

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50734

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 31 V. 1963 (P 101 754)

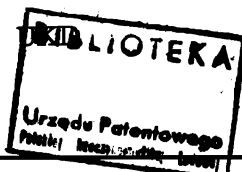
Pierwszeństwo: 1. VI. 1962 Wielka Brytania

Opublikowano: 14. III. 1966

Kl. 39b, 7

39 b², 17/28

MKP C 08 c 17/28



Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wulkanizowania kauczuku

1

Wynalazek dotyczy sposobu wulkanizowania kauczuku przez zastosowanie pewnych czwartorzędowych soli amoniowych jako czynników opóźniających podwulkanizowywanie podczas przygotowywania mieszanek gumowych.

Podczas operacji mieszania, której to operacji surowiec kauczukowy, zawierający czynnik wulkanizujący i przyspieszacz, jest poddawany przed wulkanizacją, może zachodzić w pewnym stopniu przedwczesna wulkanizacja znana jako „podwulkanizowywanie”. Ta skłonność do podwulkanizowania jest specjalnie duża, jeżeli surowiec zawiera nieco sadzy, zwłaszcza sadzy piecowych.

Niebezpieczeństwo podwulkanizowywania może być zmniejszone za pomocą wprowadzenia surowca gumowego pewnych nitrozoamin, jednakże opóźniacze tego typu powodują w pewnych okolicznościach powstawanie porowatych wyrobów wulkanizowanych, a ponadto mogą prowadzić do zmiany barwy wulkanizowanej gumy i materiałów, z którymi się ona styka. Mogą one również wywierać ujemny wpływ na szybkość wulkanizacji. Innymi opóźniaczami, które nie powodują barwienia i porowatości, są na przykład substancje kwaśne, takie jak kwas salicylowy i bezwodnik ftalowy. Jednakże tego rodzaju substancje kwaśne są mniej skuteczne niż substancje typu nitrozoaminy i również wywierają ujemny wpływ na szybkość wulkanizowania.

Stwierdzono, że jeżeli do mieszanki gumowej

2

zostaną wprowadzone pewne czwartorzędowe sole amoniowe, w których atom azotu jest bezpośrednio związany z co najmniej jednym pierścieniem aromatycznym, mieszanka ta może być przerabiana bez niebezpieczeństwa podwulkanizowywania i może być następnie wulkanizowana, przy czym otrzymuje się wyroby wulkanizowane o bardzo dobrych właściwościach fizycznych. Te czwartorzędowe sole amoniowe są bardzo skutecznymi opóźniaczami podwulkanizowywania, nie prowadzą do zabarwionych i porowatych wyrobów wulkanizowanych, a gdy są stosowane w odpowiednich ilościach, mają mniejszy wpływ na szybkość wulkanizowania niż inne opóźniacze.

Zgodnie z wynalazkiem do wulkanizowania kauczuku za pomocą ogrzewania z siarką lub z substancjami opartymi na siarce, z przyspieszaczem wulkanizacji i z opóźniaczem, jako opóźniacz stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której czwartorzędowy atom azotu jest związany z dwoma pierścieniami aryłowymi, przy czym z jednym z nich jest związany bezpośrednio a z drugim bezpośrednio poprzez metylen albo podstawioną grupę metylenową, zaś pozostałe wolne wiązania azotu są wysyczone grupami, które mogą być takie same lub różne i są wybrane z podstawionych lub niepodstawionych grup alkilowych, alkenyloowych, cykloalkilowych i azalkilowych. Grupy te mogą być ze sobą związane i razem z atomem azotu tworzyć pierścień heterocykliczny.

Do mieszanek gumowych, które mogą być wulkanizowane sposobem według wynalazku, może być użyty kauczuk naturalny lub syntetyczny, włączając specjalne polimery przestrzenne, takie jak cispolimery butadienu, 2-metylobutadienu, 2-chlorobutadienu, izobutenu, kopolimery tych związków pomiędzy sobą oraz z akrylonitrylem, styrenem, metakrylanem metylu i inne.

Siarka lub substancje oparte na siarce powinny być stosowane w ilościach zazwyczaj stosowanych przy wulkanizowaniu, to znaczy od 0,5 do 5,0% masy mieszanki w przypadku siarki oraz od 1,0 do 5% w przypadku substancji zawierających siarkę. Jako substancje zawierające siarkę można wymienić na przykład polisulfoaminy.

Jako przyspieszacze nadające się do stosowania w sposobie według wynalazku, można wymienić na przykład tiazole, takie jak merkaptobenzotiazol, dwusiarczki merkaptobenzotiazylu oraz sól cynkowa merkaptobenzotiazolu, kondensaty amina/aldehyd, takie jak kondensaty: aldehyd masłowy/anilina, chlorek etylu/formaldehyd/amoniak i p-toluidyna/formaldehyd, a zwłaszcza pochodne guanidyny, takie jak dwufenyloguanidyna i dwu-*o*-toliloganidyna oraz sulfenamidy, takie jak N-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid, N-*tert*-oktylobenzotiazolosulfenamid, N-*tert*-butylobenzotiazolosulfenamid, benzotiazolosulfenmorfolid, N-dwucykloheksylobenzotiazolosulfenamid, N-izopropylbenzotiazolosulfenamid, N-dwuiizopropylbenzotiazolosulfenamid, N-dwumetylo-benzotiazolosulfenamid i dwumetylotiokarbamyl-*tert*-oktylosulfenamid, oraz mieszaniny tych przyspieszaczy. Można również stosować mieszaniny jednego lub kilku powyższych przyspieszaczy z mniejszymi ilościami innych przyspieszaczy, takich jak dwusiarczki czterotiotiuramu, jednosiarczki czterotiotiuramu lub dwusiarczki dwu-N,N'-cyklopięciometylenotiotiuramu lub też sole dwualkilo- lub alkiloarylowe kwasów dwutiotiokarbaminowych z metalami takimi jak cynk, miedź, bizmut, ołów, nikiel, sód lub tellur albo z zasadami organicznymi, takimi jak dwuetyloamina. Ilość przyspieszacza najkorzystniej zawiera się w granicach od 0,1 do 5% masy mieszanki gumowej.

