

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 871408 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 871408

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)

C08K 5/36

C08L 21/00

C08K 5/36

C08K 5:43

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 31.03.1987

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 31.03.1987

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 02.10.1987

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

01.04.1986 DE P_3610811.1

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Schwarze, Werner, Germany, SAKSA, (DE)

2 • Wolff, Siegfried, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Lambertz, Horst, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Substituoitujen N -trikloorimetyyli-tiodikarboksi-imidiä käyttä yhdistelmänä N,N' -substituoitujen
bis-(2,4-diamino-3-triazin-6-yyli) -oligosulfidien kanssa vulkanoitavissa kautsuseoksissa ja tällaiset kautsuseokset.**

**Användning av substituerade N-triklormetyyli-tiodikarboximid i kombination med N,N-substituerade
bis-(2,4-diamino-3-triazin-6-yl)-oligosulfider i vulkaniserbara kautschukblandningar, och dylika kautschukblandningar.**

Substituoitujen N-trikloorimetyylitiodikarboksi-imidien käyttö yhdistelmänä N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa vulkanoitavissa kautsuseoksissa ja tällaiset kautsuseokset

5

Keksintö koskee substituoitujen N-trikloorimetyylitiodikarboksi-imidien käyttöä yhdistelmänä N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa vulkanoitavissa kautsuseoksissa vulkanoinnin hidasteina, joilla on verkkoutustiheyttä lisäävä vaikutus, sekä tällaisia kautsuseoksia.

10

Elastomeerien verkkouttamiseksi rikin avulla, jonka oma vulkanointikarakteristika on täysin riittämätön, on käytettävissä joukko vulkanointia kiihdyttäviä aineita, jotka - jo pienissä määrissä lisättyinä - sekä parantavat voimakkaasti kemiallisella tavalla saavutettavaa verkkoutustiheyttä että myöskin parantavat verkkoutuksen kinetiikkaa niin voimakkaasti, että vulkanointiprosessi voidaan suorittaa järkipäisesti myös tuotantomittakaavassa.

20

Vaikkakin kautsuseosten verkkouttaminen on suoritettavissa myös ilman vapaata rikkiä, esimerkiksi peroksidien tai tiuraamien avulla, tarkoittaa keksintö kiihdytettyä rikkivulkanointia ja verkkouttamista kaavan (II) mukaisten N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfien avulla, jossa kaavassa $n = 4$, ilman vapaata rikkiä. Tällöin $n = 4$ sekä tetrasulfideille että myös kaavan II mukaisten yhdisteiden seoksille, jossa kaavassa S_n vastaa keskimääräistä ti-
lastollista ketjunpituutta, jolloin $n = 4$.

25

30

Merkaptaanit, disulfidit ja sulfenamidit, jotka pohjautuvat bentstiatsoliin, ovat rikkivulkanoinnin tärkeimmät kiihdytteet. Vaikutustavaltaan samankaltaisia ovat vastaavat triatsiiniin pohjautuvat yhdisteet, joita

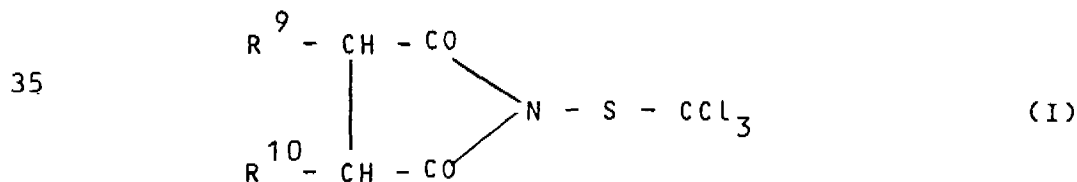
esitetään saksalaisissa patenttijulkaisuissa DE-PS 166995^u ja DE-PS 1298706. Samaan kategoriaan kuuluvat myös N,N'-substituoidut bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidit (n = 4), joita selostetaan patentti-
 5 hakemuksessa , ja jotka päinvastoin kuin edellä mainitut kiihdytteet verkkouttavat myös vapaata rikkiä lisäämättä, jolloin muodostuu -S-, -S-S-, -S-S_x-S-verkkorakenteita.

Verkkoutustapahtuma kiihdytetyn rikkivulkanoinnin
 10 yhteydessä on jaettavissa tavallisesti kolmeen vaiheeseen, joita ovat nimittäin verkkoutusreaktion inkubaatioaika, itse verkkoutustapahtuma, jolle on tunnusomaista nopeusvakio ja verkkoutussaanto, sekä ylikuumennusvaihe. Edellä mainitut kiihdytteet eroavat toisistaan suhtautumiseltaan
 15 tavallisesti kaikissa kolmessa vaiheessa.

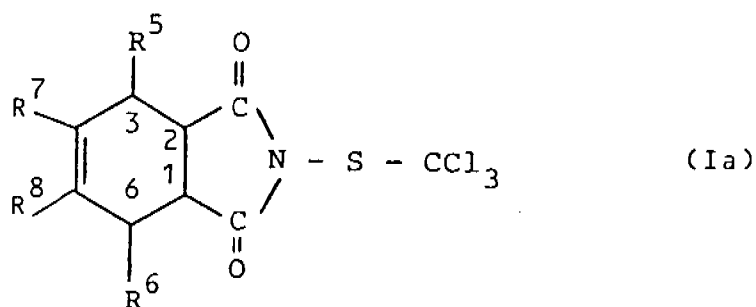
Kautsuseosten käsittelyturvallisuuksyistä, erityisesti silloin, kun käsittelylämpötilaa täytyy kohottaa tuotannon lisäämiseksi, lisätään vulkanointireaktion inkubaatioajan pidentämiseksi niin kutsuttuja hidasteita eli "pre vulcanization inhibitors". Käytännössä ovat
 20 vaikuttaviksi aineiksi osoittautuneet sulfenamideja käyttäen suoritettun rikkivulkanoinnin hidastamiseksi edullisesti Santoguard[®] PVI (N-sykloheksyyliitio-ftaaliimidi; C.D. Trivette et al., Rubber Chem. Technol. 50, 570 (1977), Monsanto, US-patentit 3 427 319, 3 546 185, 3 752 824, 3 855 262) ja bentstiatsolyylidisulfidia var-
 25 ten edullisesti Vulkalent[®] E (Bayer AG, N-fenyyli-N-trikloorimetyylisulfenyyli)-bentseenisulfonamidi, DE-OS 1 957 484).

