrum stimmt mit der Struktur überein, und der Flächenvergleich der HPLC ergibt eine Reinheit des Produkts von 90,7%.

Beispiel 7: 2,4,6-Tris-[4-(2,4-di-tert-butyl-cyclohexylamino)anilino]-1,3,5-triazin

Das Verfahren von Beispiel 5 wird im 0,2 molaren Maßstab mit 4-Amino-N-(2,4-di-tert-butyl-cyclohexyl)anilin wiederholt, wobei die Titelverbindung erhalten wird, F. 147–152, Ausbeute 85,7%. Das Infrarotspektrum stimmt mit der Struktur überein.

Beispiel 8: 2,4,6-Tris-[4-(2-sec-butyl-cyclohexylamino)anilino]-1,3,5-triazin

Das Verfahren von Beispiel 5 wird im 0,25 molaren Maßstab mit 4-(2-sec-Butyl-cyclohexylamino)anilin wiederholt, wobei die Titelverbindung erhalten wird. Das Produkt kristallisiert nicht und wird als Bodenrückstand isoliert, F. 122–130°C, Ausbeute 95,8%. Das Infrarotspektrum stimmt mit der Struktur überein, und der Flächenvergleich der HPLC ergibt eine Reinheit von 86,6%.

Beispiele 9–24: Brauchbarkeit als Antiozonant

Die N-Alkyl-aryldiamino-triazinverbindungen der Erfindung wirken als ausgezeichnete Antiozonantien in Kautschukpolymeren ohne bisher bekannte Tendenz zur Wanderung mit Fleckenbildung. Die folgenden Beispiele zeigen ihre Brauchbarkeit unter einer Reihe von Ozon- und Farbstabilitätstestbedingungen. Bei allen Tests werden die Triazine in vulkanisierter Kautschukmischungen eingesetzt, wie sie in der Industrie typisch sind. Die folgende Testzusammensetzung ist eine typische Kautschukmischung.

Testansatz

	Gewichtsteile
Naturkautschuk (SMR5CV)	50,0
Polybutadien (cis 1,4 BR)	50,0
Aktivruß (N-326)	50,0
Zinkoxid	3,0
Mikrokristallines Wachs	1,5
Stearinsäure	1,0
Aromatisches Öl	5,0
Benzothiazolsulfenamid	1,0
Schwefel	2,0
Antiozonant	Variabel

Tabelle der Antiozonantien

Vergleichsprodukt A N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenyldiamin (handelsüblich als Flexzone™ 7 F von Uniroyal Chemical Company)

Vergleichsprodukt B Gemischtes Diaryl-p-phenyldiamin (handelsüblich als Novazone™ AS von Uniroyal Chemical Company)

Beispiel 1 2,4,6-Tris-[4-(1,4-dimethyl-pentylamino)anilino]-1,3,5-triazin

Der obengenannte Testansatz wird für alle Testproben benutzt, wenn nicht anders angegeben. Der Ansatz ist näherungsweise eine typische Mischung für Reifenseitenwände. Art und Menge des Antiozonants sind die zu bewertenden Variablen in den nachfolgenden Beispielen.

Aus dem Testansatz werden unvulkanisierte Testsheets hergestellt, indem Naturkautschuk und Polybutadien vorgemischt werden. Nach der Mischung werden alle anderen Bestandteile außer Schwefel und Benzothiazolsulfenamid zugegeben und bilden eine unproduktive Masse, und in einem nachfolgenden Mischvorgang werden die vorgenannten Bestandteile zugegeben. Die Testplatten für die nachfolgende Testung werden in einer Etagenpresse zwischen geheizten Platten vulkanisiert, bis eine vollständige Vulkanisierung erreicht ist. Für die Testung wurde normalerweise eine Vulkanisationsdauer von 15 min bei 160°C angewendet. Die genaue Probenabmessung der Testproben beim Ozontest variiert entsprechend der Beschreibung der angewendeten ASTM-Methode. Es wird auf die ASTM-Testmethoden verwiesen, welche hier als Hinweis zitiert sind, um die notwendige Beschreibung bezüglich Probenherstellung, Testmethoden und Testergebnisse zu verkürzen.

Ergebnisse der Ozontests

Die Ozontestung erfolgte nach der Standard-Testmethode von ASTM D1149-81 unter dem Titel „Gummiverschlechterung – Oberflächenzonenbruch in einer Kammer (flache Probe)“. Diese Methode umfaßt die Einschätzung des Widerstandes von vulkanisiertem Gummi gegen Bruch bei Kontakt mit einer ozonhaltigen Atmosphäre. Die Proben werden unter einer Oberflächenzugspannung gehalten, und der Ozongehalt in der Testkammer wird auf einem Stand von 50 Teilen je 100 Millionen in einer Testkammer bei 100°F (38°C) gehalten. Eine herkömmliche Bezeichnung für diesen Test ist die „Biegeschleifentestmethode“, da die Probe unter Spannung gesetzt wird, indem sie in eine schleifenförmige Vorrichtung eingespannt wird, wodurch unterschiedliche Grade von Spannung und Dehnung entstehen. Diese Biegeschleifenvorrichtung ist eine extrem harte Testvorrichtung, bei der die Zerstörung in relativ wenigen Stunden erwartet werden kann in Anbetracht der hohen Temperatur und der hohen Ozonkonzentration, in der sich die Proben befinden.