Jako grupy aryłowe, z którymi czwartorzędowy atom azotu jest związany bezpośrednio, poprzez metylen lub podstawioną grupę metylenową, można wymienić fenyl, a także naftyl, dwufenyl, czterowodoronaftyl, inden, benzoksazyl, karbazyl i inne homocykliczne i heterocykliczne grupy aryłowe zawierające jeden lub kilka pierścieni aromatycznych. Gdy grupa aryłowa zawiera więcej niż jeden pierścień aromatyczny, to te pierścienie mogą stanowić układ skondensowany lub mogą być połączone bezpośrednio lub za pomocą jednego lub kilku atomów węgla, tlenu, azotu lub siarki.

Grupa aryłowa może być podstawiona takimi grupami jak alkil, najkorzystniej zawierający nie więcej niż dziewięć atomów węgla, podstawiony alkil, alkenyl, podstawiony alkenyl, chlorowiec, grupa wodorotlenowa, grupa alkoksylowa, nitrowa lub sulfonowa.

Jako układy zawierające grupy metylenowe, które mogą wiązać atom azotu z pierścieniem aromatycznym, można wymienić etylden, propylden i izopropylden, zaś jako grupy alkilowe z którymi może być związany atom azotu, można wymienić każdą grupę alkilową, ale najkorzystniej niższą grupę alkilową taką jak grupa propylowa, izopropylowa, butylowa lub amylowa, szczególnie grupa metylowa lub etylowa.

Jako podstawione grupy alkilowe, z którymi może być związany atom azotu, można wymienić na przykład grupy hydroksyalkilowe, takie jak β -hydroksyetylowa i β -hydroksypropylowa oraz grupy hydroksypolietierowe, takie jak grupy hydroksypolialkilenoksyłowe, pochodzące z tych grup hydroksyalkilowych. Czwartorzędowe sole amoniowe, zawierające te grupy, są nowymi związkami. Są one jednakże łatwo dostępne, ponieważ pośrednie trzeciorzędowe aminy mogą być łatwo otrzymane z odpowiednich drugorzędowych amin i tlenków alkilenowych, takich jak tlenek etylenu, tlenek propylenu lub tlenek butylenu. Inne podstawione grupy alkilowe, które mogą występować w czwartorzędowych solach amoniowych stosowanych według wynalazku stanowią na przykład grupę β -metoksylową, β -etoksylową, β -metoksypropylową, β -acetoksyalkilową, β -cjanoalkilową oraz grupy alkilowe zawierające podstawniki takie jak grupę sulfonową, grupy siarczanowe lub karboksylowe, które mogą służyć do kwaternizowania atomu azotu czwartorzędowej soli amoniowej lub drugiego atomu azotu.

Jako grupy alkenylowe, które mogą być związane z atomem azotu, można wymienić na przykład allil, winyl, propenyl oraz grupy metallilowe oraz ich podstawione pochodne.

Jako grupy cykloalkilowe, które mogą być związane z atomem azotu, można wymienić na przykład grupy cyklopentylowe i cykloheksylowe. Grupy cykloalkilowe mogą zawierać podstawniki alkilowe, ale liczba atomów węgla w pierścieniu cykloalkilowym nie powinna przekraczać ośmiu.

Jako grupy aralkilowe, które mogą być związane z atomem azotu, można wymienić każdą grupę aryłową, poprzednio tu zdefiniowaną, związaną z atomem azotu za pomocą alifatycznego łańcucha, nasyconego lub nienasyconego, którym może być metylen lub podstawiona grupa metylenowa, poprzednio zdefiniowana.

Jako przykłady heterocyklicznych pierścieni, które tworzą się z atomu azotu i dwóch podstawionych grup alkilowych, ze sobą połączonych, można wymienić pirolidynę, piperidynę, sześciometylenoiminę oraz pierścienie morfolinowe.

Jako przykłady kationów czwartorzędowych soli amoniowych, które mogą być stosowane w sposobie według wynalazku można wymienić kation benzyldwumetylo-p-tolilo-amoniowy, p-nitrobenzyldwumetylofenyloamoniowy, dwufenyldwumetyloamoniowy, m-sulfobenzyl- p-formylofenyldwumetyloamoniowy, m-sulfobenzyl-m-nitrofenyldwumetyloamoniowy, benzyldwumetylo-m-nitrofenyloamoniowy, benzyldwumetylofenylo- β -siarczanoetyloamoniowy, N-[β -(N-metyloanilino)-etylo]

benzylometylofenyloamoniowy, 3,5-dwu-tert-butylo) - 2-hydroksybenzylodwumetylofenyloamoniowy, benzylodwumetylo - p-metoksyfenyloamoniowy, p-ksylenodwumetylofenyloamoniowy, N-benzylo-1,2,2,4-czterometylo-1,2-dwuhydrochinolinowy. Również można stosować kation N-benzylo-6-alkilo-1,2,2,4 - czterometylo - 1,2 - dwuhydrochinolinowy, zwłaszcza gdy grupą alkilową jest metyl lub etyl, lub N-benzylo-6-alkoksy-1,2,2,4-czterometylo-1,2-dwuhydrochinolinowy na przykład, gdy grupą alkoksylową jest grupa metoksyłowa lub etoksyłowa. Stosuje się także kation dwubenzylofenyloamoniowy, benzylodwumetylofenyloamoniowy oraz alkilobenzylometylofenyloamoniowy, a zwłaszcza benzylodwumetylofenyloamoniowy oraz benzylo-metyloetylofenyloamoniowy, ponieważ te dwa związki są wyjątkowo skutecznymi opóźniaczami i można je sporządzać z łatwo dostępnych surowców.

W szczególności można również wspomnieć kationy pochodzące z wymienionych wyżej kationów przez zastąpienie grupy N-alkilowej przez taką grupę, jak grupa hydroksyalkilowa, która może zawierać 2, 3 lub 4 atomy węgla, bądź przez grupę hydroksyalkoksyalkilową, w której grupa alkoksylowa i grupa alkilowa może zawierać każda 2, 3 lub 4 atomy węgla, bądź przez grupę hydroksypolialkenoksyalkilową, w której grupa alkilowa i grupa alkilowa może zawierać każda 2, 3 lub 4 atomy węgla. Jako przykład tego rodzaju kationu można wymienić kation benzylo- β -hydroksyetylofenyloamoniowy, benzylo-(β -hydroksyetoksyetylo) - metylofenyloamoniowy benzylo - (β -hydroksyetoksyetylo) - metylofenyloamoniowy, benzylo - p-hydroksypropylometylofenyloamoniowy, benzylo - (β -hydroksypropoksypropylo) - metylofenyloamoniowy, benzylo - (β -hydroksyetoksypropylo) - metylofenyloamoniowy, benzylo-(β -hydroksypropoksyetylo) - metylofenyloamoniowy, oraz inne podobne kationy benzylo-(hydroksypolialkilenoksyalkilo) - alkilofenyloamoniowe zawierające dłuższe łańcuchy polialkilenoksyłowe. Czwartorzędowe sole amoniowe, zawierające te hydroksyalkilowe kationy lub kationy pochodne, są nowymi związkami oraz mają szczególną wartość, ponieważ niebezpieczeństwo zatrucia związane z ich stosowaniem w przemyśle gumowym jest mniejsze niż z czwartorzędowymi solami amoniowymi nie zawierającymi tych kationów.

