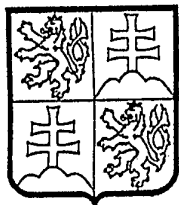


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 589

(21) Číslo přihlášky : 2247 - 87.B

(22) Přihlášeno : 31 03 87

(30) Prioritní data :
01 04 86 - DE - 86/3610794

(40) Zveřejněno : 18 03 92

(47) Uděleno : 20 05 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 07 92

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 07 D 251/52
C 08 J 3/24

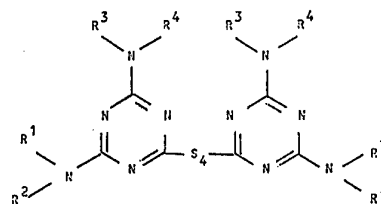
(73) Majitel patentu : DEGUSSA AKTIENGESSELLSCHAFT, FRANKFURT AM MAIN (DE)

(72) Původce vynálezu : SCHWARZE WERNER dr., FRANKFURT AM MAIN,
WOLFF SIEGFRIED, BORNHEIM-MERTEN,
LÄMBERTZ HORST, HÜRTH (DE)

(54) Název vynálezu : N,N'-substituované bis-/2,4-diamino-s-triazin-6-yl/
tetrasulfidy, způsob jejich výroby a použití ve
vulkanizovatelných směsích

(57) Anotace :

N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy obecného vzorce I, kde R^1 představuje atom vodíku, R^2 představuje atom vodíku nebo benzylskupinu, každý ze symbolů R^2 , R^3 a R^4 představuje alkylskupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylskupinu, cykloalkylskupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 methylskupinami, 2-hydroxyethylskupinu, 3-hydroxypropylskupinu, 2-hydroxypropylskupinu nebo R^3 a R^4 společně představují alkylenovou skupinu se 4 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce $-(CH_2-CHX)_2Y$, kde X představuje methylskupinu nebo vodík a Y představuje kyslík nebo síru, se připravují reakcí odpovídajících N,N'-substituovaných diaminomerkaptotriazinů ve vodném alkalickém roztoku s chloridem sirným v inertním organickém rozpouštědle tvořícím s vodným prostředím dvoufázový systém. Popisovaných sloučenin se používá ve vulkanizovatelných kaučukových směsích jako síťovadel, bez síry nebo jako urychlovačů vulkanizace, společně se sírou.



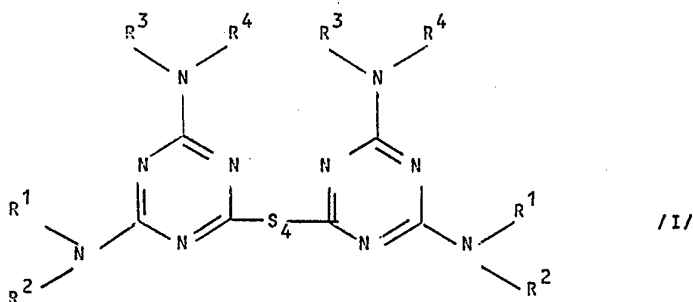
/1/

Vynález se týká N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů, způsobu jejich výroby a jejich použití, jako síťovadel nebo urychlovačů vulkanizace v kaučukových směsích.

N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy jsou známé a jsou popsány v DE patentu č. 1 669 954. Vyrábějí se z odpovídajících N,N'-substituovaných 2,4-diamino-6-merkaptotriazinů oxidací, například jodem, chlornanem sodným nebo peroxidem vodíku. Nejznámější sloučenina z této skupiny je bis-(2-ethylamino-4-diethylaminotriazin-6-yl)disulfid. Disulfidů z této skupiny se může používat v kaučukových směsích, jako urychlovačů.

Úkolem vynálezu je vyvinout sloučeniny, které by zlepšovaly vulkanizační chování kaučukových směsí a které by propůjčovaly z nich vyrobeným vulkanizátům lepší vlastnosti, a vyřešit způsob výroby těchto sloučenin.

Předmětem vynálezu jsou N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy obecného vzorce I



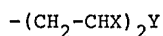
kde

R¹ představuje atom vodíku,

R² představuje atom vodíku nebo benzylskupinu a

každý ze symbolů R², R³ a R⁴ představuje alkylskupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, přednostně s 1 až 4 atomy uhlíku, která je rozvětvená nebo nerozvětvená; allylskupinu, cykloalkylskupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 methylskupinami; 2-hydroxyethylskupinu; 3-hydroxypropylskupinu; 2-hydroxypropylskupinu nebo

R³ a R⁴ společně představují alkylenovou skupinu se 4 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



kde

X představuje methylskupinu nebo vodík a

Y představuje kyslík nebo síru.

Předmětem vynálezu je dále způsob výroby N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl) tetrasulfidů, který se vyznačuje tím, že se vodný alkalický roztok odpovídajícího N,N'-substituovaného 2,4-diamino-6-merkaptotriazinu nechává reagovat ve dvoufázovém systému s roztokem chloridu siřného (S_2Cl_2) v inertním organickém rozpouštědle, v němž je reakční produkt nerozpustný nebo velmi málo rozpustný, při teplotě v rozmezí od -5 do $<20^\circ C$, přednostně při $10^\circ C$. S výhodou se používá alkalického vodného roztoku merkaptotriazinu, který obsahuje alkalický hydroxid v alespoň stechiometrickém množství vzhledem k reakci. Přednostně obsahuje alkalický roztok přebytku alkalického hydroxidu 1 až 20 molárních, vztaženo na použitý merkaptotriazin.

Tento roztok se smísí s rozpouštědlem, ve kterém je konečný produkt reakce nerozpustný nebo jen málo rozpustný, přednostně s alkany s 5 až 10 atomy uhlíku nebo cykloalkany s 5 až 8 atomy uhlíku, které jsou popřípadě substituovány 1 až 3 methylskupinami nebo jejich směsmi. Vzniklá směs se silně míchá a chladí, přednostně na $+10^\circ C$ a za stálého chlazení se k ní přikapává chlorid siřný (S_2Cl_2) v používaném rozpouštědle. Chloridu siřného se používá alespoň v poměru 2 molů merkaptotriazinu na jeden mol chloridu siřného, v závislosti na přebytku alkálie může však tento poměr činit i 2 : 1,1 až 1,2.

Za uvedených podmínek působí chlorid siřný (S_2Cl_2) výlučně kondenzačně.

Vzniklý produkt se obecně známým postupem oddělí a vysuší se s výhodou při teplotě až do $50^\circ C$ za vakua (1,3 kPa).

Sloučenin obecného vzorce I se používá jako síťovadel nebo urychlovačů vulkanizace, které svým účinkem výrazně předčí standardní sloučeniny podle dosavadního stavu techniky.

Průmysl zpracování kaučuku má k dispozici širokou paletu urychlovačů (J. van Alphen, Rubber Chemicals /1977, str. 1 až 46/), sloužících zejména pro vulkanizaci sírou, například benzthiazolylsulfonamidy, benzthiazolyldisulfid a 2-merkaptobenzthiazol nebo jeho zinečnaté soli. Vedle toho existuje řada speciálních sloučenin, jako jsou thiuramdisulfidy a peroxidy, které působí jako síťovadla i bez přidání síry, ale nicméně často se jich používá jako urychlovačů v kombinaci se sírou. Způsob použití závisí na efektu, kterého se má v každém případě dosáhnout.

Velký význam při praktických aplikacích, zahrnujících zejména urychlování vulkanizace elastomerů, mají v současné době benzthiazolylsulfenamidy.