Tabelle I
Statischer Ozontest
(Ergebnisse in Stunden)

Beispiel Nr.	9	10	11
Antiozonant, 4 PHR	ohne	Vergleichs- produkt A	Beispiel 1
Ozonbox, statischer Test			
Ungealtert			
Kein Bruch	–	–	1 128
Bruch	6	600	–
6 Monate gealtert			
Kein Bruch	–	–	1 030
Bruch	8	24	–
12 Monate gealtert			
Kein Bruch	–	–	1 040
Bruch	17	40	–

Die vorbereiteten Proben wurden unbeanspruchte bei Raumtemperatur 6 Monate bzw. 12 Monate gealtert und getestet. Dementsprechend gibt es drei Sätze von Testdaten: ungealtert, 6 Monate und 12 Monate gealtert. Die Spalte für Beispiel 9 mit der Überschrift „ohne“ bezeichnet eine Mischung, die kein Antiozonant enthält. Diese ungeschützte Probe brach zwischen 6 und 17 h Ozoneinwirkung, je nach dem Alterungsgrad vor der Ozoneinwirkung. Beispiel 10 mit Vergleichsprodukt A ist das Ergebnis des Zusatzes von herkömmlichem p-Phenylendiamin (Flexzone 7 F) in einer Menge von 4 PHR. Das Produkt brach zwischen 600 und sogar 24 h. Im Beispiel 11 überstand die Gummimischung, die durch das erfindungsgemäße substituierte Triazin von Beispiel 1 geschützt war, zwischen 1 040 und 1 128 h je nach Alterungsgrad. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß der Ozonschutz durch die erfindungsgemäßen Verbindungen im Verhältnis zu den in der Gummibranche bekannten herkömmlichen Antiozonantien hervorragend ist.

Tabelle II enthält die Daten für statische Ozontestung, die ähnlich den in Tabelle I angegebenen Tests durchgeführt wurde. Hantelprüfkörper von 3 × 50 mm wurden auf speziellen Gestellen um 20% gestreckt, und der Grad der Zerstörung wird periodisch aufgezeichnet. Bei dieser Methode werden die Proben einer Ozonatmosphäre von 50 Teilen je 100 Millionen bei 100°F und einer Streckung von 20% ausgesetzt. Diese zusätzliche Dehnung ist ein zusätzliches Merkmal der Probenherstellung im Vergleich zu dem in Tabelle I wiedergegebenen Test. Alle anderen Details bezüglich der Testmethode sind ähnlich denen, die für die Tests der Tabelle I angegeben sind.

Tabelle II
Ozoneinwirkung bei 20 % Dehnung
(Ergebnisse in Stunden)

Beispiel Nr.	12	13	14
Antiozonant, 4 PHR	ohne	Vergleichs- produkt A	Beispiel 1
Ungealtert			
Kein Bruch	—	600*	1 128
Bruch	552	—	—
6 Monate gealtert			
Kein Bruch	—	—	1 030
Bruch	8	24	—
12 Monate gealtert			
Kein Bruch	—	—	1 040
Bruch	12	56	—

* Sehr geringe Rißbildung sichtbar.

Die ungeschützten Leerproben von Beispiel 12 überlebten je nach der Alterungsdauer der Probe 8 bis 552 h. Die Mischung mit dem Vergleichsprodukt A zeigte im ungealterten Zustand nach 600 h sehr geringe Rißbildung. Die 6 bzw. 12 Monate gealterten Beispiele 13 zeigten Bruch der Probe nach 56 bis 24 h. Die unter Beispiel 14 angegebenen Mischungen gemäß der vorliegenden Erfindung zeigten wiederum entscheidende Verbesserungen gegenüber dem bekannten Antiozonant und gewährten unter diesen Testbedingungen Schutz von über 1 000 h. Das zeigt erneut die Überlegenheit der erfindungsgemäßen-N-Alkyl-arylendiamino-triazine gegenüber den herkömmlich verwendeten Antiozonantien der p-Phenylendiamin-Klasse. Gummiartikel müssen gegen Ozon geschützt werden, wenn sie diesem durch Witterungseinflüsse im Freien ausgesetzt sind. Eine der schwierigsten Anwendungen besteht bei Reifen, wenn das Fahrzeug für unbestimmte Zeit im Freien in einer ozonhaltigen Atmosphäre verbleibt. Die tatsächlichen Einsatzbedingungen, unter denen Reifen in Betrieb sind, werden weder durch statische Ozontests, wie sie in Tabelle I und II beschrieben sind, noch durch dynamische Testverfahren wie den DeMattia-Biegetest nachgeahmt. Zur Simulation einer typischen Reifenoberflächen-Beanspruchung wird die folgende Testmethode verwendet. In der Testvorrichtung werden die Proben im Freien in südwärts gelegenen flachen Aufspannvorrichtungen befestigt und den vollen Freiluft-Umweltbedingungen von Naugatuck, Connecticut ausgesetzt. Die Proben werden 8 h ununterbrochen in einem Winkel von etwa 78° gebogen. Nach dieser Biegeperiode wird die Probe entspannt und verbleibt in diesem entspannten statischen Zustand 16 h. Dieses Verfahren wird täglich wiederholt, bis die Verschlechterung an Hand des Aussehens und dem Auftreten und Zunehmen von Rissen an der Probenoberfläche beobachtet und aufgezeichnet wird. Dieser abwechselnde Biege- und Entspannungstest sollte gut mit den tatsächlichen Bedingungen übereinstimmen, unter denen ein Reifen beansprucht wird. Das heißt, der Reifen wird einige Stunden gefahren, währenddem er ähnlichen Spannungen unterliegt wie in dem Biegeteil des Tests. Dann befindet sich der Reifen für einen langen Zeitraum in einem statischen Zustand, was in dem 16stündigen statischen Teil des Testzyklus wiedergegeben wird. Die Testergebnisse sind in Kilozyklen angegeben. Im Biegeteil des Tests werden die Proben um einen Winkel von 78° mit einer Frequenz von etwa 8,5 Kilozyklen/h gebogen.

Tabelle III
Dynamischer Ozontest
(Ergebnisse in Kilozyklen)

Beispiel Nr.	15	16	17
Antiozonant, 4 PHR	ohne	Vergleichs- produkt A	Beispiel 1
8 h Biegung/16 h statisch			
Ergebnisse in Kilozyklen			
Ungealtert			
Kein Bruch	—	—	—
Bruch	1 694	8 264	8 584
6 Monate gealtert¹			
Kein Bruch	—	13 896*	16 588*
Bruch	2 969	—	—
12 Monate gealtert¹			
Kein Bruch	—	7 655*	7 655*
Bruch	1 165	—	—

¹ Testbeginn

* Sehr, sehr geringe Risse sichtbar.