30 Keksinnön tehtävänä on vulkanoitavien kautsuseosten vulkanointikarakteristikan parantaminen.

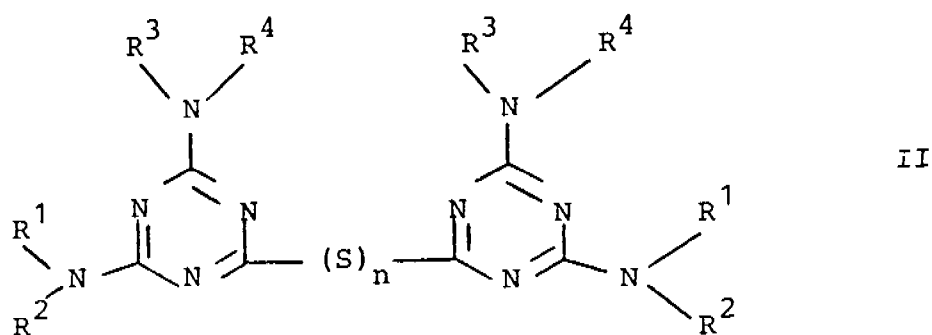
Keksinnön kohteena on yhdisteiden käyttö, joilla on yleinen kaava



jossa tarkoittavat $R^9 = H$; $R^{10} = H$, C_1 - C_{16} -alkyyli, undesenyyli, tai R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä dikarbo-
oksi-imidin 3- ja 4-asemassa olevien hiiliatomien kans-
sa 6-renkaan, joka on tyydytetty tai yksinkertaisesti
tai kolminkertaisesti tyydyttämätön ja joka voi olla
substituoitu yksinkertaisesti tai kaksinkertaisesti me-
tyyli-ryhmällä, erityisesti tetrahydroftaali-imidien käyt-
tö, jotka ovat tyyppiä



jossa R^7 , $R^8 = H$, metyyli, R^5 ja R^6 tarkoittavat endo- CH_2 -siltaa tai endo-O-siltaa, vulkanoitavissa kautsuis-
sa yhdistelmänä oligosulfidiyhdisteiden kanssa, joilla
on kaava



jossa tarkoittavat R^1 , $R^2 = H$; $R^2 =$ bentsyyli, R^2 , R^3 ,
 $R^4 = C_1$ - C_8 -alkyyli, edullisesti C_1 - C_4 -alkyyli, haarau-
tunut tai haarautumaton, allyyli, C_3 - C_8 -sykloalkyyli,
viimemainittu ei-substituoituna tai substituoituna 1-3
metyyli-ryhmällä, 2-hydroksietyyli, 3-hydroksipropyli,
2-hydroksipropyli tai R^3 ja R^4 (yhdessä) = C_4 - C_6 -alky-
leeni, $-(CH_2-CHX)_2Y$, jossa $X = CH_3$, H ; $Y = 0,5$; $n = 2$ tai
4, tai kaavan (II) mukaisten yhdisteiden seoksen kanssa,

joissa S_n vastaa keskimääräistä tilastollista ketjunpituutta, jolloin $n = 4$.

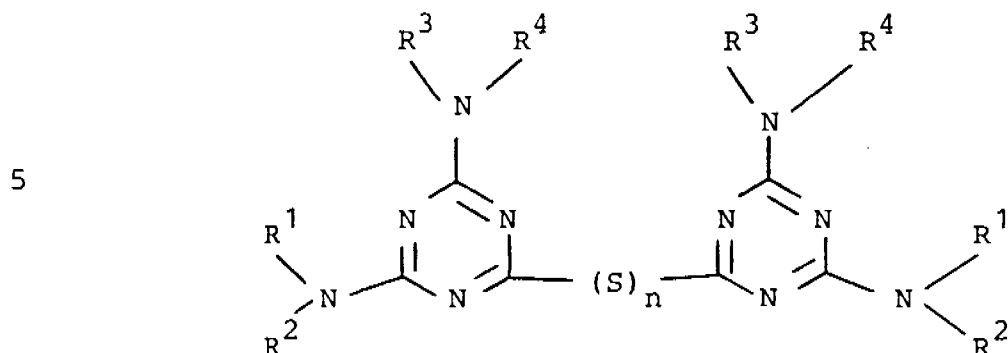
Menetelmälle puhtaiden tetrasulfidien valmistamiseksi, joissa on lineaarinen S_4 -ketju molempien substituoitujen triatsiinitähteiden välissä, on tunnusomaista se, että vastaavien N,N' -substituoitujen 2,4-diamino-6-merkaptotriatsiinien alkalinen vesiliuos reagoitetaan 2-faasijärjestelmässä S_2Cl_2 -liuoksen kanssa inertisessä orgaanisessa liuottimessa, johon reaktiotuote ei ole lainkaan tai on hyvin vähän liukoinen, lämpötiloissa, jotka ovat välillä $-5^{\circ}C - < +20^{\circ}C$, edullisesti $+10^{\circ}C$:ssa. Edullisesti valmistetaan sellainen merkaptotriatsiinin alkalinen vesiliuos, joka sisältää vähintään reaktioon tarvittavan stökiometrisen määrän alkalihydroksidia, edullisesti ylimäärin 1-20 mol-%, laskettuna käytetystä merkaptotriatsiinista.

Tähän liuokseen lisätään liuotinta, johon reaktion lopputuote ei ole lainkaan tai on vähän liukoinen, edullisesti C_5-C_{10} -alkaaneja tai C_5-C_8 -alkaaneja, jotka on mahdollisesti substituoitu 1-3 metyyliiryhmällä, ja näiden seoksia. Tätä seosta hämmennetään voimakkaasti ja jäähdytetään, edullisesti $+10^{\circ}C$:seen. Tämän jälkeen lisätään tähän seokseen tipoittain samalla hyvin jäähdyttäen S_2Cl_2 :n liuos käytetyssä liuottimessa. S_2Cl_2 -yhdistettä käytetään vähintään suhteessa 2 mol merkaptotriatsiinia: 1 mol S_2Cl_2 , joskin tämä suhde voi kulloisenkin alkaliylimäärän mukaan olla myös 2:1, 1-1,2.

Mainituissa olosuhteissa S_2Cl_2 vaikuttaa yksinomaan kondensoivasti.

Syntynyt tuote erotetaan yleisesti tunnettujen toimenpiteiden avulla ja kuivataan edullisesti enintään $+50^{\circ}C$:n lämpötilassa tyhjän alaisena (10 torria).

Käytetään myöskin seoksia, jotka koostuvat oligosulfidiyhdisteistä, joilla on yleinen kaava



10 jossa symboleilla R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 on edellä mainitut merkitykset ja S_n tarkoittaa keskimääräistä tilastollista ketjunpituutta, jolloin $n = 4$.

15 Näitä oligosulfidien seoksia, joita seuraavassa nimitetään myös disproportionointituotteiksi, koska ne syntyvät disproportionoitaessa kaavan II mukaisia tetrasulfideja, voidaan valmistaa usealla tavalla.

Tällöin on reaktio-olosuhteita ohjattava siten, että vapaata rikkiä ei synny lainkaan.

20 Eräälle menetelmälle on tunnusomaista se, että kaavan II mukainen eristetty tetrasulfidi kuumennetaan sen sulamispisteen yläpuolelle, edullisesti $20-50^\circ\text{C}$:sen yläpuolelle.

25 Eräässä toisessa menetelmässä liuotetaan kaavan II mukaiset tetrasulfidit inertiseen orgaaniseen liuottimeen ja disproportionointireaktio suoritetaan lämpötila-alueella, joka on 20°C :n (seisotus huoneen lämpötilassa) ja käytetyn liuottimen kiehumispisteen välissä.

30 Eräs erityisen oivallinen menetelmä perustuu siihen, että vastaavien N,N'-substituoitujen 2,4-diamino-6-merkaptotriatsiinien alkalinen vesiliuos reagoitetaan 2-faasijärjestelmässä S_2Cl_2 :n liuoksen kanssa inertisessä, syntyvän tetrasulfidin liuottavassa orgaanisessa liuottimessa. Syntyvä lineaarinen tetrasulfidi disproportionoidaan sen jälkeen heti keksinnön mukaiseksi seokseksi.