Požadavky kladené na urychlovače se v důsledku nových výrobních postupů, nových výrobků a stálého tlaku na racionalizaci v poslední době ve srovnání s dřívějším do té míry změnil, že dnes již může přinášet těžkosti dostat kvalitativním požadavkům na vulkanizační proces a vlastnosti vulkanizátu za použití urychlovačů nebo síťovadel, které jsou v současné době k dispozici pro urychlovanou vulkanizaci pomocí síry.

Další, v současné době již nezanedbatelnou nevýhodou některých konvenčních urychlovačů (například některých sulfenamidů a thiuramů) je, že během vulkanizačního procesu mohou uvolňovat aminy, které, pokud jsou nitrosovatelné, vedou ke vzniku nitrosaminů ve vulkanizátu. V případě, že tyto urychlovače povedou ke vzniku toxických nitrosaminů, dá se časem očekávat omezení možností jejich aplikace.

Podstatnou nevýhodou benzthiazolylových urychlovačů, zejména benzthiazolylsulfenamidů, je jejich sklon k reverzi, který je stále výraznější se stoupající vulkanizační teplotou při často nezbytně nutném přehřívání vulkanizátů, zejména za použití takových druhů kaučuku, které mají již bez toho sklon k reverzi, jako je přírodní kaučuk a polyisopren a jeho směsi se syntetickými kaučuky. Podobná situace je však i u syntetických kaučuků všeho druhu, pokud není reverzní proces překryt tepelným síťováním. Zvláště při stoupající teplotě vulkanizace se rychlost reverze tak silně zvyšuje, že za prvé, i při optimální vulkanizaci dochází ke znatelnému poklesu hustoty zesíťení, za druhé, vulkanizační optimum místo formy plateau nabývá formu píku, což neobyčejně ztěžuje reprodukovatelné zachování optimálních vlastností vulkanizátu a za třetí, při v mnoha případech nutné převul-

kanizaci dochází k poklesu hustoty zesíťení, kterému se nelze vyhnout, což vede, zejména u tlustostěnných kaučukových výrobků k tomu, že zesíťování vulkanizátu není rovnoměrné. Ve stejné míře, jako roste reverze, dochází i ke zhoršování vlastností vulkanizátu, jako například ke snižování modulu při 300 % protažení nebo odolnosti proti oděru.

V určité míře vede snížení podílu síry a zvýšení podílu urychlovače, tj. použití tzv. Semi-EV-systémů (L. Bateman, 1963, "The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances", str. 522, a dále), ke zmírnění uvedených reverzních účinků. Zeslabení této reverze se však dosahuje prostřednictvím změny struktury síťování (poměru $-S_x-$, $-S-S-$ a $-S-$ vazeb) ve prospěch monosulfidických síťujících struktur, což může nepříznivě ovlivnit vlastnosti vulkanizátu. Toto opatření je však tím méně účinné, čím vyšší se používá vulkanizační teplota.

Tyto nevýhody benzthiazolových urychlovačů omezují jejich použitelnost za zvyšujících se teplot a do jisté míry omezují snahu gumárenského průmyslu zvyšovat produktivitu za použití vyšších teplot vulkanizace.

S překvapením se zjistilo, že N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidy připravované podle vynálezu jsou sloučeniny, které jak při použití jako urychlovačů při vulkanizaci pomocí síry, tak při použití jako síťovadel, tj. bez přidávání síry, propůjčují kaučukovým směsím vyrobeným za jejich použití i při vysokých teplotách vulkanizace mimořádně vysokou reverzní stabilitu, a to i při velmi silném přehřívání. K jinak obvyklému reverznímu procesu za jejich použití buď vůbec nedochází, nebo k němu dochází v malé míře. Překvapující skutečnost, že totiž jsou síťující struktury vzniklé za použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů připravovaných podle vynálezu výjimečně stálé proti reverzi a tepelně stálé, vede při jejich použití v kaučukových směsích i za vysokých teplot vulkanizace k tomu, že se po skončení síťovací reakce jednak dosahuje vysoké úrovně fyzikálně mechanických vlastností vulkanizátu a jednak, že se i při silném přehřívání dlouho udržuje vysoká úroveň fyzikálně mechanických vlastností.

Oba tyto účinky dohromady umožňují zvýšit produktivitu v gumárenském průmyslu zvýšením teploty vulkanizace, aniž by se to projevilo ztrátou výkonových vlastností vulkanizátu.

Ani jen přibližně stejné reverzní stability nelze dosáhnout s obchodně dostupnými polysulfidy, jako je Robac^R P 25 (Robinson, dipentamethylthiuramtetrasulfid) a Tetron^R A (Du Pont, dipentamethylthiuramhexasulfid), nebo s dibenzthiazolyltetrasulfidem.

N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidy obecného vzorce I se hodí pro kaučukové směsi známé z dosavadního stavu techniky, obsahující přírodní kaučuk (NR), isoprenové kaučuky (IR), butadienové kaučuky (BR), styrenbutadienové kaučuky (SBR), isobutylene-isoprenové kaučuky (IIR), ethylen-propylenové terpolymery (EPDM), nitrilové kaučuky (NBR), halogen obsahující kaučuky a také epoxidované přírodní kaučuky (ENR) a jejich směsi. Obzvláštní význam má použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů obecného vzorce I v případech těch typů kaučuku, které mají sklon k reverzi, jako je například přírodní kaučuk, isoprenové a butadienové kaučuky a jejich vzájemné směsi nebo jejich směsi s jinými kaučuky.

N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů obecného vzorce I se používá jako síťovadel v kaučukových směsích v množství 0,2 až 15 dílů hmot., přednostně 0,3 až 8 dílů hmot. na 100 dílů hmot. kaučuku.

Při urychlované vulkanizaci prováděné pomocí síry se N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů obecného vzorce I používá jako urychlovačů v množství 0,01 až 10 a přednostně 0,1 až 5 dílů hmot. na 100 dílů hmot. kaučuku při dávkování síry 0,1 až 10 dílů hmot. Přednostní molární poměr urychlovače podle vynálezu k síře (S_8) je v rozmezí od 1 : 0,5 až 1,5. Pro rozšíření množství variace kinetiky vulkanizace může být účinné používat ve směsi dvou nebo více N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-tri-

azin-6-yl)tetrasulfidů obecného vzorce I, přičemž, aby zůstala zachována shora uvedená množství, zejména přednostní poměr urychlovače a síry, je třeba provádět náhradu jedné látek druhými na molární bázi. Totéž platí i o použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů obecného vzorce I jako síťovadel v nepřítomnosti síry.

Také z důvodů kinetiky může být účelné používat N,N-substituovaných bis-(2,4-diamino-triazin-6-yl)oligosulfidů obecného vzorce I ve směsi s konvenčními urychlovači, například sulfenamidy a thiuramy. Tato opatření jdou někdy na vrub reverzní stálosti ve srovnání s vulkanizáty, jejichž vulkanizace byla urychlována za použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů obecného vzorce I. Naopak může na reverzní chování vulkanizátů působit pozitivně, když se místo částí konvenčních urychlovačů používá N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů obecného vzorce I.

Dalšího podstatného ovlivnění inkubační doby lze za použití sloučenin připravovaných podle vynálezu v kaučukových směsích dosáhnout jejich kombinací s obchodně dostupnými zpomalovači vulkanizace, jako je Santoguard^R PVI (N-cyklohexylthio ftalimid) a Vulkalent^R E [N-fenyl-N-(trichlormethylsulfenyl)benzensulfonamid]. Jako nejúčinnější zpomalovač se ukázal Vulkalent^R E firmy Bayer AG. Se zvyšujícím se přídavkem Vulkalentu^R E dochází k lineárnímu nárůstu inkubační doby směsí obsahujících N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy.