Anmerkung: Bei 15, 16, 17 kein mikrokristallines Wachs verwendet.

Bei diesem dynamischen Biegetest werden rechteckige Proben von 12 mm × 76 mm mit einer runden Nut von 3 mm Radius quer über die Mitte der Probe verwendet.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß Beispiel 15, das kein Antiozonant enthielt, unter diesem Test weniger als 3000 Kilozyklen überlebte. Beispiele 16 und 17, die durch das bekannte p-Phenylendiamin bzw. ein Triazin gemäß der vorliegenden Erfindung geschützt sind, zeigten sehr deutliche Verbesserungen in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Alterung durch Freiluftinflüsse. Die erfindungsgemäße Triazinverbindung schützte die Probe von Beispiel 17 mit ziemlich genau dem gleichen Ergebnis wie das p-Phenylendiamin von Vergleichsprodukt A, das allgemein als eines der besten Antiozonantien für dynamische Anwendungen gilt.

Antiozonantmischungen – Beispiele 18–21

Die erfindungsgemäßen Triazinverbindungen zeigen im Vergleich zu N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenylendiamin (Vergleichsprodukt A, Flexzone 7F) allgemein viel besseren Schutz unter statischen Bedingungen und etwas geringeren Schutz unter schweren dynamischen Bedingungen, wie durch verschiedene Labortestmethoden bewiesen wird. Es wurde jedoch völlig unerwartet und überraschend gefunden, daß die dynamischen Schutzeigenschaften durch Mischen der Triazinverbindungen mit herkömmlichen p-Phenylendiaminen stark verbessert werden können. Dieses wird erreicht, ohne daß der Ozonschutz unter statischen Bedingungen sich verschlechtert. Die nachfolgenden Beispiele 18–21 demonstrieren diesen synergistischen Effekt. In den Beispielen 18 und 19 wurde das Antiozonant von Beispiel 1 mit zwei herkömmlichen Antiozonantien gemischt, um den kumulativen Effekt sowohl unter statischen als auch dynamischen Ozontestbedingungen zu bewerten. Die Ergebnisse wurden mit den umgemischten Vergleichsbeispielen 20 und 21 verglichen. Die verwendete Kautschukmischung war die gleiche wie der bisher bei allen Tests benutzte Testansatz, mit der Ausnahme, daß das mikrokristalline Wachs weggelassen wurde, um zu sichern, daß die Antiozonantwirkung des Wachses nicht die Ergebnisse beeinflußt. Der dynamische Freiluft-Ozontest wurde ähnlich durchgeführt wie der 8-Stunden-Biege-16-Stunden statische Test bei Beispiel 12–14 von Tabelle III, mit der Abweichung, daß die Biegung mit 8,5 Kilozyklen/h kontinuierlich durchgeführt wird. Es gibt keine Entspannungsperiode. Der Test läuft noch, und bisher hat noch keine Probe den endgültigen Bruch erreicht. Der statische Ozonbox-Test wurde wie bei Beispiel 9–11 durchgeführt.

Tabelle IV
Testung von Antiozonantgemischen

Beispiel Nr.	18	19	20	21
Antiozonant, PHR				
Beispiel 1	2,5	3,0	–	4,0
Vergleichsprodukt A	–	1,0	4,0	–
Vergleichsprodukt B	1,5	–	–	–
Statischer Ozonbox-Test (in Stunden)				
Kein Bruch	1 016	1 016	–	1 016
VVS*	–	–	–	–
Bruch	–	–	216	–
Dynamischer Freilufttest				
Ununterbrochene Biegung (in Kilozyklen)				
Kein Bruch	14 583**	14 583**	14 583**	–
VVS*	–	–	–	4 231
Bruch	–	–	–	–

* VVS: erstes Auftreten sehr, sehr geringer Risse

** Test läuft noch, letzte Ablesung

Die Ergebnisse von Tabelle IV zeigen für den statischen Ozonbox-Test, daß Vergleichsprodukt A (Flexzone 7F) nach 216 h bricht (Beispiel 20), während die in Beispiel 18, 19 und 21 allein oder in Kombination mit den Vergleichsprodukten A oder B verwendete Verbindung von Beispiel 1 ausgezeichneten Schutz gewährt, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß nach 1016 h keine Risse sichtbar waren.

Die Ergebnisse des dynamischen Freilufttests von Beispiel 18–20 zeigen, daß die Mischungen von Beispiel 1 mit Vergleichsprodukt A und B unter dynamischen Bedingungen ausgezeichneten Schutz gewähren. Die Mischungen der Beispiele 18 und 19 verbesserten unerwartet die dynamische Ozonfestigkeit gegenüber Beispiel 21, bei dem die Verbindung von Beispiel 1 allein verwendet wurde.