35 Liuottimeksi ovat sopivia erityisesti klooratut

hiilivedyt, esimerkiksi CH_2Cl_2 ja CHCl_3 , mutta myös eetterit, esterit, samoin kuin aromaattiset hiilivedyt ja ketonit ovat sopivia disproportionointireaktioon veden poissaollessa. Muuten ne ovat käyttökelpoisia, jos ne
 5 muodostavat veden kanssa 2-faasisen seoksen. Reaktioolosuhteet disproportionointituotteiden valmistamiseksi ovat muuten identtiset puhtaiden tetrasulfidien valmistukseen käytettyjen olosuhteiden kanssa.

Sillä, missä määrin disproportionointireaktion annetaan edistyä, ei ole mitään merkitystä syntyvän seoksen sopivuudelle. Vapaata rikkiä ei vain saa syntyä disproportionoinnin yhteydessä.

Osoittautuu, että keksinnön mukaisesti käytetyt kaavojen (I, Ia) mukaiset substituoidut N-trikloorimetyyllitiodikarboksi-imidit eivät yhdistelmänä kaavan II mukaisten triatsiiniyhdisteiden kanssa ole ainoastaan oivallisia vulkanointia hidastavia aineita, vaan samanaikaisesti ne muuttavat myös vulkanointikarakteristikaa siten, että kaikki verkkoutustiheyteen vaikuttavat fysikaaliset ominaisuudet, kuten maksimaalinen vääntömomentti (reometri) tai jännitysarvo 300 %:n venymän yhteydessä paranevat huomattavasti.

Edullisesti käytetään N-trikloorimetyyllitio-ftaaliimidiä (VZ a) ja 1,2,3,6-tetrahydro-N-(trikloorimetyyllitio)-ftaali-imidiä (VZ b).

Lisäesimerkkeinä kaavojen (I, Ia) mukaisista keksinnön mukaan käytettävistä yhdisteistä mainittakoon seuraavat:

N-trikloorimetyyllitio-sukkinimidi (VZ c)
 30 N-trikloorimetyyllitio-dodesyyllisukkinimidi
 N-trikloorimetyyllitio-7-oksabisyklo-(2.2.1)-hept-5-eeni-2.3-dikarboksi-imidi
 N-trikloorimetyyllitio-5-norborneeni-1,2-dikarboksi-imidi

Nämä aineet ovat tunnettuja, joitakin niistä valmistetaan suurteknisessä mittakaavassa ja käytetään fungi-

sideinä maataloudessa (Captan[®] ja Folpet[®]). Niitä valmistetaan vastaavista dikarboksi-imideistä ja perkloorimetyylimerkaptaanista = trikloorisulfenyylikloridista haponsitovan aineen läsnäollessa (CHEVRON, US-pat. 2 553 70, 2 553 771, 2 553 776; BAYER, US-pat. 2 846 442; ZEFIROV ja YUREF, C.A. 55 504). Kautsuseosten yhteydessä selostettiin ainoastaan N-trikloorimetyylitio-ftaali-imidin käyttämistä yhdistelmänä bentstiatsolin sulfenamidien, esimerkiksi bentstiatsolyyli-sykloheksyyli-sulfenamidin tai bentstiatsolyyli-2-sulfeenimorfolidin kanssa (SU-PS 164 670, J.J. Eittington et al.) ja tuloksena oli vain heikommin hidastava vaikutus.

Kaavan II mukaisia N,N'-substituoituja bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-disulfideja selotetaan DE-PS:ssä 16 69 954, esimerkiksi seuraavia:

bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-disulfidi

bis-(2-etyyliamino-4-di-isopropyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-disulfidi

bis-(2-n-propyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-disulfidi

bis-(2-etyyliamino-4-di-n-butyliamino-s-triatsin-6-yyli)-disulfidi

Esimerkkeinä N,N'-substituoiduista bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfideista ja niiden disproportionointituotteista mainittakoon seuraavat:

- | | |
|------|---|
| N | bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi |
| A | bis-(2-etyyliamino-4-di-isopropyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi |
| 30 B | bis-(2-n-butyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi |
| C | bis-(2-isopropyyliamino-4-di-isopropyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi |
| 35 D | bis-(2-etyyliamino-4-di-isobutyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi |

- E bis-(2-etyyliamino-4-di-n-propyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi
- F bis-(2-n-propyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi
- 5 G bis-(2-n-propyyliamino-4-di-n-propyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi
- H bis-(2-n-butyliamino-4-di-n-propyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi
- I bis-(2-etyyliamino-4-di-n-butyliamino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidi
- 10 K bis-(2-isopropyyliamino-4-di-isopropyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidiseos
- L bis-(2-sykloheksyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidiseos
- 15 M bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidiseos
- O bis-(2-amino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidiseos

Keksinnön mukaan vulkanointia hidastavina aineina, joilla on verkkoutustiheyttä lisäävä vaikutus käytettävät substituoidut N-trikloorimetyylitio-dikarboksi-imidit soveltuvat yhdistelmänä kaavan (II) mukaisten N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-sulfidien kanssa, tekniikan tason tuntemiin kautsuseoksiin, joissa on luonnonkautsua (NR), isopreenikautsuja (IR), butadieenikautsuja (BR), styreeni-butadieeni-kautsuja (SBR), isobutyleeni-isopreenikautsuja (IIR), etyleeni-propyleeni-terpolymeerejä (EPDM), nitrilikautsuja (NBR), halogeenipitoisia kautsuja sekä myöskin epoksidoituja luonnonkautsuja (ENR), samoin kuin näiden "jatkettuihin" valmistuksiin.

30

Kaavojen (I, Ia) mukaisia keksinnön mukaisia yhdisteitä käytetään 0,1-5 osaa ja kaavan II mukaisia N,N'-substituoituja bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-sulfideja (n = 4) käytetään 0,1-10 osaa laskettuna 100 osaa

35

kohti kautsua. Suositeltu triatsiini-verkkoutusaineen moolisuhde hidasteeseen on $1 : 0,3-1,5$, edullisesti $1 : 0,3 - 1,2$. Tässä tapauksessa seos ei sisällä lainkaan vapaata rikkiä.

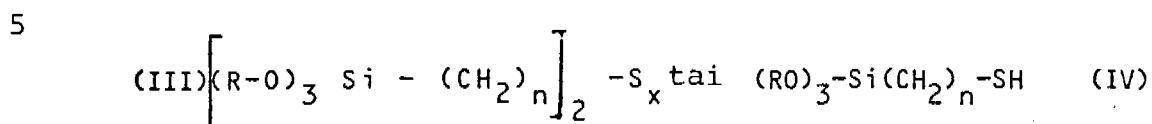
- 5 Kiihdytetyn rikkivulkanoinnin yhteydessä lisätään kaavojen (I, Ia) mukaisia substituoituja N-trikloorime-tyyllitiokarboksi-imidejä $0,1-5$ osaa, edullisesti $0,1-2$ osaa 100 osaa kohti kautsua rikkimäärien ollessa $0,1-10$ osaa, edullisesti $0,1-8$ osaa 100 osaa kohti kautsua.
- 10 Kiihdytysaineen, hidastusaineen ja rikin keskinäiset moolisuhteet ovat edullisesti $1:0,3-1,5:0,5-1,5$, erityisesti $1:0,3-1,2:0,5-1,5$. Kaavan II mukaisia oligosulfideja käytetään tällöin $0,1-10$ osaa. Vulkanointikinetiikan vaihtelumahdollisuusalueen edelleen laajentamiseksi voi
- 15 osoittautua tarkoituksen mukaiseksi lisätä kaavan II mukaisia triatsiinikiihdytteitä kahden tai useamman yksityisen yhdisteen seosten muodossa, jolloin edellämaint-
tujen käyttömäärien, erityisesti edullisten moolisuhtei-
den säilyttämiseksi on korvaaminen edullista suorittaa
- 20 molaarisella pohjalla.