Když se používá N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů jako síťovadel, ukázalo se účelné dodržovat molární poměr N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů k Vulkalentu E na hodnotě 1 : 0,5 až 1,5, přednostně 1 : 0,8 až 1,2 hmot. dílu na 100 dílů hmot. kaučuku.

Větší význam má použití zpomalovačů, zejména Vulkalentu E, při urychlované vulkanizaci pomocí síry za použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů nebo jejich směsí. Přitom je někdy vedle zamýšleného prodloužení inkubační doby síťovací reakce pozorováno mírné snížení rychlosti síťování, které však lze vyrovnat zvýšením teploty, a nepatrný pokles reverzní stálosti. V tomto případě se jako účelné také ukázalo dodržovat molární poměr N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů podle vynálezu k Vulkalentu E na hodnotě 1 : 0,5 až 1,5, přednostně 1 : 0,8 až 1,2, přičemž obsah síry se v závislosti na druhu směsi udržuje mezi 0,1 až 10, přednostně 0,5 až 8 díly hmot., vztaženo na 100 dílů hmot. kaučuku.

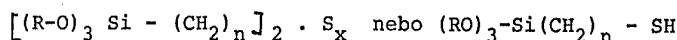
Za použití doporučeného dávkování je možno vyřešit mnohé z uvedených vulkanizačních problémů, aniž by současně došlo k podstatnému zhoršení vlastností vulkanizátu, které je tomuto vynálezu cizí.

Směsi, které obsahují pouze kyselinu křemičitou nebo směs sazí a kyseliny křemičité s vyšším podílem kyseliny křemičité než 15 dílů na 100 dílů kaučuku, jsou pomocí konvenčních vulkanizačních systémů na bázi síry jen obtížně síťovatelné, pokud je takové síťování vůbec proveditelné. Jednak podléhají obzvláště reverzi a jednak je u nich nemožné nastavit hustotu zesíťení na hodnotu předem danou požadavky na hotový výrobek. To je jeden z důvodů, proč se kyseliny křemičité přednostně používají v podešvových materiálech, ale doposud zřídka v dynamicky namáhaných výrobcích.

S překvapením se podařilo za použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů obecného vzorce I dosáhnout u směsí obsahujících směs černě a běloby, ve kterých činí podíl kyseliny křemičité více než 15 dílů na 100 dílů kaučuku, a také u směsí plněných kyselinou křemičitou prakticky eliminace reverze za současného zvýšení hustoty zesíťení, což se u směsí obsahujících kyselinu křemičitou projevuje pro směs obsahující kyselinu křemičitou vysokou úrovní hodnot napětí. Tohoto efektu se dosahuje, když se používá sloučenin podle vynálezu, jak jako urychlovačů, tak jako síťovadel (bez síry).

Další možnost použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasul-

fidů obecného vzorce I spočívá v jejich kombinované aplikaci s oligosulfidickými organosilany, například látkami obecných vzorců



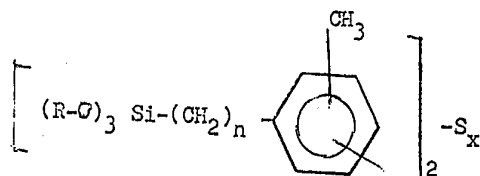
kde

n představuje číslo 2 nebo 3,

x představuje číslo 2 až 6 a

R představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo cyklohexylskupinu

nebo



kde

x představuje číslo 2 až 6, s výhodou 3, a

R představuje methylskupinu nebo ethylskupinu,

přednostně s bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfidem (Si 69, Degussa AG).

N,N'-substituovaných bis-(2,4-amino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů obecného vzorce I se může s výhodou používat jak při síťování pomocí organosilanů, v nepřítomnosti síry, místo urychlovačů popsaných v DE patentu č. 25 36 674, tak při vulkanizaci sírou v přítomnosti organosilanů podle DE patentu č. 2 255 577 a také při výrobě reverzně stálých kaučukových směsí obsahujících organosilany, prostřednictvím sestavení rovnovážných vytvrzovacích systémů podle DE patentu č. 2 848 559.

To platí jak pro směsi plněné sazemí, tak pro směsi obsahující směs sazí a kyseliny křemičité, i pro směs vyrobené pouze za použití kyseliny křemičité. Ani přídavek minerálních plnidel nepůsobí nepříznivě v žádné ze shora uvedených směsí. Přitom se v přítomnosti plnidel na bázi kyseliny křemičité nebo směsí sazí a kyseliny křemičité tvoří vazby kaučuk/plnidlo (Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, svazek 8, 1977, str. 516 až 523, svazek 10, 1979, str. 760 až 765 a svazek 4, 1981, str. 280 až 284) nebo, v přítomnosti sazí, vazby kaučuk - kaučuk.

Ke tvorbě síťovacích míst kaučuk/kaučuk, v přítomnosti sazí nebo síťovacích míst kaučuk/plnidlo, v přítomnosti kyseliny křemičité, nebo obou druhů vazeb, v případě směsí sazí a kyseliny křemičité ve všech poměrech, dochází, když se N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů obecného vzorce I používá jak samotných, tak ve vzájemných směsích nebo ve směsi s konvenčními urychlovači spolu s konvenčními donory síry, jako je například Sulfasan^R R (morfolindisulfid).

Sloučenin podle vynálezu se používá v kaučukových směsích, které mohou obsahovat další obvyklé složky jako jsou například

- obvyklé vyztužující systémy, tj. retortové saze, plynové saze, lampové saze, termální saze, acetylenové saze, obloukové saze, CK-saze, atd., ale i syntetická plniva, jako jsou kyseliny křemičité, silikáty, hydráty oxidu hlinitého, různé druhy uhličitanu vápenatého a přírodní plniva, jako hlinky, křemičité křídly, křídly, mastky atd., a plniva modifikovaná silany a jejich směsi v množství 5 až 300 dílů na 100 dílů kaučuku, přednost se dává zejména kyselinám křemičitým a silikátům;
- oxid zinečnatý a kyselinu stearovou, jako promotory vulkanizace, v množstvích 0,5 až 10 dílů na 100 dílů kaučuku;

- běžně používané antioxidanty, antiozonanty a prostředky proti únavě, jako je například IPPD, TMQ, atd. a také vosky, jakožto světelné stabilizátory, a jejich směsi;
- libovolná změkčovadla, jako například aromatická, naftenická, parafinická nebo syntetická změkčovadla a jejich směsi;
- popřípadě další silany, jako jsou γ -chlorpropyl-trialkoxysilany, vinyltrialkoxysilany a aminoalkyltrialkoxysilany, a jejich směsi v množství 0,1 až 15, přednostně 1 až 10 dílů na 100 dílů plniv obsahujících silanolové skupiny, jako jsou kyseliny křemičité, silikáty, hlinky, atd.;
- případná barviva a prostředky usnadňující zpracování, v obvyklém dávkování.

Rozsah aplikací, ve kterých se může používat kaučukových směsí obsahujících N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidy, zahrnuje použití při výrobě pneumatik, při výrobě technických výrobků, jako dopravních pásů, klínových řemenů, tvářených výrobků, hadic s vložkou nebo bez ní, válcovaných kaučukových výrobků, obložení, vstříkovaných profilů, fólií, spodků a svršků obuvi, kabelů a plnopryžových obručí.