Verfärbungsdaten – Beispiel 22–24

Aus dem bereits beschriebenen Testansatz ohne Wachs wurden Proben hergestellt. Der Testansatz wurde zusammengestellt, gemischt und zu flachen Testplättchen zur nachfolgenden Analyse auf Entfärbungs- und Verfärbungsdaten vulkanisiert. Die spezifische Testung wurde nach ASTM-D-925-83, Methode C durchgeführt. Methode C beurteilt den Grad der Verfärbungstendenz eines Materials durch Bestimmung der Menge der Entfärbung, die aus dem Substratmaterial durch einen weißen Lacküberzug auf der Testprobe erfolgt. Für alle Testproben der Erfindung wurde der oben beschriebene Testansatz verwendet. Nachdem die Testprobe gemischt und vulkanisiert war, wurde sie mit einem Überzug von weißem Lack nach dem Verfahren von ASTM-D-925 versehen. Dann wurde sie in einer Testkammer eine festgelegte Zeit einer Tageslichtlampe ausgesetzt. Zur objektiven Bestimmung der Farbveränderung der weißen Lackschicht während der vierstündigen Bestrahlung mit der Tageslichtlampe wurde ein Hunter Lab™ Kolonimeter verwendet. Im ASTM D2244-79 „Farbdifferenzen opaker Materialien“ ist eine Anzahl von Merkmalen durch die Standard-Differenzbuchstaben a, b und L angegeben. Da die Verfärbungsdaten normaler Antiozonantien sehr extrem sind, ist unten die Farbskala L angegeben. Die Farbskala L ist eine Skala

von 0–100, wobei der Wert 0 völlig schwarz und der Wert 100 reinweiß bedeutet. Je höher der L-Wert ist, desto weißer ist also die Probe. Der Testansatz von Beispiel 22 wurde leer, d. h. ohne Antiozonant hergestellt. Beispiel 24 enthält das erfindungsgemäße Antiozonant von Beispiel 1, 2,4,6-Tris-[4-(1,4-dimethyl-pentylamino)anilino]-1,3,5-triazin. Beispiel 23 enthält das Vergleichsmaterial A, N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenylendiamin (Flexzone 7 F, erhältlich von Uniroyal Chemical Company, Inc.). Die Testergebnisse der drei Proben sind unten in Tabelle V angegeben, die den Hunter-L-Wert nach 4 h Belichtung enthält.

Tabelle V
Hunter „L“ Farbergebnisse

Beispiel Nr.	22	23	24
Antiozonant	Ohne	Vergleichs- produkt A	Beispiel 1
	87,9	32,6	81,5

Die oben angegebenen Ergebnisse zeigen klar, daß das herkömmliche p-Phenylendiamin-Material von Beispiel 23 bedeutende Verfärbung (32,6) nach 4 Stunden Belichtung zeigt. Dagegen hatte der Testansatz, der die erfindungsgemäße Verbindung von Beispiel 1 enthielt, einen Farbwert von 81,5, der dem für die Leerprobe von Beispiel 22 mit 87,9 sehr nahe kam. Somit zeigt die erfindungsgemäße Verbindung minimale Diffusionsverfärbung, was ein äußerst ungewöhnliches Ergebnis für Stabilisatoren der Aminklasse ist. So können die erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft als Antiozonantien verwendet werden, ohne daß die normalen Begleitprobleme der Diffusionsverfärbung und starken Entfärbung auftreten, wie dies bei dem Vergleichsprodukt A oben der Fall ist. Diese Klasse von Materialien kann als nichtverfärbende Antiozonantien beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können vorteilhaft mit bekannten Antioxydantien und Antiozonantien in Mischungen verwendet werden, um spezielle Eigenschaften zu verbessern. Während die erfindungsgemäßen substituierten Triazinverbindungen hier nur als Antiozonantien beschrieben wurde, können die Materialien natürlich auch als Antioxydantien für Gummi wirken und Schutz gegen oxydativen Abbau ebenso wie gegen Ozon gewähren. Es sei erwähnt, daß bei Verwendung als Antioxydant die Mengen je 100 Teile Kautschukkohlenwasserstoff typisch viel niedriger sind, als wenn Ozonschutz gefordert ist.

Ungesättigte Polymere können auch gleichzeitig gegen oxydative und Ozonzerstörung geschützt werden, indem die erfindungsgemäßen Triazinverbindungen mit herkömmlichen Antioxydantien gemischt werden. Viele Klassen von Phenolen, Aminen usw. fungieren als Antioxydantien. Der „Index of Commercial Antioxidants and Antiozonants“, 3. Aufl., herausgegeben von der Goodyear Tire and Rubber Company, enthält Materialien, die üblicherweise als Materialien mit antioxydativen Eigenschaften angesehen werden, und wird hier als Literaturhinweis eingefügt. Repräsentative Klassen solcher antioxydativen Materialien sind sterisch gehinderte Phenole, alkylsubstituierte Diphenylamine, arylsubstituierte Diphenylamine, aralkylsubstituierte Diphenylamine, Naphthylamine, Reaktionsprodukte eines Diarylamins mit einem Keton, Monophenole, Bisphenole, Polyphenole, Hydrochinonderivate und polymerisierte Chinoline. Das Antioxydantensystem kann eines oder mehrere dieser Materialien enthalten. Optimale Einsatzmengen (PHR) für die Antioxydantien können leicht durch Routineversuche bestimmt werden und können je nach Anwendungszweck stark variieren.

Die 2,4,6-Tris-(N-alkyl-p-phenylendiamino)-1,3,5-triazine können im Reifen höchst vorteilhaft eingesetzt werden als Bestandteil einiger oder aller hitzevulkanisierbarer kautschukhaltiger Teile des Reifens. Das umfaßt die Laufflächen-, Seitenwand- und Karkassenteile eines LKW-, PKW- oder Geländewagenreifens, der außerdem viele verschiedene Verstärkungsschichten enthält. Diese Komponenten enthalten typisch mehr als ein hitzevulkanisierbares Kautschukpolymer in einer Mischung, das gegen Ozonabbau und gegen oxydative Angriffe geschützt werden muß.

Methoden zur Einfügung dieser Verbindungen sind herkömmlich und bekannt. Diese Verbindungen verbessern die Anvulkanisationsfestigkeit des Kautschukmaterials, in dem sie sich befinden, im Vergleich mit herkömmlichen p-Phenylendiaminen.

Reifenseitenwandgemische – Beispiel 25–33

Die folgenden Beispiele illustrieren die vorzügliche Verwendbarkeit der Triazine in Mischungen für äußere Seitenwände von Luftreifen, die Gemische von hochungesättigtem Kautschuk sowie weniger ungesättigtem EPDM enthalten.