Mogą być również stosowane kationy zawierające dwa czwartorzędowe atomy azotu, które są związane za pomocą jednego lub kilku łańcuchów alifatycznych, pierścieni aromatycznych lub heteroatomów, albo też ich kombinacji. Co najmniej jeden z czwartorzędowych atomów azotu musi być związany bezpośrednio z pierścieniem aryłowym i bezpośrednio lub poprzez grupę metylenową lub przez podstawioną grupę metylenową z drugim pierścieniem aryłowym. Połączenie pomiędzy azotami może na przykład stanowić łańcuch alifatyczny, który może zawierać jeden lub kilka heteroatomów takich jak tlen, siarka lub azot, poza tym może to być pierścień aromatyczny, na przykład m-fenylen lub p-fenylen bądź dwa albo kilka

pierścieni aromatycznych lub grup, które mogą razem stanowić układ skondensowany, tak jak w naftalenie. Mogą być przypadki, gdy dwa czwartorzędowe atomy azotu są związane tak, że tworzą podobny układ do dwufenylu, lub też połączone są jednym lub kilkoma łańcuchami alifatycznymi lub heteroatomami, albo mogą być też połączone kombinacją tych układów, na przykład połączenie stanowi atom siarki lub grupa dwusiarczkowa, sulfotlenkowa lub sulfonowa, atom tlenu grupa karbonyłowa, grupa iminowa lub podstawiona grupa iminowa, grupa karbinolowa, grupa dwuaminowa, pochodząca z alifatycznego lub aromatycznego kwasu dwukarboksylowego albo reszta mocznikowa, albo też łańcuch alifatyczny, który może być przerwany przez heteroatomy, tak jak to było opisane wyżej. Aminy zawierające grupy takie jak grupy metylenowe, izopropylidenowe lub cykloheksylenowe można otrzymać przez reakcję dwóch cząsteczek aromatycznej aminy i jednej cząsteczki aldehydu lub ketonu, przy czym tego rodzaju aminy dostarczają wartościowych soli czwartorzędowych. Dwa atomy azotu mogą być związane z łańcuchami alifatycznymi, które są związane z wspólnym pierścieniem aromatycznym, jak na przykład w solach czwartorzędowych pochodzących z p-dwuchloroksyldenu lub bis-2,6-chlorometylo-4-alkilofenolu, lub też mogą być związane bezpośrednio lub związane poprzez jeden lub kilka łańcuchów alifatycznych lub heteroatomów lub też ich kombinacji. Szczególnym przykładem takich soli bis-czwartorzędowych są sole bis-czwartorzędowe uzyskane z bis-chlorometylowych pochodnych siarczków dwufenylu, takich jak siarczek 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwydroksydwufenylu oraz odpowiedni dwusiarczek. Mogą być również stosowane podobne związki do wyżej opisanych, lecz zawierających trzy lub więcej czwartorzędowe grupy amoniowe.

Jako przykład kationów, zawierających dwa lub więcej czwartorzędowych atomów azotu, można wymienić p-ksylileno-bis-(dwumetylofenyloamoniowy); 1,1-bis-[4-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo)-fenylo]-metanowy; 1,1-bis-[4-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo)-fenylo]-metanowy; 1,1-bis-[4-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo)-fenylo]-cykloheksanowy; 2,2-bis-[4-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo)-fenylo]-propanowy; bis-[4-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo)-fenylo]-karbinolowy; bis-[4-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo)-fenylo]-siarczkowy; 4,4'-dwi-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo)-trójfenylometanowy; 4,4',4"-trój-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo)-trójfenylometanowy oraz m-fenyleno-bis-(benzylodwumetyloamoniowy).

W szczególności można by wymienić kationy zawierające dwa czwartorzędowe atomy azotu, w których dwa atomy azotu są związane za pomocą nasyconego lub nienasyconego łańcucha alkilowego, który może zawierać jeden lub kilka heteroatomów lub grup. Są to także kationy jak: 1,2-etyleno - bis-(benzylometylofenyloamoniowy); 1,3-trójmetyleno - bis-(benzylometylofenyloamoniowy); 1,4-buten-2-bis-(benzylometylofenyloamoniowy);

wy) β - β' -dwu-(benzylofenylometyloamoniowo)-dwuetyloeterowy, ponieważ niebezpieczeństwo toksyczności związane ze stosowaniem w przemyśle gumowym bis-czwartorzędowych soli amoniowych, zawierających ten rodzaj kationów, jest mniejsze niż przy bis-czwartorzędowych solach amoniowych nie zawierających tych kationów. Tego rodzaju czwartorzędowe sole amoniowe są nowymi związkami.

Mogą być również zastosowane inne rodzaje kationów zawierających większą liczbę czwartorzędowych grup i to stanowi drugą odmianę sposobu według wynalazku. Polimery związków aminowych zawierające polimeryzującą olefinę lub inne grupy, mogą być N-alkilowane a następnie kwaternizowane. Jako przykłady tego rodzaju polimerów można wymienić polimery aminostyrenów lub 1,2,2,4-czteroalkilo-1,2-dwuhydrochinolin. Można również polimeryzować czwartorzędowe związki amoniowe, zawierające polimeryzujące grupy. Inny rodzaj kationów zawierających większą liczbę czwartorzędowych grup może być uzyskany z bis-halogenowych związków, takich jak dwuchloroksylieno lub bis-2,4-chlorometylo-4-alkilofenol oraz związek zawierający jedną lub kilka grup aminowych związanych z pierścieniem aromatycznym.

Jako aniony, z którymi kationy tworzą czwartorzędowe sole amoniowe, można wymienić na przykład halogenek, taki jak fluorek, bromek i jodek, a zwłaszcza chlorek, jak również stosuje się takie aniony jak azotan, siarczan, fosforan, alkilosiarczan taki jak metylosiarczan, alkilosulfonian, arylosulfonian, taki jak p-toluenosulfonian, aralkilosulfonian, amidosulfonian, arylokarboksylan, taki jak benzoesan i salicylan, alkilokarboksylan, taki jak octan, szczawian, mrówczan, tiokarbaminian, oraz dwu-, trój- i czterotioaniony.