Jako příklady sloučenin podle vynálezu je možno uvést následující produkty:

- A bis-(2-ethylamino-4-diisopropylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid,
- B bis-(2-n-butylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid,
- C bis-(2-isopropylamino-4-diisopropylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid
- D bis-(2-ethylamino-4-diisobutylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid
- E bis-(2-ethylamino-4-di-n-propylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid
- F bis-(2-n-propylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid
- G bis-(2-n-propylamino-4-di-n-propylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid
- H bis-(2-n-butylamino-4-di-n-propylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid
- I bis-(2-ethylamino-4-di-n-butylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid

Příklad 1

454 g 2-ethylamino-4-diethylamino-6-merkaptotriazinu se rozpustí v roztoku hydroxidu sodného připraveného z 84 g hydroxidu sodného a 1,5 litru vody.

Roztok se předloží do 4 litrové tříhrdlé baňky, přidá se k němu 1,5 litru lehkého benzínu (o teplotě varu 80 až 110 °C) a směs se ochladí za silného míchání na 0 °C.

V průběhu 20 minut se ke směsi připustí 137 g chloridu siřného (S₂Cl₂) ve 100 ml benzínu, přičemž se dbá na to, aby teplota nepřekročila +5 °C.

Tetrasulfid se ihned vyloučí. Po skončení reakce se směs ještě pět minut míchá a potom se produkt odfiltruje a promyje.

Jemný sněhobílý prášek se vysuší při teplotě 40 až 45 °C za vakua 1,56 kPa.

Výtěžek je 499,5 g, což činí 97,1 % teorie, teplota tání 149 až 150 °C.

Analýza:

bis-(2-ethylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfid,

molekulová hmotnost 516, C₁₈H₃₂N₁₀S₄

vypočteno C 41,9, H 6,2, N 27,1, S 24,8,

nalezeno C 41,8, H 6,5, N 26,8, S 24,8.

TLC a HPLC-analýza ukazují, že produkt obsahuje 97,1 % lineárního tetrasulfidu.

Příklad 2

56,6 g 2-ethylamino-4-di-n-butylamino-6-merkaptotriazinu se rozpustí v roztoku 8,8 g hydroxidu sodného ve 250 ml vody. Ke směsi se přidá 250 ml benzínu a vzniklá směs se za dobrého míchání ochladí na 5 °C. Potom se připustí roztok 13,5 g chloridu siřného (S_2Cl_2) ve 30 ml benzínu. Ihned se vytvoří bílá usazenina. Po skončení reakce se reakční směs zpracuje způsobem uvedeným v příkladu 1. Výtěžek činí 56 g, což odpovídá 89,2 % teorie.

Analýza:

$C_{26}H_{48}N_{10}S_4$ (molekulová hmotnost 628)

vypočteno: C 49,68, H 7,64, N 22,29, S 20,38,

nalezeno: C 49,59, H 7,59, N 22,18, S 20,40.

HPLC-analýza: stupeň čistoty > 96 %.

Příklad 3

107,6 g 2-i-propylamino-4-diisopropylamino-6-merkaptotriazinu se rozpustí v roztoku hydroxidu sodného připraveném ze 17,6 g hydroxidu sodného a 600 ml vody a ke vzniklému roztoku se přidá 600 ml methylenchloridu.

Ke vzniklé směsi se při teplotě 0 až 5 °C připustí 27 g chloridu siřného (S_2Cl_2) v 50 ml methylenchloridu. Po skončení reakce se organická fáze oddělí v dělicí nálevce, vysuší a za vakua odpaří. Získá se amorfni prášek o teplotě měknutí 90 °C.

Výtěžek je 112,5 g, což odpovídá 94 % teorie.

Analýza:

$C_{24}H_{44}N_{10}S_4$ (molekulová hmotnost 600)

vypočteno: C 48,0, H 7,33, N 23,3, S 21,3,

nalezeno: C 48,2, H 7,36, N 23,01, S 20,95.

Zkušební normy

Zkoušení fyzikálních vlastností se provádí při teplotě místnosti podle následujících norem:

	norma/předpis	jednotky
pevnost v tahu, tažnost a hodnota napětí na 6 mm tlustých kroužcích	DIN 53504	MPa
tvrdost Shore A	DIN 53505	-
odraz míče (Firestone-Ball Rebound)	AD 20245	%
reverze	DE patent 2848559	
inkubační doba t_i	DIN 53529	min
doba navulkanizování směsi	ASTM D 2084	min

V aplikačních příkladech se používá názvů a zkratk, které mají tento význam:

RSS:	Ribbed Smoked Sheet (přírodní kaučuk)
CORAX ^(R) N 220:	saze, povrchová plocha (BET) 120 m ² /g (Degussa)
Naftolen ^(R) ZD:	uhlovodíkové změkčovadlo
Ingraplast ^(R) NS:	změkčovadlo z naftenických uhlovodíků

Vulkanox ^(R) 4010 NA:	N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin
Vulkanox ^(R) HS:	poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin
Mesamoll ^(R) :	ester alkylsulfonové kyseliny a fenolu a kresolu
Robac P 25:	dipentamethylthiuramtetrasulfid
Tetrone A:	dipentamethylthiuramhexasulfid
Protektor ^(R) G 35:	antiozonant-vosk
Vulkacit ^(R) MOZ:	benzthiazolyl-2-morfolinosulfenamid
Vulkacit ^(R) Mercapto:	2-merkaptobenzthiazol
Vulkacit ^(R) Thiuram:	tetramethylthiurammonosulfid
Vulkacit ^(R) CZ:	N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
Vulkalent ^(R) E:	N-fenyl-N-(trichlormethylsulfenyl)benzensulfonamid
PVI:	N-cyklohexylthioftalimid
Ultrasil ^(R) VN 3:	sražená kyselina křemičitá (Degussa)
gran.	granulát
V 143:	bis-(2-ethylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)di-sulfid
Vulkacit ^(R) NZ:	benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamid

Příklad 4

Reverzní stabilita pomocí N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy síťovaných (bez síry) NR směsí plněných N220

Směs číslo	1	2	3	4
RSS 1, ML 4=70-80	100	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50	50
ZnO RS	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-
V 143	-	1,29	-	-
Santoguard PVI	-	0,4	-	-
B	-	-	3,34	-
D	-	-	-	4,10
síra	1,5	1,5	-	-

Reverze:

$D_{\max}^{-D}(\max+60')$	30,1	8,6	2,3	2,1
$D_{\max}^{-D}_{\min}$				

při vulkanizační teplotě 170 °C

Když se N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů podle vynálezu používá jako síťovadel bez síry, dodávají výjimečnou reverzní stabilitu NR-směsím plněným sazemí (směsí 3 až 4) ve srovnání se směsí obsahující semi-EV-systém (směs 1) nebo směsí obsahující bis-(2-ethylamin-4-diethylamin-s-triazin-6-yl)-disulfid (V 143) (směs 2).

Příklad 5

Reverzní stabilita NR-směsí plněné kyselinou křemičitou N220 a zesíťované N,N'-substituovanými bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidy (bez síry)

Směs číslo	8	9	10	11	12
RSS 1, ML (1+4=70-80)	100	100	100	100	100
CORAX N 220	25	25	25	25	25
Ultrasil VN 3 gran.	25	25	25	25	25
ZnO RS	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-
C	-	3,48	-	-	-
E	-	-	3,46	-	-
G	-	-	-	3,62	-
I	-	-	-	-	3,78
síra	1,5	-	-	-	-
reverze:					
$\frac{D_{\max} - D_{(\max+60')}}{D_{\max} - D_{\min}} \%$	47,1	1,8	2,4	3,3	6,2

při vulkanizační teplotě 170 °C

NR-směsí obsahující kyselinu křemičitou vykazují silné reverzní projevy i za použití semi-EV-systémů (směs č. 8). Když se jako síťovadlo podle vynálezu použije N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů (směsí č. 9 až 12), dosáhne se za jinak stejného složení směsí téměř úplného potlačení reverze.