Die Beispiele 25, 26 und 27 sind Vergleichsbeispiele, die nicht im Rahmen der Erfindung liegen. Beispiel 25 enthält weder die wesentliche Triazinkomponente I gemäß der Erfindung noch EPDM. Die Beispiele 26 und 27 enthalten kein Triazin. Diese Vergleichsproben erleiden Bruch in dem 72-Stunden-Ozongürteltest (ASTM D-3395B-82), welches eine sehr harte dynamische Ozontestmethode ist, bei dem die Proben auf ein Gewebeband vulkanisiert werden. Dieser Gürtel wird über eine Reihe von Rollen geleitet, die in einer Ozonkammer bei 50 Teilen je 100 Millionen Ozon bei 37°C eine Oberflächenbeanspruchung hervorruft.

Tabelle IV

Beispiel Nr.	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Naturkautschuk (SMR 5 CV)	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00
Polybutadien (Cis 1,4-BR)	40,00	30,00	10,00	10,00	30,00	25,00	25,00	25,00	20,00
EPDM ¹	—	10,00	30,00	30,00	10,00	15,00	15,00	15,00	20,00
Aktivruß (N-326)	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00
Naphthenöl (Circosol 4240)	12,00	12,00	22,50	22,50	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Zinkoxid	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Stearinsäure	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Triazin-Antiozonant ²	—	—	—	2,00	2,00	2,00	3,50	2,50	2,00
Antiozonant ³	—	—	—	—	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
2-Morpholinothio-benzothiazol	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Schwefel (80 % geölt)	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Mooney-Scorch bei 132 °C ASTM D-1646									
Scorhdauer (Minuten)	24,00	24,00	22,50	16,25	20,80	20,71	20,56	20,29	19,19
Vulkanisationsgeschwindigkeit (Minuten)	14,25	24,25	10,00	6,45	13,90	12,76	10,67	10,75	10,76
Monsanto Dauerbiegeversuch ASTM D-4482-85 KC bis zum Bruch									
18 min bei 65 °C vulkanisiert (70 h bei 100 °C gealtert)	73,90	67,60	134,10	117,80	84,30	99,40	84,00	75,10	89,00
DeMattia Biegebruchversuch ASTM D-430-73 Methode B	NR ⁴	NR	NR	NR	1 236	1 084	898	730	1 354
Ozoneinwirkung ASTM D-1149-81									
Biegeschleifenversuch bei 50 Teilen je 100 Millionen/38 °C (Stunden)									
OK	NR	NR	NR	NR			1 080	1 080	1 080
VVS					4	8			
VS					8	—			
S					—	96			
C					96	456			
Dynamischer Ozongurttest bei 50 Teilen je 100 Millionen ASTM D-3395 B-82									
bei 38 °C, 72 h Dauertest									
Bruchbewertung	C	C	VVS	OK	NR	NR	NR	NR	NR

1 Ethylen-Propylen- α 5-Ethyliden-norborn-2-en-Terpolymer: Gewichtsverhältnis Ethylen/Propylen = 66/34; Dien-Gew.-% = 82; IV = 26 dl/g (Decalin bei 135 °C); Mooney-Viskosität (ML 1 + 4 bei 100 °C) = 65 an ölgestrecktem Polymer mit 75 phr. Alles angegebene Öl in der Zeile „Naphthenöl“ darunter.

2 2,4,6-Tris-4-(1,4-dimethyl-phenyl)anilino-1,3,5-triazin (siehe Synthesebeispiel 1).

3 Diaryl-p-phenyldiamingemisch (handelsüblich als NovazoneTM AS von Uniroyal Chemical Company, Inc.).

4 NR – Nicht durchgeführt.

5 OK – keine Risse; VS – sehr geringe Risse; VVS – sehr, sehr geringe Risse; S – geringe Risse; C – Bruch.

Beispiel 25 und 26 brachen beim Ozongürteltest, während Beispiel 27 auf Grund des Vorhandenseins von EPDM ein verbessertes Ergebnis (sehr, sehr schwache Risse) zeigte.

Beispiel 28 zeigt deutlich den Fortschritt bei der Herstellung von Gummimischungen. Diese Mischung, die sowohl das entscheidende Triazin als auch EPDM enthält, überstand den harten dynamischen Ozontest ohne irgendwelche Risse.

Beispiel 29–33 illustrieren die Bedeutung der Zugabemenge der wichtigen EPDM- und erfindungsgemäßen Triazinkomponenten. Ohne an die wissenschaftliche Gültigkeit der Erklärung gebunden zu sein, erscheint es offenbar, daß ein Schutz durch ausreichend hohe Mengen entweder von EPDM oder der Triazinverbindung erzielt werden kann. Es scheint nicht notwendig, hohe Anteile beider Bestandteile zu haben, um ausgezeichneten dynamischen Ozon- und Ermüdungsschutz zu erhalten. Es ist jedoch zu bemerken, daß mit niedrigen Mengen beider entscheidenden Komponenten gute bis ausgezeichnete Ozonfestigkeit im Verhältnis zu anderen nichtfleckenden Ozonschutzmethoden erreicht werden kann.

Die Wirkung schrittweise steigender Mengen der Triazinverbindung (von Beispiel 1) erkennt man bei Betrachtung der Ergebnisse der Ozoneinwirkung (Biegeschleifentest) bei den Beispielen 29 und 30 (2 Teile Triazinverbindung), bei denen sich während des Tests Risse ausbildeten, während die Beispiele 31 und 32 mit höheren Zusätzen während der 1080stündigen Testdauer keine Risse zeigten.

Die positive Wirkung schrittweise steigender Mengen EPDM ist durch Vergleich der Beispiele 29, 30 und 33 zu erkennen, welche schrittweise mehr EPDM enthalten. Der Ozonschutz steigt mit dem EPDM-Gehalt.

