

AÑO _____

Expediente núm. _____

240610



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE _____ **INVENCION.** _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad
entidad alemana domiciliado en **Leverkusen-Bayerwerk,**
Alemania. _____ **núm.** _____

por:

Procedimiento para la vulcanización de caucho".

Nº 6627

Agente Sr. Gómez-Acoba y Nieto

240610

PATENTE DE INVENCION

Le. A.4073



240610

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la vulcanización de
"caucho".

=====

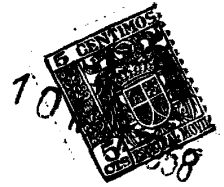
Solicitante:

FABRIK FÜR KAUTSCHUK-UNTERNEHMEN BAYER Aktiengesellschaft, entidad alemana,
domiciliada en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

5. Durante la elaboración de mezclas de caucho natural y/o sintético, que contengan agentes de vulcanización, aceleradores, hollines reforzadores u otros materiales de relleno, así como agentes protectores contra el envejecimiento, existe siempre, antes de la propia vulcanización, una tendencia mas o menos grande a una pre-vulcanización.

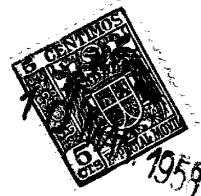
10. Debido al progresivo aumento, en los últimos tiempos, del empleo de materias de relleno reforzadoras de alta calidad - especialmente de modernos hollines



- segun el procedimiento Furnace , los hollines de acetileno o materias de relleno altamente dispersas a base de ácido silícico, silicatos u óxidos o carbonatos del magnesio, aluminio o calcio - que durante la preparación
5. de las mezclas del caucho provocan un desarrollo de temperatura más elevado , y parcialmente, por su caracter básico, aumentan el peligro de una pre-vulcanización, se presenta el urgente problema de obtener nuevos tipos de aceleradores con mayor retraso de actividad, máxime cuando
10. con estos aditivos adicionales de elevada actividad, en su efecto retardador, no resultan suficientes los retardadores de vulcanización usuales, ni los conocidos aceleradores sulfenoamídicos, Además, hay que añadir, que la confección industrial, hoy dia, en parte se
15. efectúa a temperaturas de 130° que se encuentra muy poco por debajo de la propia temperatura de vulcanización.

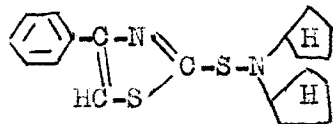
- Hasta ahora se propuso emplear como aceleradores entre otros las sulfenoamidas de la 2-mercaptotiazolina (Patente USA 2,459.736 y patente USA 2.700.659), así como de 2-mercaptotiazoles insustituídos, así como sustituidos (patente británica 593.748, patente británica 730.518, patente USA 2.768.988, patente USA 2.581.936, patente USA 2.666.043, patente USA 2.560.045 y patente
20. USA 2.445.722) con aminas primarias o secundarias, especialmente ^{tambien} ciclohexilamina.
- 25.

Se ha descubierto que las tiazolina- ó tiazol-2-dicicloalquilosulfenoamidas de la fórmula general



Análisis

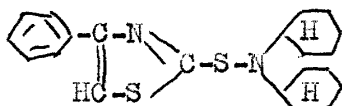
F. Calculado % N Hallado % N



127-129°

8,64

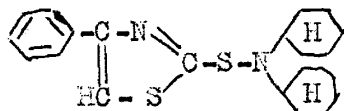
8,25



147-148°

7,53

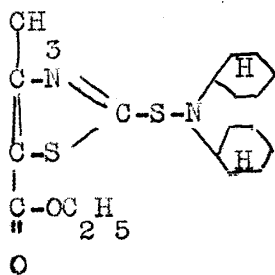
7,25



liq.

7,00

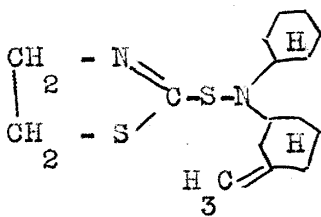
6,60



102-103°

7,32

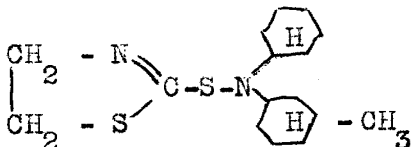
7,46



liq.