Příklad 6

Odolnost proti reverzi NR-směsí plněných N 220 a urychlovaných N,N'-substituovanými bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidy

směs číslo	16	17	18	19	20
RSS 1, ML (1+4)=70-80	100	100	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50	50	50

směs číslo	16	17	18	19	20
ZnO RS	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-
B	-	1,66	-	-	-
C	-	-	1,74	-	-
D	-	-	-	1,76	-
E	-	-	-	-	1,73
síra	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8
$D_{\max} - D_{(\max+60')} \%$	31,9	0,4	0,0	0,0	1,3
$D_{\max} - D_{\min}$					
při vulkanizační teplotě 170 °C					
Vlastnosti vulkanizátu při 170 °C,					
t 95 %					
pevnost v tahu	23,0	22,6	24,1	21,3	20,8
napětí při 300 % protažení	9,6	10,9	10,9	10,5	9,1

Odolnost proti reverzi NR-směsí plněných N220 a urychlovaných N,N'-substituovanými bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidy

směs číslo	21	22	23	24
RSS 1, ML (1+4)=70-80	100	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50	50
ZnO RS	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1
F	1,65	-	-	-
G	-	1,81	-	-
H	-	-	1,82	-
I	-	-	-	1,82
síra	0,8	0,8	0,8	0,8

směs číslo	21	22	23	24
reverze:				
$\frac{D_{\max} - D_{(\max+60')}}{\%}$	1,3	2,0	1,2	2,1
$D_{\max} - D_{\min}$				
při vulkanizační teplotě 170 °C				
vlastnosti vulkanizátu při 170 °C,				
t 85 %				
pevnost v tahu	19,9	22,1	22,0	23,2
napětí při 300 % protažení	10,4	10,8	11,9	10,5

Při ekvimolárním dávkování rychlovače je možno v případě N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů snížit množství síry. Přesto se dosahuje vyšší hodnoty napětí při 300 % protažení. Směsi vyrobené za použití N,N'-disubstituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů nebo -oligosulfidů (směsi 17 až 27) jsou výjimečně reverzně stálé ve srovnání se směsí obsahující semi-EV-systém (směs č. 16).

Příklad 7

Porovnání účinnosti urychlování sulfenamidem a N,N'-substituovaným bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidem v případě N 220 plněných NR směsí za stejného dávkování S₈

směs číslo	28	29
RSS 1 ML (1+4)=70-80	100	100
CORAX N 220	50	50
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	2	2
Naftolen ZD	3	3
Protector G 35	1	1
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5
Vulkacit MOZ	1,43	-
D	-	1,76
síra	1,5	1,5
reverze:		
$\frac{D_{\max} - D_{(\max+60')}}{\%}$	31,9	5,1
$D_{\max} - D_{\min}$		
při vulkanizační teplotě 170 °C		
vlastnosti vulkanizátu		
při 160 °C, t 95 %		
napětí při 300 % protažení MPa	10,6	12,8
tvrdost Shore-A	63	64

Příklad 6 ukazoval porovnání MOZ s N,N'-substituovanými bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidy, při rozdílné koncentraci síry. Když se naproti tomu udržuje koncentrace síry konstantní při ekvimolárním množství urychlovače, zůstává rozdíl v reverzi zachován, ale hodnota napětí při 300 % protažení výrazně vzroste.

Příklad 8

Směs N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu s donorem síry v NR směsi plněné N 220

směs číslo	34	35
RSS 1 ML (1+4)=70-80	100	100
CORAX N 220	50	50
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	2	2
Naftolen ZD	3	3
Protector G 35	1	1
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5
Vulkacit MOZ	1,43	-
Sulfasan R	-	0,7
D	-	1,76
síra	1,5	-

reverze:

$D_{\max} - D_{(\max+60')}$		
%	30,6	2,1

$D_{\max} - D_{\min}$

při vulkanizační teplotě 170 °C

Ve srovnání s konvenčním urychlováním sulfenamidem (směs 34) se dosáhne za použití N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu a donoru síry Sulfasanu R (směs 35) výrazného zlepšení reverze.

Příklad 9

Směs obchodně dostupných urychlovačů s N,N'-substituovaným bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidem v NR-směsích plněných N 220.

směs číslo	36	37	38	39	40
RSS 1, ML (1+4)=70-80	100	100	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50	50	50
ZnO RS	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

směs číslo	36	37	38	39	40
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	0,71	1,5	-	-
Vulkacit DM	-	-	-	1,56	0,78
B	-	0,8	1,58	-	0,8
síra	1,5	1,5	-	1,5	1,5
reverze:					
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	28,7	16,8	5,7	31,2	16,1
$D_{\max} - D_{\min}$					
při vulkanizační teplotě 170 °C					
Vlastnosti vulkanizátu při 170 °C					
napětí při 300 % protažení,					
t 95 %	11,3	11,9	6,8	9,0	11,4
t 95 % + 90'	8,9	10,7	6,7	7,5	10,5

Směs obchodně dostupných urychlovačů s N,N'-substiovaným bis-(2,4-diamino-
s-triazin-6-yl)-tetrasulfidem v NR-směsích plněných N 220

směs číslo	41	42	43	44
RSS 1, (ML 1+4)=70-80	100	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50	50
ZnO RS	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1
Vulkacit DM	1,56	-	-	-
Vulkacit Merkaptó	-	1,2	0,6	1,2
B	1,58	-	0,8	1,58
síra	-	1,5	1,5	-
reverze:				
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	4,1	28,7	14,9	4,5
$D_{\max} - D_{\min}$				
při vulkanizační teplotě 170 °C				
Vlastnosti vulkanizátu při 170 °C				
napětí při 300 % protažení t 95 %				
t 95 % + 80'	7,0	7,8	11,3	5,9
t 95 % + 80'	6,9	6,5	10,8	5,9

Společné použití obchodně dostupných urychlovačů s N,N'-substituovanými bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy (směsi 37, 40, 41) vede k jasněmu zlepšení reverzního chování ve srovnání se samotným použitím obchodně dostupných urychlovačů (směsi 36, 39, 42). Dalšího zvýšení reverzní stálosti se může dosáhnout tím, že se vypustí síra (směsi č. 38, 41 a 44).

Příklad 10

Reverze při urychlování látkou B v NR-směsích plněných směsí sazí a kyseliny křemičité

směs číslo	49	50
RSS 1 ML (1+4)=70-80	100	100
CORAX N 220	25	25
Ultrasil VN 3 gran.	25	25
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	2	2
Naftolen D	3	3
Protector G 35	1	1
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5
Vulkacit MOZ	1,43	-
B	-	1,67
síra	1,5	0,8

reverze:

$D_{\max} - D_{(\max+60')}$	%	46,7	10,8
$D_{\max} - D_{\min}$			

při vulkanizační teplotě 170 °C

Při náhradě sulfenamidového urychlovače (směs 49) N,N'-substituovaným bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidem (směs 50) drasticky poklesne reverze.

Příklad 11

N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy v SBR-směsích plněných N 220

směs číslo	51	52	53
SBR 1500	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50
ZnO RS	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3
Protector G 35	1	1	1
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5

směs číslo	51	52	53
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-
B	-	1,66	-
F	-	-	1,58
síra	1,5	1,5	1,5
reverze:			
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	12,9	11,3	11,5
$D_{\max} - D_{\min}$			
při vulkanizační teplotě 170 °C			
vlastnosti vulkanizátu při 170 °C,			
t 95 %			
pevnost v tahu	20,6	21,3	20,8
napětí při 300 % protažení	10,0	11,6	12,2
tažnost	460	440	420
tvrdost Shore	61	63	63

Při stejném dávkování síry vykazují N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy (směsi 52 a 53) v SBR 1500 výrazně vyšší hodnotu napětí a mírně zlepšené reverzní vlastnosti oproti konvenčnímu urychlování (směs 51).