Tabelle VII

Beispiel Nr.	34	35	36	37	38	39	40	41
Naturkautschuk (SMR 5 CV)	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	60,00	60,00
Polybutadien (PBD 1203)	50,00	20,00	50,00	20,00	20,00	20,00	—	—
EPDM ¹	—	30,00	—	30,00	30,00	30,00	40,00	40,00
Aktivruß (N-326)	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Naphthenöl (Circosol 4240)	10,00	30,00	10,00	30,00	30,00	30,00	36,00	36,00
Zinkoxid	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Stearinsäure	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Triazin-Antiozonant ²	—	—	4,00	4,00	2,00	2,00	—	4,00
N-tert-Butyl-benzothiazol-2-sulfenamid	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,85	0,85	0,85
Dicumylperoxid (60 %)	—	—	—	—	—	1,00	1,00	1,00
Schwefel (80 %)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,50	1,50	1,50
Mooney Scorch bei 132 °C								
ASTM 1646								
Scorchdauer (min)	24,00	28,75	27,50	28,00	30,00	22,50	14,25	20,75
Vulkanis.-Dauer (min)	12,50	10,50	7,50	5,50	5,75	15,25	12,75	9,00
Monsanto Dauerbiegeversuch								
ASTM-D-4482-85 KC bis zum Bruch								
18 min bei 65 °C vulkanisiert								
(70 h bei 100 °C gealtert)	4,50	13,30	34,60	106,00	63,60	75,00	104,9	162,6
Statische Adhäsion bei 100 °C								
Adhäsion in kN/m	* *19,6	24,6 21,6	* *	25,4 23,6	26,4 26,9	*22,7 *20,5	19,9 15,3	14,5 15,7

¹ Siehe Fußnote 1, Tabelle VI

² Siehe Fußnote 2, Tabelle VI

* Probe rutschte aus einem der Halter.

Bei diesen drei Beispielen ist die wichtige Triazinverbindung in gleicher Menge enthalten. Somit kann geschlußfolgert werden, daß die erwünschten Eigenschaften durch Veränderung der Menge des Elastomers mit geringerer Unsättigung (d. h. EPDM) und der Triazinverbindung erzielt werden können.

Beispiele 34-41: Die Beispiele 34, 35, 36 und 40 sind Vergleichsbeispiele, die nicht im Rahmen dieser Erfindung liegen. 34, 35 und 40 haben kein Triazin-Antiozonant, und 34 und 36 enthalten kein EPDM (Polymer mit geringerer Unsättigung). Die Ergebnisse des Monsanto-Dauerbiegeversuchs sind sehr bedeutsam, weil sie eine gute Übereinstimmung mit den Lebensdauerdaten von Reifenkarkassen haben. Beispiel 37 zeigt einen Biegeermüdungswert von 106 gegenüber den viel niedrigeren Werten der Vergleichsbeispiele 34, 35 und 36, welchen allen mindestens eine Schlüsselkomponente der Erfindung fehlt.

Die Überlegenheit des bevorzugten Peroxid/Schwefel-Vulkanisationssystems wird an Hand der Ergebnisse des Dauerbiegeversuchs von Vergleichsbeispiel 35 (13,3) gegen 39 und 41 (75 bzw. 162,6) gezeigt. Die Wahl des Vulkanisationssystems ist ein weiterer wichtiger Faktor. Vulkanisation mit einer Peroxid/Schwefel-Kombination verbessert die Dauerbiegefestigkeit.

Die Bedeutung des Triazin-Antiozonants wird durch Vergleich der Dauerbiegefestigkeitswerte von Vergleichsbeispiel 35 (13,2) gegen Beispiel 37 (106) gezeigt. Beispiel 41 zeigt die besten Dauerbiegefestigkeitswerte mit hochmolekularem EPDM, Triazin-Antiozonant und Peroxid/Schwefel-Vulkanisationssystem.

In einem Reifen ist eine neue Mischung nur brauchbar, wenn sie gute Adhäsion zu den benachbarten Gummischichten des Reifens zeigt. Die Ergebnisse der statischen Adhäsionstests für alle erfindungsgemäßen Mischungen sind durchweg gut. Ein Wert von 10 wird allgemein als vollständig ausreichender Adhäsionswert angesehen.

Die Adhäsionsdaten der Mischungen der entsprechenden Beispiele wurden ermittelt als Adhäsion an die Standard-Protetormischung, die in Tabelle VIII angegeben ist. Die Testmischung wurde gegen die Standard-Protetormischung mit einer Lage RFL-behandeltem Gewebe auf beiden Seiten aufgedoppelt, so daß eine Testplatte gebildet wurde. Die Platte wurde 15 Minuten bei 177 °C druckvulkanisiert. Die vulkanisierte Platte wurde in einem Scott-Tester (oder Instron-Tester) gezogen, um die Kraft zu ermitteln, die erforderlich ist, um die Testmischung von der Standard-Test-Protetormischung zu trennen. Es wurden je zwei Proben getestet und die Ergebnisse in Tabelle VII in kN/m angegeben.

Tabelle VIII

Standard-Protetormischung für statischen Adhäsionstest

Styren-Butadien-Kautschuk (SBR-1500)	55,0
Polybutadien (PBD 1203)	25,0
Naturkautschuk (SMR 5 CV)	20,0
Aktivruß (N-234)	55,0
Zinkoxid	3,0
Mikrokristallines Wachs	0,5
N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenyldiamin	1,0
Stearinsäure	1,0
Aromatisches Öl	20,0
2-Morpholinotio-benzothiazol	0,5
Thiocarbamoylsulfenamid	0,5
Schwefel	2,0

