

23 JUN 1936



229954
 PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No D.11936.

229954

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de N-terc.-octil-
 "benzotiacil-2-sulfenámidas".

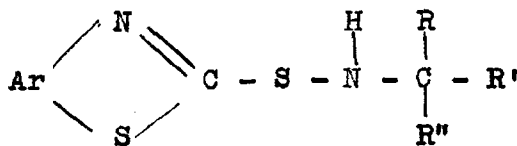
=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
 británica, domiciliada en Imperial Chemical House,
 Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a compuestos orgánicos
 nitrogenados, nuevos y susceptibles de emplearse como acelera-
 dores de vulcanización en el caucho.

En las memorias de las patentes norteamericanas
 Nos. 2.357.827 y 2.215.029 se describen compuestos que se
 suponen tienen la fórmula típica siguiente:



10. en la que Ar es un radical ortoarilénico, R y R' son radicales

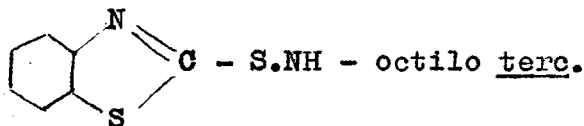


alkílicos y R" es hidrógeno o un radical alkílico. Se describe también un método para vulcanizar caucho, en el que éste se calienta con azufre en presencia de una sustancia de la fórmula anterior; se asegura que este método impide la tostación, y proporciona una vulcanización extremadamente rápida a temperaturas corrientes para la misma, dando por resultado un caucho vulcanizado, dotado de un módulo de tensión y de una resistencia a la misma muy elevados.

- 5.
10. En las memorias citadas, los únicos compuestos específicamente descritos, son los en que el grupo C.RR'R" representa un radical iso-propílico, butílico secundario, amílico secundario, hexílico secundario, o amílico terciario.

15. Se ha comprobado que un compuesto de la fórmula antes indicada, en el que el grupo -C.RR'R" representa un grupo octílico terciario, ofrece propiedades sobresalientes como acelerador de vulcanización, de acción retardada, si se compara con los compuestos específicamente indicados en las memorias antes citadas.

20. De acuerdo con este invento, se proporciona N-terc.-octil-benzotiazil-2-sulfenamidas, de la fórmula



25. Los compuestos a que este invento se refiere, pueden obtenerse por reacción de la benzotiazil-2-sulfenamida con una octilamina terc., por ejemplo calentando juntos los productos a reaccionar, convenientemente a una temperatura de hasta 100° C. Los materiales empleados en la
30. reacción, pueden usarse en distintas proporciones, pero

23 JUN



- 3 -

229954

se prefiere utilizar un exceso de octilamina terc. y retirar este exceso, después de realizarse la reacción, por cualquier método conveniente, por ejemplo destilación a la presión atmosférica reducida, o por lavado con un disolvente para la amina, por ejemplo agua.

5.

Los compuestos pueden obtenerse también por reacción de N-mono-cloro-terc. octilamina, con 2-mercaptobenzotiazol sódico, bien en un disolvente, en condiciones acuosas, o por reacción de cloruro de 2-benzotiacil-sulfenilo, con octilamina terc.

10.

Los compuestos citados, son estables en conservación y valiosos como aceleradores, de acción retardada, en la vulcanización de cauchos naturales y sintéticos, especialmente con respecto a sus propiedad de antitostación, y a la producción de un caucho vulcanizado de excelentes propiedades físicas.

15.

Así, de acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la vulcanización de caucho natural o sintético, que comprende el incorporar al caucho, antes de vulcanización, una N-terc. octil-benzotiacil-2-sulfenamida y el vulcanizar a continuación la mezcla así obtenida.

20.

Los cauchos sintéticos que pueden usarse en el procedimiento a que este invento se refiere, comprenden por ejemplo polímero de butadieno-1:3, iso-buteno y 2-clorobutadieno-1:3 y copolímeros de estos compuestos con acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo y otros compuestos polimerizables bien conocidos, empleados en la fabricación de estos cauchos.

25.

30.

Si se desea, los cauchos pueden contener también



23 JUN 1954

229954

- 4 -

materiales auxiliares para la fabricación de composiciones de caucho, por ejemplo, cargas, antioxidantes y pigmentos.

La cantidad de octil-benzotiacil-2-sulfenamida terc. que puede incorporarse al caucho en el procedimiento a que este invento se refiere, puede ser hasta el 10% del peso del caucho y, con preferencia, entre 0,2% y 3,0%.

5. El compuesto de este invento en el que el grupo octílico terc. es el grupo $\alpha:\alpha:\gamma:\gamma$ -tetrametilbutílico es el más adecuado para emplearlo como acelerador en el caucho, especialmente con respecto a la acción retardada y a la resistencia a la tostación.

10. La vulcanización del caucho puede llevarse a cabo de acuerdo con los procedimientos comunmente empleados, por ejemplo por tratamiento con monocloruro de azufre en frío o calentando con azufre, por ejemplo a 140° C. durante 20-30 minutos. El producto vulcanizado posee una resistencia a la tensión apreciablemente superior a la del producto obtenido empleando aceleradores conocidos.

15. Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que las partes son ponderales.

20. EJEMPLO 1 - Durante 4 horas se calienta a 45° C., una mezcla de 10 partes de benzotiacil-2-sulfenamida y 9 partes de octilamina terc. y luego la octilamina terc. sin reaccionar, se separa por destilación. El residuo se agita con 50 partes de agua fría, la suspensión resultante se filtra y el sólido se lava con agua hasta quedar libre de amina y luego se seca a 40° C. en vacío. El rendimiento de producto asciende a 12.3 partes y, después de recristalización en benceno, una mezcla funde a 99-100° C.