Czwartorzędowe sole amoniowe, nadające się do stosowania w sposobie według wynalazku, mogą być na ogół otrzymywane w dowolny konwencjonalny sposób dotychczas stosowany do otrzymywania soli czwartorzędowych. Na przykład odpowiedni związek zawierający jedną lub kilka trzeciorzędowych grup aminowych może reagować z halogenkiem alkilu lub aralkilu lub też z innym czynnikiem kwaternizującym. Odczynniki te są normalnie stosowane w równocząsteczkowych proporcjach, ale może być również stosowany nadmiar każdego z nich. Reakcję można prowadzić w rozpuszczalniku, takim jak węglowodór, chlorowany węglowodór, alkohol lub inny rozpuszczalnik, zazwyczaj stosowany przy otrzymywaniu czwartorzędowych soli, w nieobecności lub obecności wody, która w pewnych przypadkach ma działanie katalityczne. Mogą być też dodawane inne katalizatory tej reakcji, takie jak jod, bromki lub jodki alkilu, lub też nieorganiczne związki zawierające chlorowce. Kwaternizowanie może być prowadzone w dowolnej temperaturze.

Czwartorzędowe sole amoniowe stosowane według wynalazku można również uzyskiwać za pomocą wymiany anionów przez traktowanie innej czwartorzędowej soli amoniowej, najkorzystniej halogenku, taką solą jak nieorganiczna sól pożądanego anionu w roztworze wodnym.

Te dwa sposoby postępowania mogą być kombinowane w jednej operacji przez przeprowadzanie reakcji kwaternizującej w obecności soli pożądanego anionu. W innym możliwym sposobie postępowania czwartorzędowa sól amoniowa, taka jak halogenek jest przeprowadzana na przykład za pomocą traktowania tlenkiem srebra, w wodorotlenek, który jest zobojętniany odpowiednim kwasem.

Ilość czwartorzędowej soli amoniowej powinna wynosić od 0,1 do 1,0%, a najkorzystniej od 0,25 do 0,75% masy mieszanki kauczukowej, gdyż przy takim stężeniu istnieje tylko nieznaczne oddziaływanie na wulkanizację, chociaż uzyskuje się pożyteczne opóźnianie podwulkanizowywania. Przy ilościach powyżej 1% oddziaływanie na wulkanizację zaznacza się znacznie wyraźniej i w pewnych przypadkach prowadzi do bardzo niskich stopni wulkanizacji. Sól stosuje się do procesu wulkanizacji jako bezwodną lub ewentualnie z wodą krystalizacyjną lub z rozpuszczalnikiem.

Czwartorzędowa sól amoniowa może być wprowadzana do kauczuku w dowolny konwencjonalny sposób, na przykład w dwuwalcowym gniotowniku lub w wewnętrznym mieszalniku, korzystnie uprzednio lub razem z innymi składnikami.

Wulkanizowanie kauczuku może być przeprowadzane przy ogrzewaniu w temperaturze zazwyczaj stosowanej przy tego rodzaju operacji, a najkorzystniej w temperaturze w granicach od 120 do 160°, chociaż w razie potrzeby mogą być stosowane temperatury wyższe lub niższe.

Kauczuk może zawierać również inne znane substancje pomocnicze, przeznaczone do wytwarzania mieszanek gumowych, na przykład wypełniacze, czynniki wzmacniające, przeciwutleniające, czynniki przeciwdziałające ozonowaniu, woski, środki porotwórcze, pigmenty, tlenek cynku, kwasy tłuszczowe oraz oleje. Mogą być obecne również inne czynniki opóźniające, na przykład związki kwasowe, takie jak kwas salicylowy lub bezwodnik ftalowy, nitrozoaminy, takie jak nitrozodwufenyloamina lub bis dwusiarczek dwuizopropylodifosforowy.

Sposób według wynalazku ma szczególną wartość wówczas, gdy mieszanka gumowa zawiera również sadzę, zwłaszcza sadzę piecową, ponieważ te domieszki do gumy powodują specjalną skłonność do podwulkanizowywania.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w podanych poniżej przykładach, w których części i procenty są wagowe.

Przykład I. Mieszanina gumowa o podanym niżej składzie została przygotowana w otwartym gniotowniku wałkowym, a następnie została zbadana metodą Mooney'a na podwulkanizowywanie w temperaturze 120°C według British Standard nr 1673 część 3 (1951 r.).

Kauczuk naturalny	100,0 części
Kwas stearynowy	3,0 „
Tlenek cynku	3,5 „
Bardzo rozdrobniona sadza piecowa	45,0 „
Olej	3,3 „
Siarka	2,5 „
N-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid	0,5 „
Dodatki	0,5 „

Tablica 1

Dodatki	Podwulkanizowanie według Mooney'a przy temperaturze 120° Czas (minimum +10) minut
1	2
Bez dodatków	25
N-nitrozodwufenyloamina	32
Chlorek benzylodwumetylofenyloamoniowy	36
Chlorek benzylotetylometylofenyloamoniowy	37
Bromek benzylodwuetylofenyloamoniowy	36
Jodek dwufenylo-dwumetyloamoniowy	28
Bromek dwubenzylometylofenyloamoniowy	37
Chlorek p-nitrobenzylodwumetylofenyloamoniowy	35
Chlorek benzylodwumetylotoliloamoniowy	31
Chlorek ksylilenobisdwumetylofenyloamoniowy	33
Dwuchlorek 1,1-bis 4-(N-benzyl - N,N-dwumetyloamoniowo-) fenylometanowy	32
Bromek benzylodwumetylofenyloamoniowy	36
Benzoesan benzylodwumetylofenyloamoniowy	32
Fosforan benzylodwumetylofenyloamoniowy	33
Siarczan benzylodwumetylofenyloamoniowy	34
Amidosulfonian benzylodwumetylofenyloamoniowy	33

Przykład II. Podane niżej mieszaniny gumowe zostały przygotowane na otwartych gniotownikach wałkowych i zostały zbadane na podwulkanizowanie według Mooney'a.