Brauchbarkeit in dynamischen Gummiartikeln

Die 2,4,6-Tris-(N-alkyl-p-phenylendi-amino)-1,3,5-triazine können höchst vorteilhaft als Komponente in den äußersten Schichten eines Gummiartikels mit Elastomergrundkörper verwendet werden. Die äußersten Schichten sind diejenigen, die direkt einer ozonhaltigen Umgebung ausgesetzt sind. In der Industrie gibt es schon seit langem eine Forderung nach einem nichtfleckenden Antiozonantmaterial, das einen Gummiartikel sowohl in statischen wie auch dynamischen Ozonumgebungen wirksam schützen kann. Die folgenden Abschnitte beschreiben spezielle Gummiartikel, die durch die erfindungsgemäßen Materialien höchst vorteilhaft geschützt werden können. In der großen Vielzahl industrieller Gummiprodukte, die hier behandelt werden sollen, werden sehr viele Gummitypen verwendet, darunter alle, die bisher als brauchbar für die Erfindung beschrieben wurden. Es sei festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Triazinverbindungen zur Verbesserung der Ozonfestigkeit jedes beliebigen Polymersystems verwendet werden können, das in jedem herkömmlichen Aufbau des speziellen Gummiartikels verwendet wird. Ein bedeutender Fortschritt kann erreicht werden durch Verwendung der Triazin-Antiozonantien zur Verbesserung des Schutzes ölfester Polymere, ganz speziell von Acrylonitril-Butadien-Copolymeren (NBR- oder Nitrilkautschuk). Diese Polymertypen sind hochölfest und können mit der verbesserten Ozonfestigkeit dieser Erfindung zum Ersatz von Neopren (Polychloropren) bei den vielen Anwendungsmöglichkeiten verwendet werden, wo Neopren wegen seiner mäßigen Ozon- und Ölfestigkeit verwendet wird. Es sei auch erwähnt, daß die verschiedenen bei diesen industriellen Gummiprodukten verwendeten hochungesättigten Polymere ebenso bezüglich ihrer Ozonfestigkeit und Biegeermüdungsfestigkeit weiter verbessert werden können, indem den gegenwärtig verwendeten herkömmlichen hochungesättigten Kautschuken weniger ungesättigte Kautschuke wie EPDM zugemischt werden.

Riemen

Von den verschiedenen in der Gummiindustrie hergestellten Riemen sind die Treibriemen diejenigen, die durch die in dieser Erfindung beschriebenen Materialien und Mischungen am meisten verbessert werden. Unter den Treibriemen sind es besonders die Keilriemen sowie verschiedene Zwangsantriebsriemen und Zahnriemen, die mit Hilfe dieser Mischungen wesentlich verbessert werden können. Gummimischungen, die bereits früher erschöpfend beschrieben wurden und die die Verbindungen I enthalten, können höchst vorteilhaft an den Außenseiten der Riemenstruktur verwendet werden. Bei Keilriemen, Treibriemen und Zahnriemen können sie das Neopren in den unteren Schichten ersetzen, welche mit den Laufrollen in Berührung kommen und die auch als Polstermischung, Druckmischung oder Rollendecke bezeichnet werden, je nach der Riemenstruktur. Um die Verwendbarkeit in Treibriemen besser zu verstehen, folgt eine allgemeine Beschreibung der Riemenstruktur. Der Treibriemen hat einen Elastomerkörper, der die Hauptmasse des Riemens ausmacht. Bei den meisten Riemen, die über eine Mehrzahl von Rollen laufen, gibt es eine geometrisch definierte neutrale Achse. Die neutrale Achse bezeichnet einfach den Bereich, oberhalb dessen beim Gang über eine Laufrolle das Material gedehnt und unterhalb dessen das Material gestaucht wird. Daher hat ein typischer Treibriemen eine Dehnungszone und eine Stauchzone, die durch die Ebene der neutralen Achse getrennt sind. Die hauptsächlichste Längsverstärkung besteht üblicherweise aus Kordschichten, Gewebeschichten oder Stahldrähten, die etwa in der Ebene der neutralen Achse liegen. Der Treibriemen besteht aus einer oder mehreren Gummimischungen, mit gleicher oder verschiedener Kautschuk-Hauptkomponente. Wie erwähnt, können die äußeren Deckschichten eines Treibriemens äußerst nutzbringend durch Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen verbessert werden. Auch die Stauchsektion, die im Leben des Treibriemens erheblicher Biegung unterliegt, kann aus der durch Verwendung des Triazins erzielten verbesserten Widerstandsfähigkeit erheblichen Nutzen ziehen, insbesondere wenn zusätzlich ein EPDM-Kautschuk der ungesättigten Dien-Kautschukmischung zugesetzt wird. Für diese Zonen wurde herkömmlich ein Gummi auf Basis von Neopren (Polychloropren) verwendet, der jetzt durch billigere, höher öl- und lösungsmittelfeste Polymere ersetzt werden kann, wie NBR und NBR in Gemischen mit anderen Polymeren wie SBR, Naturkautschuk, EPDM usw. Da die im Elastomerkörper des Treibriemens verwendete Kautschukmischung in der Lage sein muß, eine Vielzahl von Schichten verschiedener Verstärkungsmaterialien aufzunehmen, ist die Adhäsionskraft der Gummimischungen zu den Nachbarschichten absolut entscheidend für den Erfolg einer Fertigungsoperation eines Riemenaufbaus. Es zeigte sich, daß bei Verwendung der Materialien der Erfindung ausgezeichnete Adhäsionswerte erreicht werden können.