25. La octilamina terc. empleada en el procedimiento

30.



22923U4
229954

de este ejemplo, está constituida esencialmente por $\alpha : \alpha : \gamma$ -tetrametil-butilamina terc. Se ensayó como acelerador del caucho, de acción retardada, la octilbenzotiacil-2-sulfenamida, en comparación con la 2-benzotiacil-sulfenmorfolida, acelerador comercial típico.

5.

Se preparó una mezcla de caucho (Composición A) con los cuerpos siguientes:

	Caucho en plancha ahumado	100 partes
	Oxido de cinc	5 "
10.	Negro de horno "super abrasion"	47,5 partes
	Acido esteárico	3 "
	Azufre	2,5 "
	2-benzotiacil sulfenmorfolida	0,65 "

15. Se preparó una segunda mezcla de caucho (Composición B) empleando los mismos materiales, con la excepción de que las 0,65 partes de benzotiacil-2-sulfenmorfolida se sustituyeron por 0,65 partes de N-terc.-octilbenzotiacil-2-sulfenamida.

Los ensayos de las dos composiciones A y B dieron

20.

los datos siguientes:

<u>Propiedad</u>	<u>Curado (141°C.)</u>	<u>Composición</u>	<u>Composición</u>
		<u>A.</u>	<u>B.</u>
Resistencia a la tracción kg/cm ² .	15 min.	255	267
	20	255	280
	30	245	284
	40	240	266
Módulo 300 % kg/cm ² .	15	128	126
	20	143	146
	30	160	166
	40	168	176
Elongación a la rotura %	15	480	500
	20	445	475
	30	400	445
	40	385	405
Dureza BS ₂	15	72	70
	20	74	73
	30	76	76
	40	77	77
Resiliencia 50°C. %	15	56	57
	20	59	58
	30	61	60
	40	60	62
Tostación Mooney a 110°C.		38 mins.	40 mins.



229954

De estos resultados se desprende que el empleo de N-terc.-octilbenzotiacil-2-sulfenamida como acelerador, proporciona un caucho dotado de una resistencia más elevada a la tracción y un módulo algo superior y que se halla menos expuesto a la tostación que un caucho que contenga benzotiacil-2-sulfenmorfolida.

5.

EJEMPLO 2 - Se prepararon dos mezclas de caucho (composiciones C y D) con los materiales siguientes:

	<u>Composición C</u>	<u>Composición D</u>
10. Caucho en plancha ahumado	100 partes	100 partes
Oxido de cinc,	5 "	"
Negro de horno "super abrasión" marca "Kosmos 85"	47,5 partes	47,5 partes
Acido esteárico	3 "	3 "
15. Azufre	2,5 "	2,5 "
<u>N-terc.-octil-benzotiacil-2-sulfenamida</u>	0,65 "	----
<u>N-terc.-amil-benzotiacil-2-sulfenamida</u>	-----	0,65 parte

20. Ensayo de tostación Mooney, aplicado a 110° C., en las composiciones C y D; dió los tiempos de tostación siguientes:

Composición C	21,5 minutos
Composición D	18,5 minutos

25. De estos resultados se deduce que la composición C tiene para la tostación una resistencia apreciablemente superior a la de la composición D.

El negro de horno "super abrasión" marca "Kosmos 85" empleado en este ejemplo es conocido por ser una forma acusadamente ardiente de negro de humo.

23 JUL



- 7 -

N O T A **229954**

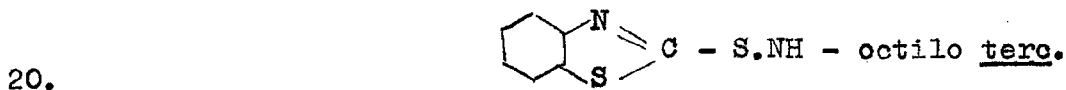
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-

5. das son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 2 de agosto de 1955, nº 22.218/55, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios

10. que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de n-terc.-octil-benzotiacil-2-sulfenamidas"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de n-terc.- octil-benzotiacil-2-sulfenamidas, caracterizado por ser éstas de la fórmula



25. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el grupo octilo terc. es el grupo $\alpha:\alpha:\gamma:\gamma$ -tetrametil-butilo.

30. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por comprender el hacer reaccionar benzotiacil-2-sulfenamida con una octilamina terc.

 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado por usarse un exceso de octilamina terc.

23 JUL

229954



52.- Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por comprender el hacer reaccionar N-monocloro-octilamina terc. con 2-mercapto-benzotiazol sódico, bien en un disolvente o en condiciones acuosas.

5.

62.- Procedimiento, segun lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado por hacer reaccionar cloruro de 2-benzotiacil-sulfenilo, con octilamina terc.

72.- Procedimiento para la obtención de n-terc. octil-benzotiacil-2-sulfenamidas, caracterizándose porque en su aplicación a la vulcanización de caucho natural o sintético, comprende el incorporar en el caucho, antes de la vulcanización, N-terc.-octil-benzotiacil-2-sulfenamida, y el vulcanizar la mezcla así obtenida.

10.

15.

82.- Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizándose porque la proporción de terc.-octil-benzotiacil-2-sulfenamida incorporada al caucho es de hasta el 10% del peso de éste y, con preferencia, está comprendida entre el 0,2% y el 3%.

20.

92.- Procedimiento para la obtención de N-terc.-octil-benzotiacil-2-sulfenamidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUL 1956

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEVEDO Y MOJET
P. P.