Tablica 2

Mieszanina	A	B	C
5 Kauczuk naturalny	100,0	—	—
Kopolimer styrenobutadienowy (ASTM 1500)	—	100,0	—
10 Rozcieńczony olejem kopolimer styrenobutadienowy (ASTM 1712)	—	—	137,5
Kwas stearynowy	3,0	1,5	1,5
Tlenek cynku	3,5	3,5	3,5
15 Bardzo rozdrobniona sadza piecowa	50,5	50,0	50,0
Olej	4,0	8,0	—
Siarka	2,5	1,8	1,8
N-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid	0,5	1,2	1,2
20 Dodatki	0 lub 0,5	0 lub 0,5	0 lub 0,5

Tablica 3

Mieszanina	Dodatek	Podwulkanizowanie według Mooney'a	
		Temperatura badania	Czas podwulkanizowania (minimum +10) minut
25 A	—	120°C	25
30 A	N-nitrozodwufenyloamina	120°C	32
35 A	Chlorek benzylodwumetylofenyloamoniowy	120°C	36
40 B	—	130°C	32
45 B	Chlorek benzylodwumetylofenyloamoniowy	130°C	36
50 C	N-nitrozodwufenyloamina	130°C	35
55 C	—	130°C	32
60 C	N-nitrozodwufenyloamina	130°C	33
65 C	Chlorek benzylodwumetylofenyloamoniowy	130°C	34

Przykład III. Podane niżej mieszaniny kauczukowe zostały przygotowane na otwartym gniotowniku wałkowym i zostały zbadane na podwulkanizowanie według Mooney'a w temperaturze 140°C.

55	Polimeryzowany na zimno kopolimer styrenobutadienowy, w postaci przedmieszki z 50 częściami superrozdrobnionej sadzy piecowej i zawierający 10 części aromatycznego oleju	160,0 części
60	Kwas stearynowy	1,5 części
	Tlenek cynku	3,5 „
	Siarka	1,8 „
	N-tert-oktylobenzylotiazolosulfenamid	1,2 „
65	Dodatki	0 lub 0,5 części

Tablica 4

Dodatki	Podwulkanizowywanie według Mooney'a do (minimum +10) minut
Bez dodatków	24
N-nitrozodwufenyloamina	24,5
Chlorek ksylodwumetylofenyloamoniowy	28

Przykład IV. Podane niżej mieszaniny gumowe zostały przygotowane w otwartym gniotowniku wałkowym i zostały zbadane na podwulkanizowywanie według Mooney'a w temperaturze 120°C.

Kauczuk naturalny	100,0 części
Tlenek cynku	3,0 „
Bardzo rozdrobniona sadza piecowa	50,0 „
Olej	4,0 „
Siarka	2,5 „
Układ przyspieszający	0,5 „
Dodatki (chlorek benzylodwumetylofenyloamoniowy)	0 lub 0,5 części

Tablica 5

Przyspieszacz	Podwulkanizowywanie według Mooney'a przy temperaturze 120°C. Czas (minimum +10) minut	bez dodatku	z dodatkiem
N-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid	27	38	
N-tert-oktylobenzotiazolosulfenamid	30	40	
Merkaptobenzotiazol	12	16	
Dwufenyloguanidyna	24	47	
N-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid 0,4 części	22	34	
Dwufenyloguanidyna 0,1 części			
N-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid 0,4 części			
Dwusiarczek czterometyloturamu 0,1 części	15	20	

Przykład V. Mieszaniny kauczukowe przygotowano jak w przykładzie I i wulkanizowano w różnych okresach czasu w prasie przy temperaturze 141°C; właściwości naprężeniowo-odkształceniowe określane na przyrządzie Schoppa do prób na rozciąganie według British Standard 903 część A2 z 1956 r., są podane w tablicy 6.

Tablica 6

5	Opóźniacz		Bez opóźniacza	Chlorek p-ksylenodwumetylofenyloamoniowy	N-nitrozodwu-fenoloamin	Bezwodnik ftalowy
10	Ilość części wagowych opóźniacza		—	0,5	0,5	2,0
15	Właściwości mechaniczne	Wulkanizowanie przy temp. 141 °C (minut)				
20	Wytrzymałość na rozciąganie (kG/cm ²)	15	246	168	145	203
20		272	256	220	209	
25		284	272	254	227	
30		273	275	274	253	
25		40	263	276	261	248
30	Moduł przy 300% wydłużenia (kG/cm ²)	15	121	56	77	63
		20	145	110	100	120
		25	158	130	126	135
		30	166	145	133	160
		40	161	153	135	163
35	Wydłużenie przy zerwaniu	15	480	535	430	450
		20	470	500	475	435
		25	460	495	480	430
		30	435	465	475	400
		40	420	460	455	405
40	Podwulkanizowywanie przy 120°C według Mooney'a czas do (minimum +10) minut		24	38,5	30	27

Przykład VI. Mieszaniny gumowe o podanym niżej składzie zostały przygotowane na otwartym gniotowniku wałkowym w zwykły sposób oraz zostały zbadane na podwulkanizowywanie według Mooney'a, tak jak w przykładzie I. Próbkę mieszanin były wulkanizowane w różnych czasach w prasach w temperaturze 141°C, a uzyskane właściwości naprężeniowo-odkształceniowe są podane w tablicy 7.

Krepa biała	100,0 części
kwasy stearynowe	1,0 „
tlenek cynku	10,0 „
biel barytowa	75,0 „
siarka	2,5 „
przyspieszacz	0,8 „
opóźniacz	0 lub 0,5 części

Mieszaniny, w których przyspieszaczem jest N-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid mają czas podwulkanizowywania wynoszący 23 minuty przy braku jakiegokolwiek opóźniacza, natomiast w obecności chlorku benzylodwumetylofenyloamoniowego przy 130°C czas ten wynosi 32 minuty.

Tablica 7

Przyśpieszacz		Merkaptobenzotiazol bez opóźniacza	Merkaptobenzotiazol i chlorek fenylomoniowy
Własności mechaniczne	Czas wulkanizacji przy 141°C minut		
Wytrzymałość na rozciąganie (kG/cm²)	20	222	225
	25	219	216
	30	215	207
	35	198	200
	40	199	189
Moduł przy 500% wydłużenia (kG/cm²)	20	108	100
	25	112	118
	30	110	107
	35	107	100
	40	105	96
Wydłużenie przy zerwaniu	20	670	685
	25	665	685
	30	635	635
	35	630	630
	40	640	610
Podwulkanizowywanie według Mooney'a przy 120°C Czas do (minimum +10) minut			
		10	14

Przykład VII. Mieszaniny gumowe przygotowane zgodnie ze sposobem opisanym w przykładzie I na otwartym gniotowniku wałkowym i zbadane na podwulkanizowanie według Mooney'a w temperaturze 120°C sposobem podanym w British Standart nr 1673 część 3 (1951 r.).