Samassa määrin on suoritettava korvaaminen käytet-
täessä kaavan (II) mukaisia triatsiiniyhdisteitä, mikäli työskennellään ilman rikkiä.

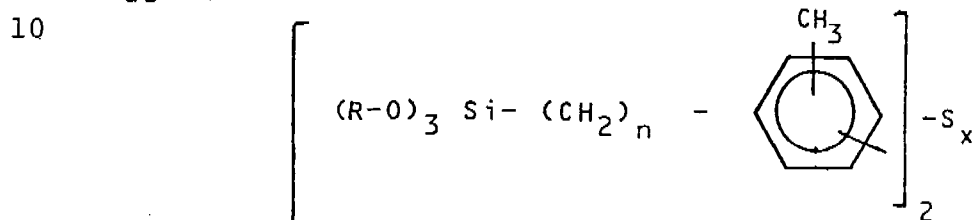
- Samoin kineettisten syiden vuoksi voi osoittautua
- 25 tarkoituksen mukaiseksi käyttää kaavan II mukaisia N,N'-substituoituja bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligo-sulfideja seoksena bentstiatsolisarjaan kuuluvien tavan-
omaisten kiihdytteiden ja/tai tiuraamien kanssa, esimer-
kiksi N-sykloheksyylibentstiatsolisulfenamidin, 2-mer-
- 30 kaptobentstiatsolin, bentstiatsolyylidisulfidin tai nii-
den sinkkisuolojen ja tetrametyyllitiuraamisulfidin kanssa
(katso myös J. van Alphen, Rubber Chemicals (1977) s 1-46).

- Näiden annostussuuntaviivojen avulla voidaan koh-
datut vulkanointiprobleemat ratkaista ilman että tällöin
- 35 menetetään vulkanointituotteiden ominaisuuksia.

Kaavan II mukaisia N,N'-substituoituja bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfideja voidaan käyttää edullisesti yhdessä organosilaanien kanssa, joita ovat esimerkiksi



joissa $n = 2; 3$, $x = 2-6$, $R = C_1-C_6$ -alkyyli, sykloheksyyli, tai



15 jossa $x = 2-6$, edullisesti 3, erityisesti bis-(3-trietoksisilylpropyyli)-tetrasulfidin (Si 69, Degussa AG) kanssa, ja tällöin rikittömän Si 69-verkkoutuksen yhteydessä (DE-PS 25 36 674), rikkivulkanoinnin yhteydessä Si 69:tä (DE-PS 22 55 577) ja samoin valmistettaessa reversiostabiileja vulkanointituotteita muodostamalla "equilibrium cure systems"-järjestelmiä DE-PS:n 28 43 559 mukaan. Kaikissa mainituissa tapauksissa toimivat kaavojen (I, Ia) mukaiset substituoituneet N-trikloorimetyylitiodikarboksi-imidit sopivina vulkanointia hidastavina aineina, joilla on verkkoutustiheyttä lisäävä vaikutus.

Kaavojen (I, Ia) mukaisten substituoitujen N-trikloorimetyylitiodikarboksi-imidien vulkanointia hidastava vaikutus tulee esiin myös silloin, kun lisätään kaavan 30 (II) mukaisia N,N'-substituoituja bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfideja yksinään tai seoksena yhdessä tavanomaisten kiihdytteiden kanssa ja/tai tavallisten, rikkiä luovuttavien aineiden, kuten esimerkiksi Sulfasan[®]:n (morfoliinidisulfidi) kanssa.

35 Substituoitujen N-trikloorimetyylitiodikarboksi-

- imidien käyttö hidastavina aineina, joilla on verkkoustustiheyttä suurentava vaikutus, yhdistelmänä kaavan (II) mukaisten N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa tapahtuu kautsuseoksissa, jotka voivat muina tavallisina seoskomponentteina sisältää seuraavia aineita:
- vahvistusjärjestelmiä, so kattilanokea, kanavanokea, liekkinokea, uuninokea, asetyleeninokea, valokaarinokea, CK-nokea jne, samoin kuin synteettisiä täyteaineita, kuten piihappoja, silikaatteja, alumiinioksidihydraatteja, kalsiumkarbonaatteja ja luonnon täyteaineita, kuten savea, piiliitua, liitua, talkkia jne samoin kuin silaanilla modifioituja täyteaineita ja näiden "jatkoaineita" määrissä, jotka ovat välillä 5-300 osaa jokaista 100 osaa kohti kautsua;
 - sinkkioksidia ja steariinihappoa vulkanoinnin edistäjinä määrissä, jotka ovat välillä 0,5-10 osaa jokaista 100 osaa kohti kautsua;
 - tavallisesti käytettyjä vanhentumista, otsonin vaikutusta ja väsymistä estäviä suoja-aineita, kuten esimerkiksi IPPD:tä, TMQ:ta samoin kuin vahoja valolta suojaavana aineena ja näiden "jatkettuja" valmisteista;
 - mielivaltaisia pehmitysaineita, kuten esimerkiksi aromaattisia, nafteenisia, parafiinisia ja synteettisiä pehmitysaineita ja niiden "jatkettuja" valmisteita;
 - mahdollisesti kautsuteollisuudessa tekniikan tasoa vastaavasti käytettyjä organosilaaneja, kuten esimerkiksi γ -klooripropyylitrialkoksisilaaneja, vinyylitrialkoksisilaaneja, γ -merkaptotrialkoksisilaaneja ja aminotrialkoksisilaaneja, samoin kuin näiden "jatkettuja" valmisteita määrässä, joka on välillä 0,1-25, edullisesti 1-10 osaa jokaista 100 osaa kohti silanoliryhmiä sisältäviä täyteaineita, kuten piihappoja, silikaatteja, savea jne;
 - mahdollisesti väriaineita ja valmistuksen apuaineita anostuksen ollessa tavanomainen.

Kautsuseosten valmistus ja vulkanointi suoritetaan tunnettujen menetelmien mukaan ja tunnetuissa olosuhteissa.

N-(trikloorimetyylitio)-dikarboksi-imidien käyttöalue yhdistelmänä kaavojen (I), (Ia) ja (II) mukaisten N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-sulfidien kanssa ulottuu sellaisiin kautsuseoksiin, jollaisia yleensä käytetään auton päälliskumirenkaita valmistettaessa, teknisiin tuotteisiin, kuten esimerkiksi seokseen kuljetushihnoja, kiilahihnoja, muottipuristeita, letkuja, joissa on sisävahvike tai ei ole, telojen kumituksia, vuorauksia, ruiskuvaluprofiileja, käsivaraisesti valmistettuja esineitä, kalvoja, kengänanturoita ja kengänpäällisiä, kaapeleita, umpikumirenkaita ja näiden vulkanointituotteita varten.

Kautsuseosten valmistus ja vulkanointi tapahtuu tunnettujen menetelmien mukaan ja tavallisissa olosuhteissa.

Esimerkki 1

454 g 2-etyyliamino-4-dietyyliamino-6-merkaptotriatsiinia liuotetaan natronlipeään, joka on valmistettu 84 g:sta NaOH ja 1,5 litrasta H_2O .

Liuos lisätään 4 litran vetoiseen kolmikaulaiseen kolviin, johon sen jälkeen lisätään 1,5 litraa kevytbenziiniä (kp $80-110^{\circ}C$) ja seos jäähdytetään samalla voimakkaasti hämmentäen $0^{\circ}C$:seen.