8,97

8,77
8,93



liq.

8,97

8,94
9,16

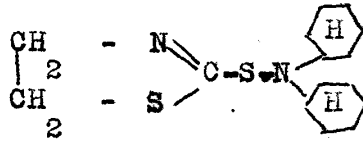
240610

10

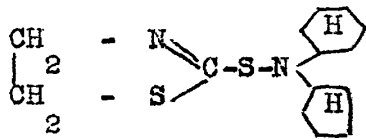


A n á l i s i s

F. Calculado % N Hallado % N



liq.	8,97	8,62
		8,66



liq.	9,85	9,50
------	------	------

Las ventajas de las nuevas sulfenocamidas, según la presente invención, sobre los compuestos ya conocidos consisten en un retardo del empuje de la vulcanización, muy considerable y en una mayor seguridad de elaboración, implicado por la primera.

5. Corresponden, por lo tanto, a las exigencias mencionadas al principio para la nueva técnica de elaboración. Estas ventajas de los nuevos tipos de aceleradores se muestran tanto en mezclas de "Pure Gum Type" así como en mezclas

10. conteniendo materias de relleno, especialmente en unión con hollines de furnace o acetileno de rápido calentamiento, o también con materias de rellenos claros de alta dispersión que, en la elaboración técnica producen elevado desarrollo térmico y por ejemplo en el proceso

15. de inyección ofrece las conocidas dificultades de elaboración. Los nuevos tipos de aceleradores facilitan asimismo el empleo de agentes de alta calidad, contra el envejecimiento, y ozón en mayor dosificación, que

por su caracter básico activan fuertemente el principio de la vulcanización y pueden hacer peligrar la seguridad de la elaboración. En caso dado, los aceleradores según la presente invención se pueden dosificar en mayor cantidad, con la misma seguridad de elaboración, como las arriba mencionadas y conocidas sulfenoamidas.

5.

Los nuevos aceleradores dicicloalquilo sulfenoamídicos se pueden emplear bien solos o en combinación entre sí y finalmente también reunirse con los aceleradores de vulcanización conocidos a combinaciones adecuadas.

10.

Como aceleradores solos se pueden emplear en la dosificación usual para las sulfenoamidas, por ejemplo, en caucho natural con 0,15 - 2,5 % en cauchos sintéticos con 0,2 - 4 %. Para objetos especiales se pueden sobrepasar estas dosificaciones, por ejemplo, para mejorar más aún las propiedades de fatiga y envejecimiento de los vulcanizados.

15.

20.

Las sulfenoamidas según la presente invención se pueden obtener, por métodos análogos conocidos, de la 2-mercaptotiazolina, 2-mercapto-tiazol, 4,5-dimetilo-2-mercaptotiazol, 4-etilo-2-mercaptotiazol o de una mezcla técnicamente bien asequible de 4,5-dimetilo-2-mercaptotiazol y 4-etilo-2-mercaptotiazol en proporción 85:15, 4-fenilo-2-mercaptotiazol, 5-carboxi-4-metilo-2-mercaptotiazol ó 5-carbalcoxi-4-metilo-2-mercaptotiazol y las correspondientes dicicloalquiloaminas por oxidación, por ejemplo con lejía de cloro en alcoholes (ver patente alemana 615.580). Son productos cristalinos estables, parcialmente líquidos viscosos con ligero olor propio

25.

30.



característico. Se disuelven bien, ante todo en hidrocarburos aromáticos, y muestran, por lo tanto, en el caucho una buena y rápida repartición.

- Los aceleradores empleados para el procedimiento según la invención, se pueden emplear tanto en caucho natural como también en polimerizados cauchutos sintéticos, tales como se obtienen por ejemplo de diolefinas conjugadas o polimerizados mixtos de diolefinas conjugadas con compuestos vinílicos polimerizables, tales como estireno, ácido acrílico-nitrilo ó ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico y compuestos similares.

- En los siguientes ejemplos se muestran las propiedades del empleo técnico de estos nuevos aceleradores, entre otros también comparados con los aceleradores de esta serie conocidos.

EJEMPLO 1.