Przykład VIII. Podane poniżej mieszanki gumowe zostały przygotowane na otwartym gniotowniku wałkowym i następnie zbadane na podwulkanizowanie według Mooney'a w temperaturze 130°C.

Cis-polibutadien	100,00 części	
kwasy stearynowe	2,00 „	
tlenek cynku	3,00 „	
bardzo rozdrobniona sadza		
piecowa	50,00 „	
olej	5,00 „	
siarka	1,75 „	
N-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid	0,90 „	
dodatki	0,50 „	

Tablica 8

5	Dodatki	Podwulkanizowanie według Mooney'a. Czas do (minimum +10) minut
10	Bez dodatku	25
	N-nitrozodwufenyloamina	32
	Wodorotlenek m-sulfonionobenzylom-formylofenylo-	
15	nylodwumetyloamoniowy bezwodny	27
	Wodorotlenek m-sulfonionobenzylom-nitrofenylo-	
	dwumetyloamoniowy bezwodny	27
20	Bromek dwubenzylometylofenyloamoniowy	34
	Chlorek dwufenylo-	
	nylodwumetyloamoniowy	34
	Metylosiarczan benzylodwumetylofenyloamoniowy	38
25	Bromek trójmetyleno-1,3-bis-(benzylometylofenyloamoniowy)	39
30	Chlorek trójmetyleno-1,3-bis-(benzylometylofenyloamoniowy)	39
	Bromek benzylom-β-hydroksyetylofenyloamoniowy	38
35	Chlorek benzylom-β-hydroksyetylofenyloamoniowy	39
40	Bromek benzylom-β-hydroksypropylofenyloamoniowy	36
	Chlorek benzylom-β-hydroksypropylofenyloamoniowy	36
45	Dwuchlorek 1,1-bis [4-(N-benzylom-N,N-dwumetyloamoniowo)-fenylo]-metanowy	34
50	Dwuchlorek 1,1-bis [4-(N-benzylom-N,N-dwumetyloamoniowo)-fenylo]-cykloheksanowy	34
	Chlorek benzylom-(β-hydroksyetylofenyloamoniowy)	35
	Chlorek n-fenylo-bis-(benzylodwumetyloamoniowy)	31
	Bromek benzylodwumetylo-m-nitrofenyloamoniowy	30
	Dwuchlorek 2,2-bis [4-(N-benzylom-N,N-dwumetyloamoniowofenylo)] propanowy	36

Dodatki	Podwulkanizowanie według Mooney'a. Czas do (minimum + 10) minut
Dwuchlorek dwu-[4-(N-benzylo-N,N-dwumetyloamoniowo-fenyl)] karbaminolowy	32
Chlorek benzylo-(β -hydroksyetoksyetilo)-metylofenyloamoniowy	35
Chlorek benzylo-(β -hydroksypropoksypopylo)-metylofenyloamoniowy	30
Trójchlorek 4,4' trój(benzylodwumetyloamoniowo-fenyl)-metanowy	31
Dwuchlorek 4,4'-bis(benzylodwumetyloamoniowo) trójfenylometanowy	35
Dwuchlorek 4,4'-dwi(benzylodwumetyloamoniowo)siarczkowy	36
Wodorotlenek anhydrobenzylometylofenylo- β -sulfatoetyloamoniowy	30
Bromek N-2[N'-metylo-N'-fenyloaminoetylo]benzylometylofenyloamoniowy	32
Bromek 1,2-etyleno-bis [benzylometylofenyloamoniowy]	33
Chlorek 3,5-dwu-tert-butyl-2-hydroksybenzylodwumetylofenyloamoniowy	33

Tablica 9

Dodatki	Podwulkanizowanie według Mooney'a przy temperaturze 130°C. Czas do (minimum +10) minut
Bez dodatku	11
N-nitrozodwufenyloamina	10
Chlorek trójmetyleno-1,3-bis-(benzylometylofenyloamoniowy)	15
Chlorek benzylo- β -hydroksyetylometylofenyloamoniowy	14

Przykład IX. Z 40 częściami octanu etylu zmieszano 15,2 części N-metylo-N- β -hydroksyetiloaniliny oraz 17,1 części bromku benzylu. Po przetrzymaniu przez kilka dni w temperaturze pokojowej nierozpuszczalny bromek benzylo- β -hydroksyetylometylofenyloamoniowy został odfiltrowany. Ten surowy produkt topi się w temperaturze od 123 do 124°C, a po wykrystalizowaniu z mieszaniny etanolu i octanu etylu, w temperaturze od 128 do 129°C.

Powtórzenie podanej wyżej procedury przy zastosowaniu N-metylo-N- β -hydroksypropyloaniliny i bromku benzylu daje bromek benzylo- β -hydroksypropylometylofenyloamoniowy, topiący się w temperaturze od 124—125°C.

Przykład X. Mieszanina 15,1 części N-metylo-N- β -hydroksyetiloaniliny, 12,6 części chlorku benzylu i 6,6 części wody była mieszana w temperaturze od 45 do 50°C w ciągu 40 godzin. Następnie woda została usunięta przy ciśnieniu 15 mm słupa rtęci i temperaturze od 45 do 50°C i uzyskano gęsty lepki produkt. Dodano 40 części acetonu i dopóty kontynuowano mieszanie, dopóki produkt ten nie przybrał postaci nierozpuszczalnego proszku, który odsączono, przemyto acetonem i wysuszono w temperaturze nie przekraczającej 50°C. Otrzymany w ten sposób chlorek benzylo- β -hydroksyetylometylofenyloamoniowy topi się w temperaturze od 115 do 116°C. Woda zastosowana w podanej wyżej reakcji ułatwia mieszanie, lecz w razie stosowania homogenizatora może być pominięta. Reakcję prowadzi się korzystnie w atmosferze azotu, zaś wydajność zwiększa się, jeżeli reagującą mieszaninę zaszczepia się stałym chlorkiem benzylo- β -hydroksyetylometylofenyloamoniowym na początku reakcji.