Tämän jälkeen juoksutetaan kolviin 20 minuutin kuluessa liuos, joka sisältää 137 g S_2Cl_2 100 ml:ssa benziiniä, jolloin huolehditaan siitä että lämpötila ei ylitä $+5^{\circ}C$.

Tetrasulfidi saostuu heti. Reaktion päätyttyä hämmennetään vielä 5 minuuttia, jonka jälkeen suodatetaan imusuodattimella ja pestään.

Lumivalkea hieno jauhe kuivataan tyhjössä (12 torria) välillä 40-45°C.

Saanto: 499,5 g, mikä vastaa 97,1 % teoreettises- ta arvosta, sp 149-150°C.

5 Analyysi: bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin- 6-yyli)-tetrasulfidi, molekyylipaino 516, $C_{18}H_{32}N_{10}S_4$
Lasketut arvot: C 41,9, H 6,2, N 27,1, S 24,8 %
Saadut arvot: C 41,8, H 6,5, N 26,8, S 24,8 %

10 TLC- ja HPLC-analyysit osoittavat, että tuote si- sältää 97,1 % lineaarista tetrasulfidia.

Esimerkki 2

56,6 g 2-etyyliamino-4-di-n-butyliamino-6-merkap- totriatsiinia liuotetaan liuokseen, joka sisältää 8,8 g NaOH 250 ml:ssa vettä. Joukkoon lisätään 250 ml bensiiniä.
15 Seos jäädytetään samalla hyvin hämmentäen +5°C:seen. Tämän jälkeen juoksutetaan joukkoon liuos, joka sisäl- tää 13,5 g S_2Cl_2 30 ml:ssa bensiiniä. Tällöin muodostuu heti valkoinen sakka. Reaktion päätyttyä suoritetaan jat- kokäsittely esimerkin 1 mukaan. Saanto: 56 g, mikä vas-
20 taa 89,2 % teoreettisesta arvosta.

Analyysi: $C_{26}H_{48}N_{10}S_4$ (molekyylipaino 628)
Lasketut arvot: C 49,68, H 7,64, N 22,29, S 20,38 %
Saadut arvot: C 49,59, H 7,59, N 22,18, S 20,40 %
HPLC-analyysi: puhtausaste 96 %.

25 Esimerkki 3

107,6 g 2-i-propyyliamino-4-di-isopropyyliamino- 6-merkaptotriatsiinia liuotetaan natronlipeään, joka on valmistettu 17,6 g:sta NaOH 600 ml:ssa H_2O . Joukkoon li- sätään 600 ml metyleenikloridia.

30 Välillä 0-5°C olevassa lämpötilassa juoksutetaan joukkoon liuos, joka sisältää 27 g S_2Cl_2 50 ml:ssa CH_2Cl_2 . Reaktion päätyttyä erotetaan orgaaninen faasi erotussuppilossa, kuivataan ja haihdutetaan tyhjössä. Tällöin saadaan amorfista jauhetta; pehmenemispiste:
35 90°C. Saanto: 112,5 g, mikä vastaa 94 % teoreettisesta arvosta.

Analyysi: $C_{24}H_{44}N_{10}S_4$ (molekyyllipaino 600)

Lasketut arvot: C 48, H 7,33, N 23,3, S 21,3 %

Saadut arvot: C 48,2, H 7,36, N 23,01, S 20,95 %

Esimerkki 4

5 45,4 g 2-etyyliamino-4-dietyyliamino-6-merkaptotriatsiinia liuotetaan natronlipeään, joka on valmistettu 8,8 g:sta NaOH ja 200 ml:sta vettä. Joukkoon lisätään 200 ml metyleenikloridia. Seosta hämmennetään ja se jäädytetään 0°C :seen. Tämän jälkeen liuotetaan 14 g S_2Cl_2
10 50 ml:aan CH_2Cl_2 ja tämä liuos juoksutetaan merkaptidiliuokseen.

Reaktiotuote liukenee CH_2Cl_2 :een. Reaktion päätyttyä faasit erotetaan ja CH_2Cl_2 -liuokselle suoritetaan jatkokäsittely. Tällöin saadaan amorfista jauhetta, jonka pehmenemispiste on noin 110°C . Saanto: 46,7 g, mikä vastaa 90,5 % teoreettisesta arvosta.

Analyysi: $C_{18}H_{32}N_{10}S_4$ (molekyyllipaino 516)

Lasketut arvot: N 27,1, S 24,8 %

Saadut arvot: N 26,8, S 24,4 %

20 TLC-analyysin mukaan saadaan neljän oligosulfidin seos, mutta ei lainkaan vapaata rikkiä.

Esimerkki 5

50 g bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-s-triat-
sin-6-yyli)-tetrasulfidia, jonka puhtausaste on 97,1 %, lisätään pyörökolviin ja kuumennetaan öljyhauteessa tunnin ajan 160°C :ssa. Sulate jähmettyy amorfiseksi kylmässä. TLC-analyysin mukaan tuote sisältää noin 50 %:n suuruisen lähtöainemäärän ohella 3 muuta oligosulfidia.

Esimerkki 6

30 70,25 g 2-sykloheksyyliamino-4-dietyyliamino-6-merkaptotriatsiinia liuotetaan liuokseen, joka sisältää 11 g NaOH ja 250 ml vettä. Joukkoon lisätään 250 ml kloroformia. Samalla kun seosta hämmennetään voimakkaasti, juoksutetaan siihen liuos, joka sisältää 16,8 g S_2Cl_2
35 30 ml:ssa $CHCl_3$. Reaktion päätyttyä erotetaan faasit ja

kloroformikerrokselle suoritetaan jatkokäsittely. Tällöin saadaan 71,9 g valkoista amorfista jauhetta, mikä vastaa 92 % teoreettisesta arvosta.

Analyysi $C_{26}H_{44}N_{10}S_4$ (molekyylipaino 624)

5 Lasketut arvot: C 50, H 7,05, N 22,4, S 20,51 %

Saadut arvot: C 49,1, H 6,90, N 21,8, S 20 %

TLC-analyysin mukaan koostuu tuote noin 30 %:sta lineaarista S_4 -tuotetta ja 70 %:sta oligosulfideja, mutta se ei sisällä lainkaan vapaata rikkiä.

10 Testausnormit

Fysikaaliset testaukset suoritettiin huoneen lämpötilassa seuraavien normisäännösten mukaan:

		Mitattuna suureissa
15	Jännitysarvo 300 %	DIN 53 504 MPa
	Inkubationszeit t_i	DIN 53 529 min
	Scorch-aika	ASTM D 2084 min
	Shore-A-kovuus	DIN 53 505 aste
	$D_{maks} - D_{min}$	DIN 53529 Nm

20 Käyttöesimerkeissä käytetään seuraavia nimiä ja lyhenteitä, joiden merkitykset esitetään seuraavassa.

RSS = Ribbed Smoked Sheet (luonnonkautsu)

CORAX[®] N 220 = noki, pinta (BET) $120 \text{ m}^2/\text{g}$ (Degussa)