Příklad 12

N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy ve směsích isoprenového kaučuku plněných N 220

směs číslo	56	57
polyisopren 3,4	100	100
CORAX N 220	50	50
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	2	2
Naftolen ZD	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5
Protector G 35	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-
B	-	1,76
síra	1,5	0,8
reverze:		
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ (%)	21,0	2,1
$D_{\max} - D_{\min}$		

při vulkanizační teplotě 170 °C

vlastnosti vulkanizátu při 170 °C

napětí při 300 % protažení, t 95 %	7,9	6,6
t 95 % + 80'	6,2	6,8

I u polyisoprenového kaučuku se dosáhne za použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-di-amino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů (směs 57) výrazného zlepšení reverze ve srovnání se směsí obsahující konvenční urychlovač (směs 56). Toto zlepšení se také projevuje stálostí vlastností vulkanizátu při značném přehřívání.

Příklad 13

N,N'-substituované bis-(2,4-diaminotriazin-6-yl)tetrasulfidy v EPDM směsích plněných N 220

směs číslo	60	61
Buna AP 451	100	100
CORAX N 220	50	50
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	2	2
Ingraplast NS	10	10
Vulkacit Thiuram	1	-
Vulkacit Mercapto	0,5	-
B	-	2,93
síra	1	1
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$		
%	3,3	0,0
$D_{\max} - D_{\min}$		

při vulkanizační teplotě 160 °C.

EPDM-směsi, které jsou samy o sobě odolné proti reverzi, vykazují další snížení reverze až na nulu, když se konvenční směsi urychlovačů (směs 60) nahradí N,N'-substituovanými bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy (směs 61).

Příklad 14

N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy v NBR směsích plněných N 220

směs číslo	63	64
Perbunan N 3307 NS	100	100
CORAX N 220	60	60
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	1	1
parafín tuhý	1	1

směs číslo	63	64
Mesamoll	10	10
Vulkanox HS	1,5	1,5
Vulkacit CZ	1,5	1,5
D	-	1,76
síra	1,2	1,2
reverze:		
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	8,6	5,4
$D_{\max} - D_{\min}$		
při vulkanizační teplotě 170 °C.		
Vlastnosti vulkanizátu při 170 °C,		
t 95 %		
napětí při 300 % protažení	11,8	14,0
tvrdost Shore	68	69

Při stejném obsahu síry dochází oproti referenční směsi (směs 63) za použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů (směs 64) v NBR k silnému zvýšení hodnoty napětí při 300 % protažení za současného snížení reverze.

Příklad 15

Reverzní stabilita v případě BR-směsí plněných N 220, které obsahují N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidy

směs číslo	66	68
Buna CB 10	100	100
CORAX N 220	60	60
ZnO RS	3	3
kyselina stearová	2	2
Naftolen ZD	15	15
Protector G 35	1	1
Vulkanox 4010 NA	1,5	1,5
Vulkacit NZ	1,5	-
D	-	1,76
síra	1,5	1,5
reverze:		
$D_{\max} - D_{(\min+60')}$ %	30,3	19,1
$D_{\max} - D_{\min}$		
při vulkanizační teplotě 170 °C		
vlastnosti vulkanizátu při 170 °C		
napětí při 300 % protažení t 95 %	8,6	8,2
t 95 % + 75'	5,6	6,6

Díky nižší reverzi BR-směsí, jejichž vulkanizace je urychlována látkou D (směs 68) je pokles hodnoty napětí při 300 % protažení při silném přehřívání výrazně zmenšen ve srovnání s referenční směsí (směs 66).

Příklad 16

N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy ve směsích na bázi NR/BR plněných N 220

směs číslo	69	70	71
RSS 1, ML (1+4)=70-80	70	70	70
Buna CB 10	30	30	30
CORAX N 220	50	50	50
ZnO RS	5	5	5
kyselina stearová	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
Protector G 35	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-
C	-	1,74	-
D	-	-	1,76
síra	1,5	0,8	0,8
reverze:			
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	32,0	15,8	20,6
$D_{\max} - D_{\min}$			

při vulkanizační teplotě 170 °C.

Směsi na bázi NR a polybutadienu (směsi 70 a 71) vykazují za použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů ve srovnání se směsí obsahující semi-EV-systém (směs 69) výrazné snížení reverze.

Příklad 17

Síťování přírodního kaučuku epoxidovaného z 50 % (ENR 50) plněného N 220 pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidu

směs číslo	73	74
ENR 50	100	100
CORAX N 220	50	50
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	2	2
Vulkanox HS	2	2
Vulkacit MOZ	2,4	-
Vulkacit Thiuram	1,6	-

směs číslo	73	74
C	-	4,6
síra	0,3	0,3
reverze:		
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	6,7	0,0
$D_{\max} - D_{\min}$		
při vulkanizační teplotě 150 °C		
vlastnosti vulkanizátu při 150 °C,		
t 95 %		
pevnost v tahu	18,7	23,7
napětí při 300 % protažení	18,0	18,4
strukturní pevnost	12	14
tvrdost Shore	75	76

Použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů (směs 74) vede ve srovnání s použitím běžných urychlovačů (směs 73) ke zlepšení reverze při zachování hodnoty napětí při 300 % protažení a značném zvýšení strukturní pevnosti.

Příklad 18

Působení Vulkalentu E při síťování NR-směsí plněných N 220 a kombinací N 220/kyselina křemičitá, které se provádí bez síry působením N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů

směs číslo	76	77	78	79	80	81
RSS 1, ML (1+4)=70-80	100	100	100	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50	25	25	25
Ultrasil VN 3 gran.	-	-	-	25	25	25
ZnO RS	5	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3	3
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
Protector G 35	1	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	1,43	-	-
C	-	3,79	3,79	-	2,84	2,84
Vulkalent E	-	-	3,2	-	-	2,4
síra	1,5	-	-	1,5	-	-
reverze:						
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	32,5	4,1	4,5	47,8	5,4	5,5
$D_{\max} - D_{\min}$						
při vulkanizační teplotě 170 °C						
ti 170 °C (min)	4,2	2,8	4,6	4,7	3,0	4,7

Pomocí přísady Vulkalentu E se u NR-směsí plněných N 220 a kombinací N 220/kyselina křemičitá a síťovaných látkou C dosáhne požadovaného prodloužení inkubační doby, aniž by se zhoršila reverze.

Příklad 19

Zpomalovací účinek Vulkalentu E na vulkanizaci NR-směsí vulkanizovaných pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-triazin-6-yl)tetrasulfidu plněných N 220

směs číslo	82	83	84
RSS 1, ML 4=70-80	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50
ZnO RS	5	5	5
kyselina stearová	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
Protector G 35	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-
B	-	1,66	1,66
síra	1,5	0,8	0,8
Vulkalent E	-	-	1,2
ti(min) při 170 °C	3,8	3,0	4,4
vlastnosti vulkanizátu při 170 °C,			
t 95 %			
napětí při 300 % protažení	10,6	10,2	11,5

Přídavek Vulkalentu E do směsi urychlovaných urychlovačem B vede ke zvýšení inkubační doby ti nad úroveň dosažitelnou u konvenční směsi urychlované MOZ (směs 82).