Förderbänder

Förderbänder werden in einer großen Vielzahl von Umgebungen verwendet und transportieren eine unendliche Vielzahl von Nutzlasten. Ein Förderband besteht allgemein aus einem Elastomerkörper aus einer oder mehreren Gummimischungen, in den zwischen einer oberen und einer unteren Deckschicht eine Vielzahl von Verstärkungen eingebettet ist. Wiederum sind es die Deckmaterialien, bei denen höchst vorteilhaft die Gummimischungen mit der Triazinverbindung und verschiedenen synthetischen und Naturkautschuken verwendet werden können. Das Triazinmaterial der Erfindung hat die Eigenschaft, nichtfleckend zu sein. Die Brauchbarkeit vieler Antiozonantien war bisher dadurch beschränkt, daß die Förderbänder mit Materialien in Kontakt kommen können, die durch längeren Kontakt mit der Bandoberfläche verfärbt werden können. Die Verwendung der nichtfleckenden Verbindungen I kann dem hergestellten Förderbandmaterial einen verbesserten Ozonschutz und verbesserte Biegeermüdungseigenschaften verleihen. Einzelheiten über spezielle Konstruktionstypen von Förderbändern können in Beschreibungen von der Rubber Manufacturers Association (RMA) nachgelesen werden, welche viele Typen und Konstruktionen von Förderbändern enthalten. Solche herkömmlichen Strukturen und Materialien werden hier nicht im Detail zitiert, und es wird vorausgesetzt, daß ein Fachmann durch zweckmäßige Versuche die mit den Triazinverbindungen geschützten Polymere einordnen kann.

Luftfedern

Eine der schwierigsten Anwendungen in der Gummiindustrie ist die Fluidfeder, gewöhnlich Luftfeder genannt, die entweder zum Antrieb oder zur Schwingungsdämpfung einer speziellen mechanischen Vorrichtung dient. Die Haupttypen von Luftfedern sind Balgtypen und rollender Lappen. Ein Typ von rollendem Lappen, der Manschettentyp, wird in Stoßdämpfern für Fahrzeuge verwendet. Die Strukturen unterscheiden sich nur in den physikalischen Eigenschaften, nicht in der Funktion. Die benötigten Materialien sind für rollende Lappen und Balgtypen sehr ähnlich. Während der Nutzdauer einer Luftfeder kann diese viele Millionen Male hin- und herbewegt werden, während der innere Luftdruck variiert und eine Durchbiegung der

Gummimanschette oder des Diagramms der Luftfeder verursacht. Eine typische Luftfeder besteht aus einem oberen und einem unteren Anschlag, welche starre Strukturen sind, durch die Luft aus einer pneumatischen Arbeitskammer, die durch das flexible Glied gebildet wird, das den Abstand zwischen dem oberen und unteren Anschlag überspannt, eingepreßt oder abgelassen werden kann. Diese gewebeverstärkte luftundurchlässige Membran ist entweder als gerade Hülse oder als geformter Balg ausgebildet und luftdicht am oberen und unteren Anschlag befestigt und bildet die pneumatische Arbeitskammer dazwischen. Die genauen Strukturähnlichkeiten und Unterschiede zwischen rollenden Lappen und Balg-Luftfedern sind bekannt, und nur Struktureinheiten zwischen beiden Typen von Luftfedern sind für den Fachmann erforderlich, um optimalen Gebrauch von unserer Erfindung zu machen. Die gewebeverstärkte luftundurchlässige Membran ist der Elastomerkörper, der durch Verwendung von Polymeren, die mit den erfindungsgemäßen Materialien der Struktur I stabilisiert sind, entscheidend verbessert werden kann. Wegen seiner Ozonfestigkeit wurde bisher allgemein Neopren benutzt. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Triazine kann die Membran verbessert werden, indem ein Material wie Naturkautschuk eingesetzt wird, der eine ausgezeichnete Dauerbiegefestigkeit hat, jedoch rasch durch Ozon angegriffen wird. Durch Einbau dieses nichtfleckenden Antiozonantmaterials in Polymere wie Naturkautschuk kann für die flexible Membran der Luftfedern eine größere Dauerbiegefestigkeit erreicht werden. Das ist ein entscheidender Fortschritt bei der Herstellung von Luftfedern.

Schläuche

Die enorme Vielzahl von Schläuchen soll nicht ausführlich beschrieben werden; es soll nur darauf hingewiesen werden, daß die Außenseite der meisten Schläuche durch Verwendung der erfindungsgemäßen Triazinverbindungen mindestens an der Außenseite des Elastomerkörpers des Schlauches verbessert werden kann. Ein Schlauch hat natürlich eine Außenschicht, die der Umgebung, in der der Schlauch eingesetzt wird, Widerstand bietet, und eine innere Auskleidung, die der speziellen Flüssigkeit oder anderem Material, das in dem Schlauch transportiert wird, widerstehen muß. Zwischen diesen beiden Schichten befindet sich eine Vielzahl von Verstärkungsmaterialien, die aus diagonal gelegtem Gewebe, gewebten oder gestrickten Fasern oder gefüllten Kautschukverbundmaterialien bestehen. Solche Konstruktionsdetails von Schläuchen sollen nicht im einzelnen behandelt werden, jedoch wird verwiesen auf die Schlauch-Spezifizierungen der Rubber Manufacturers Association (RMA), die sich ausführlich mit den Konstruktionsdetails der verschiedenen Schlauchstrukturen befassen. Die vorliegende Erfindung befaßt sich dagegen mit der Auswahl der Materialien, und es reicht daher aus, zu beschreiben, daß die gewöhnlich gebrauchten ungesättigten und weniger ungesättigten Kautschuke auf den vielen Gebieten, die weiter oben in dieser Beschreibung ausgeführt sind, wie z. B. Ozonfestigkeit und Dauerbiegefestigkeit, verbessert werden können.

Viele andere Gummiartikel können von den Eigenschaften der Verbindungen I profitieren, darunter Dichtungen, Buchsen, Motoraufhängungen, Fensterdichtungen, Regenleisten, Brückenlagerblöcke, Gummidachmembranen, geophysikalische Membranen wie Beckenauskleidungen, Schuhsohlen und Absätze, Rohrdehner, Ölfeldteile und viele andere Gummiartikel. In Anbetracht der vielen Veränderungen und Modifizierungen, die ohne Abgehen von den der Erfindung zugrunde liegenden Prinzipien gemacht werden können, wird zum Verständnis des Umfangs des Schutzes, den die Erfindung bietet, auf die angehängten Ansprüche verwiesen.