Naftolen[®] CD = hiilivedyistä koostuva pehmitte

25 Vulkanox[®] 4010 NA = N-isopropyli-N'-fenyyli-p-fenyleenidiamiini

Vulkanox[®] HS = poly-2,2,4-trimetyyli-1,2-dihydrokino-liini

Mesamoll[®] = fenolin ja kresolin alkyylisulfonihappoesteriteitä

30 Protektor[®] G 35 = otsonilta suojaava vaha

Vulkacit[®] MOZ = bentstiatsolyyli-2-morfolino-sulfenamidi

Vulkalent[®] E = N-fenyyli-N-(trikloorimetyylisulfenyyli)-bentseenisulfonamidi

35 Ultrasil[®] VN 3 = saostettu piihappo (Degussa)

PVI = N-sykloheksyyliitioftaali-imidi

Gran = rakeinen

V 143 = bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-disulfidi

5 V 225 = bis-(2-isopropyliamino-4-di-isopropyliamino-s-triatsin-6-yyli)-disulfidi

Sulfasan[®] R = morfoliinidisulfidi

Esimerkki 7

10 VZ-aineiden vaikutus yhdistelmänä kiihdytteinä käytettyjen N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa N 220:lla täytetyissä NR-seoksissa

		1	2	3	4	5	6	7
15	RSS 1, ML (1+4=70-80	100	100	100	100	100	100	100
	CORAX N 220	50	50	50	50	50	50	50
	ZnO RS	5	5	5	5	5	5	5
	Steariinihappoa	2	2	2	2	2	2	2
	Naftolen ZD	3	3	3	3	3	3	3
20	Protektor G 35	1	1	1	1	1	1	1
	Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Vulkacit M02	1,43	-	-	-	-	-	-
	V 143	-	1,29	1,29	1,29	-	-	-
25	D	-	-	-	-	1,5	1,5	1,5
	VZ a	-	-	0,4	-	-	0,8	-
	VZ b	-	-	-	0,4	-	-	0,8
	Rikkiä	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	D _{max} - D _{min} (170°C), Nm	8,56	8,04	9,58	9,62	7,28	8,45	8,53
30	t _I (170°C), min.	4,5	3,7	4,8	4,9	2,9	4,3	4,2
	Verkkoutusnopeus (t 90% - t 10%), min	2,5	2,3	2,5	2,5	3,4	3,1	3,1
	t _I (130°C), min	22,5	15,0	24,5	24,0	9,5	22,0	21,5
	Vulkanointituloksia 170°C:ssa							
	Jännitysarvo 300 %	10,2	10,3	11,5	11,6	10,6	11,3	11,3

Esimerkki 7 osoittaa, että N-trikloorimetyyli-
ftaali-imidien lisääminen di- ja tetrasulfidisten tri-
atsiimien lisäksi aiheuttaa Scorch-arvon pitenemisen
(seokset 2-7), mikä kohottaa Scorch-ajan sulfenamidilla
5 kiihdyttään (seos 1) saavutetulle tasolle. Noella täyte-
tyssä NR:ssä ei sitäpaitsi ole todettavissa mitään verk-
koutusnopeuden muutosta, kylläkin jännitysarvon parane-
minen 300 %:n venytyksen yhteydessä.

Esimerkki 8

10 VZ-aineiden vertaaminen Vulkalent E-valmisteeseen
N 220:lla täytetyssä NR:ssä yhdistelmänä kiihdytteinä
käytettyjen N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-tri-
atsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa

		8	9	10	11	12	13
15	RSS 1, ML (1+4) = 70-80	100	100	100	100	100	100
	CORAX N 220	50	50	50	50	50	50
	ZnO RS	5	5	5	5	5	5
	Steariininappoa	2	2	2	2	2	2
	Naftolen ZD	3	3	3	3	3	3
20	Protector G 35	1	1	1	1	1	1
	Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-	-
	N	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
25	Vulkalent E	-	-	0,8	-	-	-
	VZ a	-	-	-	0,8	-	-
	VZ b	-	-	-	-	0,8	-
	VZ c	-	-	-	-	-	0,8
	Rikkiä	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
30	t_I (170°C), min	4,5	2,9	3,8	4,3	4,2	4,3
	t_I (130°C), min	22,5	9,5	14,0	22,0	21,5	20,5
	Vulkanointituloksia 170°C:ssa						
35	Jännitysarvo 300 %	10,2	10,6	10,7	11,3	11,3	11,2

Vulkalent E:n (seos 10) vertaaminen VZ-aineisiin (seokset 11-13) osoittaa, että VZ-aineet tuottavat pitemmän inkubaatioajan ja korkeamman jännitysarvon 300 %:n venytyksen yhteydessä.

5

Esimerkki 9

VZ-aineiden vaikutustavan riippuvuus lämpötilasta kiihdytettäessä vulkanointia bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-sulfidin avulla N 220:lla täytetyssä NR:ssä

	14	15	16
10			
RSS 1, ML (1+4)=70-80	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50
ZnO RS	5	5	5
Steariinihappoa	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5
15 Protector G 35	1	1	1
V 143	1,29	1,29	1,29
VZ a	-	0,8	-
VZ b	-	-	0,8
Rikkiä	1,5	1,5	1,5
20			
t_I , min:			
145°C	9,2	17,0	17,5
160°C	5,2	8,2	8,2
170°C	4,0	5,2	5,7
180°C	2,8	4,0	4,0
Vulkanointinopeus, min:			
25 (t 90% - t 10%)			
145°C	15,9	18,9	18,2
160°C	4,1	5,4	5,2
170°C	2,0	3,0	2,6
180°C	1,3	1,6	1,6
Vulkanointituloksia:			
30 Jännitysarvo 300%, MPa			
145°C	10,6	12,3	13,1
170°C	9,5	12,0	12,5
Shore-A- kovuus			
35			
145°C	65	69	69
170°C	63	68	68

VZ-aineiden lisääminen vaikuttaa seosten käsitte-
lylämpötiloissa ($< 145^{\circ}\text{C}$) inkubaatioajan huomatta-
van pitenemisen ilman että vulkanointiaika korkeammissa
lämpötiloissa oleellisesti lyhenee ja joka tapauksessa
5 jännitysarvon tehokkaan kohoamisen 300 %:n venytyksen
yhteydessä.

Esimerkki 10

VZ-aineiden vaikutus bis-(2-etyyliamino-4-dietyyli-
amino-s-triatsin-6-yyli)-tetrasulfidin (N) avulla suori-
tettuun kiihdytykseen noki/piihappo-seoksella täytetyssä
10 NR:ssä

		17	18	19
15	RSS 1, ML (1+4) = 70-80	100	100	100
	CORAX N 220	25	25	25
	Ultrasil VN 3 Gran.	25	25	25
	ZnO RS	5	5	5
	Steariininappoa	2	2	2
	Naftolen 2D	3	3	3
20	Protector G 35	1	1	1
	Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5
	Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5
	Vulkacit MOZ	1,43	-	-
	N	-	3	3
25	VZ a	-	-	0,8
	Rikkiä	1,5	0,8	0,8
30	t_I (170°C), min.	4,6	3,8	4,7
	t_I (130°C), min.	33,3	16,8	32,0
	Vulkancintituloksia (170°C):ssa			
35	Jännitysarvo 300 %	3,6	5,9	8,6

N 220/piihappo-seoksella täytetyissä NR-seoksissa aiheuttaa VZa:n (seos 19) lisääminen inkubaatioajan pitenemisen vertailutasolle (seos 17) ja samanaikaisesti jännitysarvon kohoamisen 300 %:n venytyksen yhteydessä verrattuna seoksiin 17 ja 18.