Příklad 20

Účinek N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů s přísadou Vulkalentu E v NR-směsích plněných N 220 v závislosti na teplotě

směs číslo	87	88	89
RSS 1 ML (1+4)=70-80	100	100	100
CORAX N 220	50	50	50
ZnO RS	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3
Protector G 35	1	1	1
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5

směs číslo	87	88	89
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5
Vulkacit MOZ	1,43	-	-
B	-	1,66	1,66
Vulkalent E	-	-	1,2
síra	1,5	0,8	0,8
reverze:			
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %			
$D_{\max} - D_{\min}$			
při zkušební teplotě 145 °C	7,9	0,0	0,0
při zkušební teplotě 160 °C	25,6	0,0	1,9
při zkušební teplotě 170 °C	30,9	0,4	3,6
při zkušební teplotě 180 °C	39,1	2,6	5,5

Z příkladu 20 je zřejmé, že za použití čistých N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů jako urychlovačů (směs 88) nebo jejich směsí s Vulkalentem E (směs 89) se dosáhne oproti použití konvenčních urychlovačů (směs 87) výrazné necitlivosti reverze na teplotě.

Příklad 21

Účinek Vulkalentu E na NR-směsi síťované N,N'-substituovaným bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidem a plněné N 220

směs číslo	90	91	92
RSS 1, ML (1+4)=70-80	100	100	100
Ultrasil VN 3 gran.	25	25	25
CORAX N 220	25	25	25
ZnO RS	5	5	5
kyselina stearová	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
Protector G 35	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-
D	-	3,5	3,5
Vulkalent E	-	-	1,2
síra	1,5	0,8	0,8
doba navulkanizování směsi			
při 130 °C (min)	29,5	15,0	28,5
při 170 °C (min)	4,5	3,4	4,4

Pomocí Vulkalentu E je možno při urychlování N,N'-substituovanými bis-(2,4-diamino-

-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy (směsi 91 a 92) nastavit dobu navulkanizování směsi srovnatelnou s aplikací MOZ.

Příklad 22

Současné použití N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidu a Si 69 s nebo bez Vulkalentu E v NR-směsích plněných N 220/VN

směs číslo	95	96	97	98	99
RSS 1, ML (1+4)=70-80	100	100	100	100	100
CORAX N 220	25	25	25	25	25
Ultrasil VN 3 gran.	25	25	25	25	25
Si 69	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
ZnO RS	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-
B	-	2,2	2,2	1,66	1,66
Vulkalent E	-	-	1,6	-	1,2
síra	1,5	-	-	0,8	0,8
reverze:					
$D_{\max} - D_{(\max+60')} \%$	19,6	0,0	0,0	0,0	0,0
$D_{\max} - D_{\min}$					
při vulkanizační teplotě 170 °C					
ti při 170 °C (min)	4,6	4,2	5,7	4,2	5,2

Při společném použití N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidů a Si 69 se získají reverze prosté směsi jak se sírou, tak i bez síry (směsi 96, 98) na rozdíl od směsi s konvenčním urychlovačem a silanem (směs 95). Přísada Vulkalentu E vede i v tomto případě k prodloužení doby navulkanizování, aniž by se přitom znovu objevila reverze (směsi 97 a 99).

Příklad 23

Síťování NR-směsí plněných kombinací N 220/kyselina křemičitá za použití N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu bez síry

RSS 1	100	100	100	100	100	100	100
CORAX N 220	25	25	25	25	25	25	25
Ultr. VN 3 gran.	25	25	25	25	25	25	25
ZnO RS	5	5	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3	3	3

Vulkanox 4010 NA	2,5	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	1,5
Protector G 35	1	1	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-	-	-
D	-	2	3	4	5	6	7
síra	1,5	-	-	-	-	-	-
$\frac{D_{\max} - D_{(\max+60')}}{D_{\max} - D_{\min}}$ %	44,7	3,2	2,0	1,3	3,1	2,8	2,6
při vulkanizační teplotě 170 °C							
vlastnosti vulkanizátu (t 95 %) při 170 °C							
napětí při 300 %							
protažení	4,9	2,6	4,4	5,8	6,8	7,8	8,8

Síťování pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu vede u přírodního kaučuku plněného sazemí a kyselinou křemičitou k potlačení reverze a ke zvýšení hodnoty napětí, které je závislé na množství síťovadla.

Příklad 24

Síťování směsí na bázi NR plněných kyselinou křemičitou pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu

RSS 1	100	100
Ultr. VN 3 gran.	50	50
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	2	2
Naftolen ZD	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5
Protector G 35	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-
D	-	7
síra	1,5	-
$\frac{D_{\max} - D_{(\max+60')}}{D_{\max} - D_{\min}}$ %	33,0	7,8
při vulkanizační teplotě 170 °C		
vlastnosti vulkanizátu (t 95 %) při 170 °C		
napětí při 300 % protažení	2,7	4,3

Síťování bez síry pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu vede u přírodního kaučuku plněného kyselinou křemičitou k výraznému snížení reverze a zároveň ke zvýšení hodnoty napětí při 300 % protažení.

Příklad 25

Urychlování vulkanizace směsí na bázi NR plněných kombinací N 220/kyselina křemičitá za použití N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu

RSS 1	100	100	100	100	100	100	100
CORAX N 220	25	25	25	25	25	25	25
Ultr. VN 3 gran.	25	25	25	25	25	25	25
ZnO RS	5	5	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	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	1,5
Protector G 35	1	1	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-	-	-
B	-	2	3	4	5	6	7
síra	1,5	0,51	0,76	1,02	1,27	1,53	1,79
$\frac{D_{\max} - D_{(\max+60')}}{D_{\max} - D_{\min}}$ %	44,7	3,2	1,7	0	0	0,8	1,7
při vulkanizační teplotě 170 °C							
vlastností vulkanizátů (t 95 %) při 170 °C							
napětí při 300 % protažení	3,6	3,5	5,5	7,0	8,3	9,2	9,8

Vulkanizace sírou za použití N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu vede u směsí na bázi NR plněných kombinací N 220/kyselina křemičitá ke snížení reverze na 0 % a k silnému nárůstu hodnoty napětí.

Příklad 26

Urychlování vulkanizace směsí na bázi NR plněných kyselinou křemičitou pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu

RSS 1	100	100
Ultr. VN 3 gran.	50	50
ZnO RS	5	5
kyselina stearová	2	2
Naftolen ZD	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5
Protector G 35	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-
B	-	7
síra	1,5	1,79

$\frac{D_{\max} - D_{(\max+60')}}{D_{\max} - D_{\min}}$ % 33,0 4,5

$D_{\max} - D_{\min}$

při vulkanizační teplotě 170 °C

vlastnosti vulkanizátu (t 95 %) při 170 °C

napětí při 300 % protažení 2,7 5,3

Vulkanizace sírou za použití N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu probíhá v případě směsí na bázi NR plněných kyselinou křemičitou téměř bez reverze a dochází ke zvýšení hodnoty napětí při 300 % protažení.

Příklad 27

Urychlování vulkanizace směsí na bázi NR plněných směsí N 220/kyselina křemičitá pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu v přítomnosti Si 69

RSS	100	100	100
CORAX N 220	25	25	25
Ultr. VN 3 gran.	25	25	25
Si 69	3,75	3,75	3,75
ZnO RS	5	5	5
kyselina stearová	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
Protector G 35	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-
B	-	2	3
síra	1,5	0,49	0,74
$\frac{D_{\max} - D_{(\max+60')}}{D_{\max} - D_{\min}}$ %	18,1	0	0

při vulkanizační teplotě 170 °C

vlastnosti vulkanizátu (t 95 %) při 170 °C

napětí při 100 % protažení	1,4	1,6	2,4
napětí při 200 % protažení	3,5	4,6	7,3
napětí při 300 % protažení	7,1	9,5	13,9

Urychlování pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu v přítomnosti Si 69 vede k potlačení reverze na 0 % za současného velkého zvýšení hodnoty napětí.