Za pomocą analogicznego postępowania, przy stosowaniu równoważnych ilości wodorotlenku i halogenku, przygotowane są następujące czwartorzędowe sole amoniowe: chlorek benzylo- β -hydroksypropylometylofenyloamoniowy o nieokreślonej temperaturze topnienia, z N-metylo-N- β -hydroksypropyloaniliny i chlorku benzylu, chlorek benzylo-(β -hydroksyetoksyetilo)-metylofenyloamoniowy, lepkie ciało stałe, z N-metylo-N- β -hydroksyetoksyetiloaniliny i chlorku benzylu, chlorek benzylo-(β -hydroksyetoksyetilo)-metylofenyloamoniowy, lepkie ciało stałe, z N-metylo-N- β -hydroksyetoksyetiloaniliny i chlorku benzylu, oraz chlorek benzylo-(β -hydroksypropoksypopylo)-metylofenyloamoniowy, lepkie ciało stałe, z N-metylo-N- β -hydroksypropoksypopyloaniliny i chlorku benzylu.

Przykład XI. Do roztworu 25,4 części 4,4'-czterometylodwuaminodwufenylometanu w 100 częściach etanolu dodano w temperaturze 50°C 25,4 części chlorku benzylu. Mieszanina ta była gotowana pod chłodnicą zwrotną przez 16 godzin, po czym etanol usunięto przy zmniejszonym ciśnieniu. Pozostałość rozpuszczono w wodzie a wodny roztwór przepłukano eterem i odparowano przy zmniejszonym ciśnieniu i temperaturze w granicach od 45 do 50°C w celu usunięcia wody. Pozostałość potraktowano zimnym acetonem, aceton

usunięto przy zmniejszonym ciśnieniu a stała pozostałość ponownie została przekrystalizowana z mieszaniny butanolu i octanu etylu, w celu uzyskania dwuchlorku 1,1-bis-[4-(N-benzyl-N,N-dwumetyloamono) fenyl]-metanowego, lepiącego się higroskopijnego ciała stałego.

Przykład XII. Mieszaninę 12,7 części chlorku benzylu, 17,25 części 4,4'-czterobenzylodwumetadwufenylometanu i 50 części wody mieszano przez 20 dni w temperaturze 50°C. Otrzymany w ten sposób roztwór wodny wystudzono do temperatury pokojowej, przemyto eterem i odparowano przy temperaturze w granicach od 45 do 50°C przy zmniejszonym ciśnieniu, w celu usunięcia wody. W ten sposób uzyskano dwuchlorek 1,1-bis-[4-(N-benzyl-N,N-dwumetyloamoniowy) fenyl]-metanowy, bardzo higroskopijne ciało stałe.

Za pomocą podobnego postępowania, stosując wymienione wodorotlenki i halogenki, uzyskane zostały następujące sole czwartorzędowe: dwuchlorek 1,1-bis-[4-(benzyl-N,N-dwumetyloamoniowy-fenyl)-cykloheksanowy, topiący się przy temperaturze w granicach od 95 do 96°C, z 1,1-bis-(4-dwumetyloaminofenyl)-cykloheksanu i chlorku benzylu, chlorek m-fenyleno-bis-(benzylodwumetyloamoniowy) z czterometylo-m-fenylodwumaminy i chlorku benzylu oraz trójchlorek 4,4,4'-trój-(benzylodwumetylofenyl)-metanowy, uzyskany z trój-(p-dwumetyloaminofenyl)-metanu i chlorku benzylu, chlorek trójmetyleno-1,3-bis (benzylometylofenylamoniowy), topiący się przy temperaturze w granicach od 169 do 171°C, z N,N'-dwumetylo-N,N'-dwufenyl-1,3-propylenodwumaminy i chlorku benzylu, dwuchlorosiarczek 4,4'-bis-(benzylodwumetylofenylamoniowy), higroskopijne ciało stałe topiące się przy temperaturze w granicach od 72 do 75°C, z siarczku 4,4'-bis-dwumetyloaminofenylowego i chlorku benzylu.

Dwuchlorek 4,4'-bis-(N-benzyl-N,N-dwumetyloamoni) trójfenylometanowy, zielone ciało stałe, z 4,4'-dwumetyloaminotrójfenylometanu i chlorku benzylu.

Przykład XIII. Do roztworu 12,7 części 2-chlorometylo-4,6-dwu-tert-butylofenolu w 40 częściach acetonu dodano 5,7 części dwumetyloaniliny. Po przetrzymaniu w ciągu 24 godzin został odfiltrowany nierozpuszczalny dwuchlorek 3,5-dwu-tert-butylo - 2-hydroksybenzylodwumetylofenylamoniowy, topiący się przy temperaturze w granicach od 108 do 109°C.

Przykład XIV. Roztwór 16,9 części azotanu srebra w 100 częściach wody został dodany do roztworu 26,7 części chlorku benzylodwumetylofenylamoniowego w 100 częściach wody. Po przetrzymaniu przez kilka godzin nierozpuszczalny chlorek srebra został odfiltrowany a filtrat został odparowany przy temperaturze w granicach od 45 do 50°C, przy zmniejszonym ciśnieniu. Pozostałość została wykrystalizowana z etanolu, w celu uzyskania azotanu benzylodwumetylofenylamoniowego, topiącego się przy temperaturze w granicach od 156 do 157°C.

Powtórzenie podanej wyżej procedury przy zastosowaniu równoważnej ilości amidosulfonianu

srebra zamiast azotanu srebra daje amidosulfonian benzylodwumetylofenylamoniowy topiący się przy temperaturze w granicach od 123 do 124°C.

Przykład XV. Do roztworu 27,6 części 83,8%-owej wodnej pasty N-metylo-N-β-hydroksyetyloanilinowego estru siarkowego w 140 częściach wody dodano 17 części 32%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Do uzyskanego w ten sposób roztworu dodano mieszając, w temperaturze w granicach od 45 do 50°C, 12,6 części chlorku benzylu. Po mieszanii w ciągu 24 godzin lepki nierozpuszczalny produkt został oddzielony, przemyty wodą, a następnie eterem, w celu uzyskania wodorotlenku anhydrobenzylometylofenyl-β-siarczano-etyloamoniowego, w postaci jasnozielonego proszku, topiącego się przy temperaturze około 120°C.

Podobny produkt otrzymuje się, jeżeli chlorek benzylu zostanie zastąpiony 17,1 częściami bromku benzylu.