Esimerkki 11

VZ a:n vaikutus noella täytetyssä NR:ssä, jota on kiihdytetty V 143/MOZ-yhdistelmällä

10		20	21	22
	RSS 1, ML (1+4) = 70-80	100	100	100
	CORAX N 220	50	50	50
	ZnO RS	5	5	5
15	Steariinihappoa	2	2	2
	Naftolen ZD	3	3	3
	Protector G 35	1	1	1
	Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5
	Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5
20	Vulkacit MOZ	1,43	0,72	0,72
	V 143	-	0,75	0,75
	VZ a	-	-	0,4
	Rikkiä	1,5	1,5	1,5
25	$D_{\max} - D_{\min}$, (170°C) Nm	8,56	8,24	8,87
	t_I (170°C), min.	4,5	4,1	4,7
	t_I (130°C), min.	22,5	15,0	19,3

30 Käytettäessä N,N'-substituoituja bis-(2,4-diamino-
g-triatsin-6-yyli)-sulfideja yhdessä tavallisten, kaupasta saatavien sulfenamidikiihdytteiden kanssa (seos 21) pitenee VZ a:n lisäyksen johdosta (seos 22) myös inkubaatioaika.

35

Esimerkki 12

VZ b:n vaikutus yhdistelmänä N,N'-substituoitu
bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidi/Si
69-seoksen kanssa noki/piihappo-seoksella täytetyissä
NR-seoksissa

5		23	24	25
	RSS 1, ML (1+4) = 70-80	100	100	100
	CORAX N 220	25	25	25
10	Ultrasil VN 3 Gran.	25	25	25
	Si 69	3,75	3,75	3,75
	ZnO RS	5	5	5
	Steariinihappoa	2	2	2
	Naftolen ZD	3	3	3
15	Protector G 35	1	1	1
	Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5
	Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5
	Vulkacit MOZ	1,43	-	-
	B	-	1,66	1,66
20	VZ b	-	-	0,8
	Rikkiä	1,5	1,5	1,5
	t_I (170°C), min.	4,9	4,2	5,2
25	t_I (130°C), min.	37,5	25,4	36,6

Kuten esimerkistä 12 voidaan todeta, saavutetaan
myös Si 69:n läsnäollessa noki/piihappo-seoksella täy-
tetyssä NR:ssä Scorch-ajan piteneminen.

Esimerkki 13

VZ b:n vaikutus D:tä käyttäen verkkoutetussa, N 220:lla täytetyssä NR-seoksessa, jossa on rikkiä luovuttavaa ainetta.

5	26	27	28
	RSS 1, ML (1+4) = 70-80	100	100
	CORAX N 220	50	50
	ZnO RS	5	5
10	Steariinihappoa	2	2
	Naftolen ZD	3	3
	Protector G 35	1	1
	Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5
	Vulkanox HS	1,5	1,5
15	Vulkacit MOZ	1,43	-
	D	-	1,76
	VZ b	-	0,8
	Rikkiä	1,5	-
	Sulfasan R	-	0,7
20			
	t_I (170°C), min.	4,5	3,2
	t_I (130°C), min.	22,5	11,5

25

30

Myös lisättäessä NR-seoksiin rikkiä luovuttavaa ainetta yhdessä N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa aiheuttaa, kuten seos 28 osoittaa, VZ b:n lisääminen selvän Scorch-ajan pitenemisen vertailuseoksen tasolle, jossa yhteydessä käytetään sulfenamidikiihdytystä ja rikkiä (seos 26).

Esimerkki 14

VZ a:n vaikutus yhdistelmänä N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa N 330:lla täytetyssä BR:ssä

5		29	30	31	32
	Buna CB 10	100	100	100	100
10	CORAX N 330	60	60	60	60
	ZnO RS	3	3	3	3
	Steariinihappoa	2	2	2	2
	Naftolen ZD	15	15	15	15
	Protector G 35	1	1	1	1
15	Vulkanox 4010 NA	1,5	1,5	1,5	1,5
	D	1,76	1,76	-	-
	V 225	-	-	1,5	1,5
	VZ a	-	0,8	-	0,8
	Rikkiä	1,5	1,5	1,5	1,5
20					
	t_I (165°C), min.	4,3	5,7	6,8	9,7
	Vulkanointituloksia 165°C:ssa				
25					
	Jännitysarvo 300 %	7,1	9,8	6,0	8,8

Esimerkki 14 osoittaa N,N'-substituoiduilla bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-di- ja tetrasulfidilla kiihdytetyn, N 330:lla täytetyn polybutadieenin inkubaatioajan pitenemistä ja samanaikaisesti jännitysarvon huomattavaa kohoamista 300 %:n venytyksen yhteydessä.

Esimerkki 15

VZ a:n vaikutus yhdistelmänä kiihdytteinä käytettyjen N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa NR:ssä, jota on jat-

5 kettu BR:llä.

		37	38	39	40	41
	RSS 1, ML (1+4)=70-80	70	70	70	70	70
10	Buna CB 10	30	30	30	30	30
	CORAX N 220	50	50	50	50	50
	ZnO aktiivista	5	5	5	5	5
	steariinihappoa	2	2	2	2	2
	Naftolen ZD	3	3	3	3	3
15	Protektor G 35	1	1	1	1	1
	Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-
	D	-	1,76	1,76	-	-
20	V 225	-	-	-	1,5	1,5
	VZ a	-	-	0,8	-	0,8
	Rikkiä	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8
25	t_I (170°C), min.	3,7	2,7	4,2	4,7	7,1
	t_I (130°C), min.	12,9	6,6	14,0	22,3	45,0

Esimerkki 15 osoittaa, että myös NR:ssä, jota on

30 jatkettu synteetikautsulla, voidaan saavuttaa Scorch-varmuuden selvä paraneminen lisäämällä VZ-aineita.

Esimerkki 16

VZ b:n vaikutus yhdistelmänä kiihdytteinä käytettyjen N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien kanssa N 330:lla täy-
 5 tyissä NBR-seoksissa

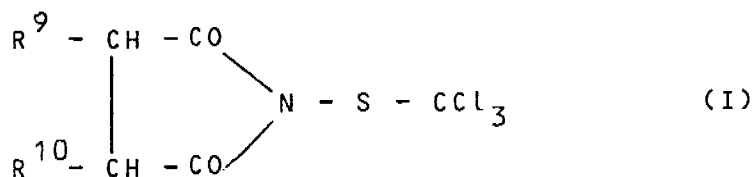
		33	34	35	36
	Perbunan N 3307 NS	100	100	100	100
	CORAX N 330	60	60	60	60
	ZnO aktiivista	5	5	5	5
10	steariinihappoa	1	1	1	1
	Mesamoll	10	10	10	10
	Parafiinia, kiinteätä	1	1	1	1
	Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5
	D	1,76	1,76	-	-
15	V 225	-	-	1,5	1,5
	VZ b	-	0,8	-	0,8
	Rikkiä	1,2	1,2	1,2	1,2
	$D_{\max} - D_{\min}$, (170°C) Nm	9,23	12,95	8,18	12,59
20	t_I (170°C), min	3,5	4,9	4,8	8,4
	vulkanointinopeus				
	$t_{90} - t_{10\%}$, min.	8,2	2,7	9,4	3,1
	Vulkanointituloksia 170°C:ssa				
25	Jännitysarvo	14,0	17,1	11,6	15,5

Lisäämällä VZ b:tä NBR-seoksiin N,N'-substituoitujen bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfidien
 läsnäollessa tulee mahdolliseksi Scorch-varmuuden parane-
 30 minen samalla kun vulkanointinopeus kasvaa. Myöskin tapah-
 tuu jännitysarvon huomattava kohoaminen 300 %:n venytyk-
 sen yhteydessä huolimatta jo hyvin korkeasta lähtötasosta.