Příklad 28

Urychlování vulkanizace směsí na bázi NR plněných kyselinou křemičitou pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu v přítomnosti Si 69

RSS 1	100	100	100	100
Ultr. VN 3 gran.	50	50	50	50
Si 69	7,5	7,5	7,5	7,5
ZnO RS	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-
B	-	2	3	4
síra	1,5	0,49	0,74	0,99
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	16,6	0	0	0
$D_{\max} - D_{\min}$				
při vulkanizační teplotě 170 °C				
vlastnosti vulkanizátu (t 95 %) při 170 °C				
napětí při 100 % protažení	1,5	1,7	2,5	3,2
napětí při 200 % protažení	3,4	4,3	6,6	8,3
napětí při 300 % protažení	6,3	8,2	12,3	15,0

I v případě plnění pouze kyselinou křemičitou se směsí na bázi NR vulkanizují v přítomnosti Si 69 pomocí síry a N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu bez reverze, přičemž současně dojde k silnému zvýšení úrovně hodnot napětí.

Příklad 29

Síťování směsí na bázi NR plněných systémem N 220/kyselina křemičitá v nepřítomnosti síry za použití N,N'-disubstituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu v přítomnosti Si 69

RSS 1	100	100	100	100	100
CORAX N 220	25	25	25	25	25
Ultr. VN 3 gran.	25	25	25	25	25
Si 69	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
ZnO RS	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Protector G 35	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-
D	-	1	2	3	4
síra	1,5	-	-	-	-
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	18,1	0	0	0	0
$D_{\max} - D_{\min}$					
při vulkanizační teplotě 170 °C					
vlastnosti vulkanizátu (t 95 %) při 170 °C					
napětí při 200 % protažení	3,5	2,6	4,9	6,5	8,6
napětí při 300 % protažení	7,1	5,8	10,2	12,9	16,0

Síťování bez síry pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu vede u směsí na bázi přírodního kaučuku plněných sazemí a kyselinou křemičitou i za přidání Si 69 k současnému odstranění reverze a silnému zvýšení hodnoty napětí, které je závislé na množství síťovadla.

Příklad 30

Síťování směsí na bázi NR plněných kyselinou křemičitou v nepřítomnosti síry pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu v přítomnosti Si 69

RSS 1	100	100	100	100	100
Ultr. VN 3 gran.	50	50	50	50	50
Si 69	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
ZnO RS	5	5	5	5	5
kyselina stearová	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	3	3	3	3	3
Vulkanox 4010 NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 35	1	1	1	1	1
Vulkacit MOZ	1,43	-	-	-	-
D	-	1	2	2	4
síra	1,5	-	-	-	-
$D_{\max} - D_{(\max+60')}$ %	16,6	0	0	0	0
$D_{\max} - D_{\min}$					

při vulkanizační teplotě 170 °C

vlastnosti vulkanizátu (t 95 %) při 170 °C

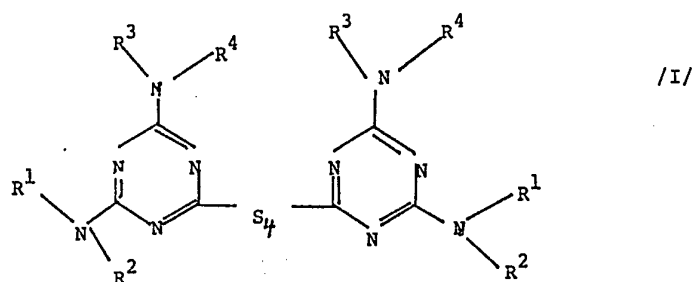
napětí při 200 % protažení	3,4	2,8	3,9	5,0	7,6
napětí při 300 % protažení	6,3	5,0	7,6	11,3	13,9

Síťování pomocí N,N'-substituovaného bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)-tetrasulfidu probíhá v případě směsí na bázi přírodního kaučuku plněných pouze kyselinou křemičitou

v přítomnosti Si 69 také bez reverze a současně vede k silnému zvýšení hodnot napětí vulkanizátů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. N,N'-substituované bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidy obecného vzorce I



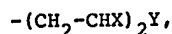
kde

R^1 představuje atom vodíku,

R^2 představuje atom vodíku nebo benzylskupinu,

každý ze symbolů R^2 , R^3 a R^4 představuje alkylskupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylskupinu, cykloalkylskupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 methylskupinami, 2-hydroxyethylskupinu, 3-hydroxypropylskupinu, 2-hydroxypropylskupinu nebo

R^3 a R^4 společně představují alkylenovou skupinu se 4 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



kde

X představuje methylskupinu nebo vodík a

Y představuje kyslík nebo síru.

2. Způsob výroby N,N'-substituovaných bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-yl)tetrasulfidů obecného vzorce I podle nároku 1, vyznačující se tím, že se vodný alkalický roztok odpovídajícího N,N'-substituovaného 2,4-diamino-6-merkaptotriazinu nechá reagovat ve dvoufázovém systému s roztokem chloridu siřného (S_2Cl_2) v inertním organickém rozpouštědle, ve kterém se vznikající tetrasulfid nerozpouští nebo ve kterém se rozpouští jen málo.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se používá alkalického hydroxidu v alespoň stechiometrickém množství vzhledem k prováděné reakci.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se alkalického hydroxidu používá v přebytku 1 až 20 % molárních, vztaženo na merkaptotriazin.

5. Způsob podle bodů 2 až 4, vyznačující se tím, že se jako alkalického hydroxidu používá hydroxid sodný nebo hydroxid draselný a jako rozpouštědla alkanů s 5 až 10 atomy

uhlíku, které jsou popřípadě substituovány 1 až 3 methylskupinami.

6. Použití tetrasulfidů podle bodu 1 jako urychlovačů ve vulkanizovatelných směsích na bázi jednoho nebo více přírodních a/nebo syntetických kaučuků, přičemž tyto směsi obsahují plniva, síru a další obvyklé složky a popřípadě obsahují další sloučeniny podle nároku 1 nebo konvenční urychlovače, zejména sulfenamidy, dibenzthiazolyldisulfid a/nebo thiuramy, donory síry a/nebo zpomalovače a/nebo organosilany.

7. Použití tetrasulfidů podle bodu 1 jako síťovadel ve vulkanizovatelných směsích na bázi jednoho nebo více přírodních a/nebo syntetických kaučuků, přičemž tyto směsi jsou prosté síry, obsahují plniva a další obvyklé složky a popřípadě obsahují další sloučeniny podle nároku 1 nebo konvenční urychlovače, zejména sulfenamidy, dibenzthiazolyldisulfid a/nebo thiuramy, donory síry a/nebo zpomalovače a/nebo organosilany.

8. Vulkanizovatelné směsi na bázi jednoho nebo více přírodních a/nebo syntetických kaučuků, obsahující plniva, síru a další obvyklé složky, vyznačující se tím, že obsahují na 100 dílů hmot. kaučuku 0,01 až 10, přednostně 0,1 až 5 dílů hmot. tetrasulfidů podle nároku 1 a jejich vzájemných směsí a/nebo jejich směsí s konvenčními urychlovači při dávkování síry v rozmezí od 0,1 do 10 dílů hmot. na 100 dílů hmot. kaučuku.

9. Vulkanizovatelné směsi na bázi jednoho nebo více přírodních a/nebo syntetických kaučuků, obsahující plniva a další obvyklé složky, ale neobsahující síru, vyznačující se tím, že obsahují na 100 dílů hmot. kaučuku 0,2 až 15 dílů, přednostně 0,3 až 8 dílů sloučenin podle nároku 1 nebo jejich vzájemných směsí nebo jejich směsí s konvenčními urychlovači.