Przykład XVI. Z zawiesiną 23,2 części tlenku srebra w 150 częściach wody zostały wymieszane w ciągu godziny 15,3 części bromku p-ksyloilodwumetylofenylamoniowego. Nierozpuszczalny bromek srebra został usunięty za pomocą filtrowania i przemyty wodą, a połączony filtrat i woda z przemycia zostały zobojętnione kwasem solnym. Otrzymany w ten sposób roztwór został odparowany przy zmniejszonym ciśnieniu w temperaturze w granicach od 45 do 50°C, w celu otrzymania chlorku p-ksyloilodwumetylofenylamoniowego, topiącego się przy temperaturze około 93°C.

Stosując podobną procedurę z równoważnymi ilościami czwartorzędowych soli amoniowych zostały przygotowane:

Chlorek dwumetylodwufenylamoniowy, topiący się przy temperaturze w granicach od 161 do 163°C, uzyskany z jodku dwumetylodwufenylamoniowego.

Fosforan benzylodwumetylofenylamoniowy, jasnobrązowe bardzo higroskopijne ciało stałe, siarczan benzylodwumetylofenylamoniowy, bardzo higroskopijne ciało stałe, oraz benzoesan benzylodwumetylofenylamoniowy, topiący się przy temperaturze w granicach od 98 do 99°C, po wykrystalizowaniu z mieszaniny etanolu i octanu etylowego — wszystkie uzyskane z chlorku benzylodwumetylofenylamoniowego poprzez wodorotlenek, który został następnie zobojętniony odpowiednio kwasem fosforowym, siarkowym lub benzoesowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wulkanizowania kauczuku za pomocą ogrzewania z siarką lub opartą na siarce substancją, z przyspieszaczem wulkanizowania i z opóźniaczem, ~~znamienny~~ tym, że jako opóźniacz stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której czwartorzędowy atom azotu jest związany z dwoma pierścieniami aryłowymi, przy czym z jednym z tych pierścieni jest

- związany bezpośrednio a z drugim bezpośrednio poprzez metylen albo podstawioną grupę metylenową, zaś pozostałe wolne wartościowości azotu są wysyczone grupami, które mogą być takie same lub różne, są wybrane z podstawionych lub niepodstawionych grup alkilowych, alkenylowych, cykloalkilowych, i aralkilowych, i które ewentualnie są ze sobą związane i razem z atomem azotu tworzą pierścień heterocykliczny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako przyspieszacz stosuje się sulfenamid.
 3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako przyspieszacz stosuje się dwufenyloguanidynę lub dwu-o-tolilloguanidynę.
 4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że opóźniacz stosuje się w ilości od 0,1 do 1,0% masy kauczuku.
 5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że opóźniacz stosuje się w ilości od 0,25 do 0,75% masy kauczuku.
 6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, której anionem jest chlorowec.
 7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, której anionem jest chlor.
 8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której grupa aryłowa związana bezpośrednio z atomem azotu jest heterocyklicznym pierścieniem arylowym.
 9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której grupa aryłowa jest fenylem lub podstawionym pierścieniem fenylowym.
 10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której jeden z pierścieni arylowych jest fenylem lub podstawionym pierścieniem fenylowym.
 11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której jeden z pierścieni arylowych jest związany bezpośrednio z atomem azotu.
 12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której jeden z pierścieni arylowych jest związany z atomem azotu poprzez grupę metylenową.
 13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której jeden z pierścieni arylowych jest związany z atomem azotu poprzez podstawioną grupę metylenową.
 14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której atom azotu w kationie amoniowym jest związany z dwiema grupami, z których każda jest grupą alkilową lub podstawioną grupą alkilową.
 15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której każda grupa alkilowa jest bądź metylem bądź etylem.

16. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której jedną podstawioną grupę alkilową jest grupa hydroksyalkilowa.
17. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której jedną podstawioną grupę alkilową jest grupa hydroksyalkoksyalkilowa.
18. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której jedną podstawioną grupą alkilową jest grupa hydroksypolialkenoksyalkilowa.
19. Sposób według zastrz. 16—18, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której każda grupa alkilowa, alkoksylowa lub alkenylowa zawiera od 2 do 4 atomów węgla.
20. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że jako opóźniacz stosuje się sól benzylo- β -hydroksyetylometylofenyloamoniową.
21. Odmiana sposobu według zastrz. 1—7, **znamienna tym**, że jako opóźniacz stosuje się czwartorzędową sól amoniową, która zawiera dwa czwartorzędowe atomy azotu związane za pomocą jednego lub kilku łańcuchów alifatycznych, pierścieni aromatycznych, heteroatomów lub ich kombinacji, przy czym co najmniej jeden z tych atomów azotu jest związany z dwoma pierścieniami aryłowymi, przy czym jeden z tych pierścieni jest związany z azotem bezpośrednio, zaś drugi pośrednio, poprzez metylen lub podstawioną grupę metylenową, zaś pozostałe wartościowości azotu są wysyczone grupami, które mogą być takie same lub różne, są wybrane z podstawionych lub niepodstawionych grup alkilowych, alkenylowych, cykloalkilowych i aralkilowych, i które ewentualnie są ze sobą związane i z atomem azotu tworzą pierścień heterocykliczny.
22. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako opóźniacz stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której co najmniej jeden czwartorzędowy atom azotu jest bezpośrednio związany z fenylem lub podstawioną grupą fenylową, oraz poprzez grupę metylenową jest związany z drugim fenylem lub z podstawioną grupą fenylową.
23. Sposób według zastrz. 21 lub 22, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól amoniową, w której czwartorzędowe atomy azotu są ze sobą związane za pomocą łańcucha alifatycznego.
24. Sposób według zastrz. 23, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędową sól, w której łańcuchem alifatycznym jest łańcuch trójmetylenowy.
25. Odmiana sposobu według zastrz. 1—7, **znamienna tym**, że jako opóźniacz stosuje się czwartorzędową sól amoniową, która zawiera trzy lub więcej czwartorzędowych atomów azotu, z których co najmniej jeden jest związany bezpośrednio z pierścieniem arylowym oraz bezpośrednio, poprzez metylen albo podstawioną grupę metylenową, z drugim pierście-

niem arylowym oraz z grupami, które mogą być takie same lub różne, są wybrane z podstawionych lub niepodstawionych grup alkilowych, alekenylowych, cykloalkilowych i aralkilowych, i które ewentualnie są ze sobą związa-

5

ne i razem z atomem azotu tworzą pierścień heterocykliczny.

26. Sposób według zastrz. 1—25, **znamienny tym**, że wraz z solami amoniowymi stosuje się również inne czynniki opóźniające.