Patenttivaatimukset:

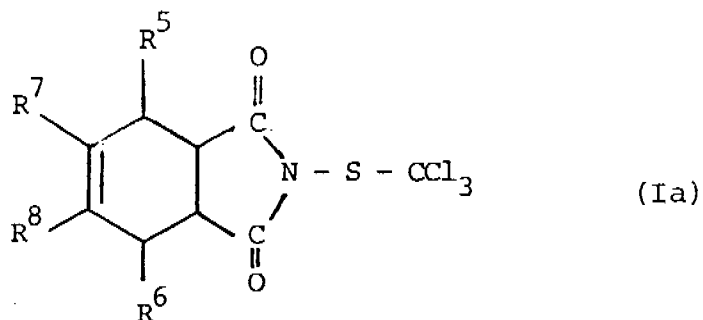
1. Yhdisteiden käyttö, joilla on yleinen kaava

5



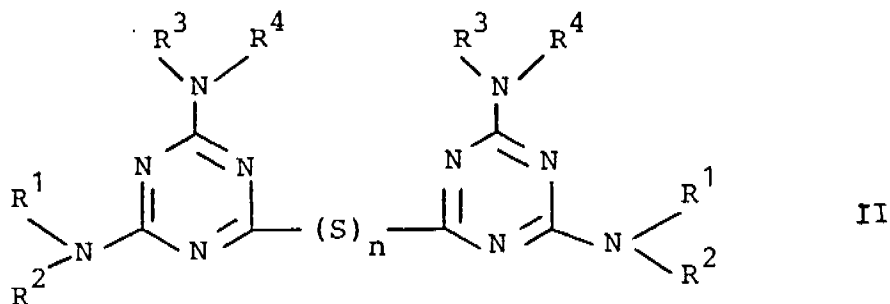
- 10 jossa tarkoittavat $R^9 = H$; $R^{10} = H$; C_1 - C_{16} -alkyyli, undekenyyli, tai R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä dikarboksiimidin 3- ja 4-asemassa olevien hiiliatomien kanssa 6-
- 15 renkaan, joka on tyydytetty tai yksinkertaisesti tai kolminkertaisesti tyydyttämätön ja joka voi olla substituoitu yksinkertaisesti tai kaksinkertaisesti metyyliryhmällä, erityisesti tetrahydroftaali-imidien käyttö, joilla on kaava

20



- 25 jossa $R^7, R^8 = H$, metyyli, R^5 ja R^6 tarkoittavat endo- CH_2 - tai endo-O-siltaa; yhdistelmänä oligosulfidiyhdisteiden kanssa, joilla on kaava

30



35

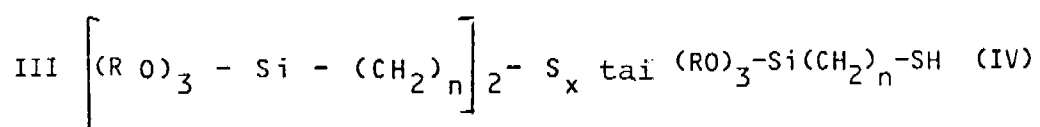
jossa tarkoittavat $R^1, R^2 = H$; $R^2 =$ bentsyyli; $R^2, R^3, R^4 = C_1-C_8$ -alkyyli, allyyli, C_3-C_8 -sykloalkyyli, viime-
 mainittu ei-substituoituna tai substituoituna 1-3 metyy-
 liryhmällä; 2-hydroksietyyli, 3-hydroksipropyyli, 2-hydr-
 oksipropyyli tai R^3 ja R^4 (yhdessä): C_4-C_6 -alkyleeni,
 5 $-(CH_2-CHX)_2Y$, jossa $X = H, CH_3$; $Y = O, S$, $n = 2$ tai 4,
 tai kaavan II mukaisten sellaisten yhdisteiden seoksen
 kanssa, joissa S_n vastaa keskimääräistä tilastollista ket-
 junpituutta, jolloin $n = 4$, vulkanoitavissa kautsuseok-
 10 sissa vulkanoinnin hidasteina, joilla on verkkoutustiheyttä
 lisäävä vaikutus.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen N-trikloorime-
 tyylitioftaali-imidin käyttö.

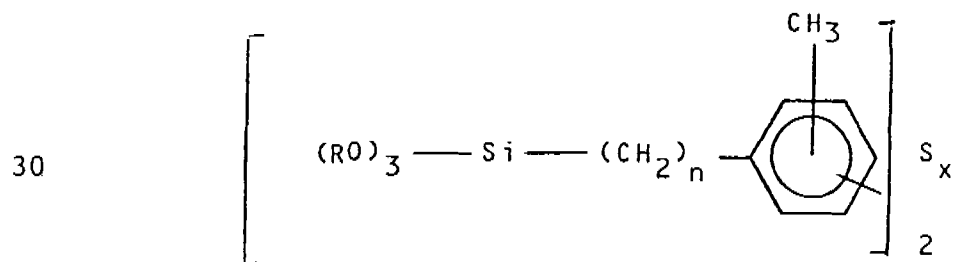
3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen 1,2,3,6-tetra-
 15 hydro-N-(trikloorimetyylitio)-ftaali-imidin käyttö.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden
 käyttö yhdistelmänä tavanomaisten kiihdytteiden kanssa,
 jotka pohjautuvat bentstiatsoliin tai tiuraamiin.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden
 20 käyttö yhdistelmänä organosilaanien kanssa, joilla on
 yleiset kaavat



25 joissa $n = 2; 3$, $x = 2-6$, $R = C_1-C_6$ -alkyyli, sykloheks-
 yyli, tai



jossa $x = 2-6$, edullisesti 3, vulkanoitavissa kautsu-
 35 seoksissa.

6. Yleisten kaavojen (I), (Ia) ja (II) mukaisten yhdisteiden käyttö yhdistelmänä lisäksi käytettyjen rikkiä luovuttavien aineiden kanssa vulkanoitavissa kautsuseoksissa.

5 7. Rikin avulla vulkanoitavat kautsuseokset, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät 0,1-5 osaa kaavojen (I, Ia) mukaisia substituoituja N-trikloorimetyylitiokarboksi-imidejä, samoin kuin 0,1-10 osaa kaavan (II) mukaisia N,N'-substituoituja bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfideja samoin kuin 0,1-10 osaa
10 rikkiä, kulloinkin laskettuna 100 osaa kohti kautsua, jolloin kolmda komponenttia on moolisuhteissa 0,3-1,5:1:0,5-1,5, edullisesti 0,3-1,2:1:0,5-1,5.

 8. Vulkanoitavat kautsuseokset, t u n n e t t u
15 siitä, että ne sisältävät 0,1-5 osaa kaavojen (I, Ia) mukaisia substituoituja N-trikloorimetyylitiokarboksi-imidejä ja 0,1-10 osaa kaavan II, jossa $n = 4$, mukaisia N,N'-substituoituja bis-(2,4-diamino-s-triatsin-6-yyli)-oligosulfideja, kulloinkin laskettuna 100 osaa kohti kaut-
20 sua, jolloin näitä komponentteja on moolisuhteessa 0,3-1,5:1, ja läsnä ei ole lainkaan vapaata rikkiä.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

K 1 669 954 (C08K 1/82)
H 2 456 850 (C08L 7/00)

DK

FR

GB

NO

SE

US

P 3 546 185 (C08F 27/06)

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Erlakki Kointinen

Allekirjoitus