Se comprobaron las propiedades de los siguientes aceleradores:

20. A Tiazolina-2-ciclohexilosulfenoamida (como comparación)
B Tiazolina-2-diciclohexilosulfenoamida
C 4,5-dimetilo-tiazol-2-ciclohexilosulfenoamida (como comparación)
D 4,5-dimetilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
E 4-fenilo-tiazol-2-ciclohexilosulfenoamida (como comparación)
25. F 4-fenilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
G 5-carboetoxi-4-metilo-tiazol-2-ciclohexilosulfenoamida (como comparación)
H 5-carboetoxi-4-metilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
J 4-fenilo-tiazol-2-diciclopentilosulfenoamida (F.127-129^a)
K 4-fenilo-tiazol-2-dicicloheptilosulfenoamida (líquido)
30. Una mezcla base que, por 100 partes en peso de



- "smoked sheets" contiene 24 partes en peso de hollín
MAF (Philblack A), 10 partes en peso de óxido de cinc,
3 partes en peso de azufre y 0,5 partes en peso de ácido
estearínico se reparte en 8 partes iguales y cada parte
5. se mezcla con uno de los aceleradores arriba mencionados
en las proporciones cuantitativas indicadas en la Tabla 1
(referido a 100 partes de contenido de caucho) , donde los
compuestos segun la presente invención, considerando su
peso molecular, se emplean en una dosificación de
10. aproximadamente un 20% superior. Con una prevulcaniza-
ción de 40 ó 50 minutos a 120° y un calentamiento de
45,65 y 90 minutos a 138° se determinó mediante anillos
Schopper sobre un aparato de ensayos de rotura Schopper,
los valores comparativos indicados en la tabla siguiente:



T A B L A 1

<u>Prevulcanización a 120°</u>				<u>Calentamiento a 138°</u>		
Adición %	Tiempo de vulcanizado.	Mod. 300% kg/cm ²	Resistencia kg/cm ²	Tiempo de vulcanizado.	Mod. 300% kg./cm ²	Resistencia kg.cm ²
A 0,56	40'	16	125	45'	45	230
	50'	20	135	65'	49	235
				90'		
B 0,70	40'	5	25	45'	43	215
	50'	6	40	65'	49	230
				90'	49	230
C 0,56	40'	16	110	45'	62	245
	50'	21	150	65'	64	240
				90'		
D 0,70	40'	7	40	45'	56	235
	50'	11	80	65'	63	235
				90'	63	230
E 0,56	40'	16	120	45'	59	240
	50'	24	175	65'	52	240
				90'		
F 0,70	40'	6	40	45'	56	245
	50'	10	70	65'	66	240
				90'	67	240
G 0,56	40'	27	190	45'	50	230
	50'	35	210	65'	49	230
				90'		
H 0,70	40'	5	20	45'	40	210
	50'	5	25	65'	51	225
				90'	51	230
J 0,70	40'	3	30	45'	62	240
	50'	7	65	65'	65	250
				90'	68	240
K 0,70	40'	6	50	45'	45	220
	50'	12	105	65'	50	215
				90'	54	215

240610



EJEMPLO 2.

Una mezcla de ensayo que por

100 partes en peso de butadios-estirolo-copolímero contiene

44,0 partes en peso de hollín ISAF

- 5. 5,0 partes en peso de óxido de cinc
- 5,0 " " " " reblandecedor de aceite mineral
- 1,5 " " " " de ácido estearínico
- 0,8 " " " " de cera de parafina
- 2,0 " " " " de azufre
- 10. 0,5 " " " " de N,N'-fenilo-ciclohexilo-p-fenilenodiamina, y
- 0,5 " " " " de fenilo-β-naftiloamina

se reparte en 9 partes iguales y cada parte se mezcla

con los siguientes aditivos - las cantidades se refieren

al contenido de polímero - empleándose los compuestos de

15. la presente invención, en consideración a su peso molecular

mayor, en una dosificación aproximada en un 20% superior

a la de los compuestos comparativos:

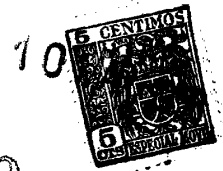
- A 1,8 % tiazolina-2-ciclohexilosulfenoamida (como comparación)
- B 2,2 % tiazolina-2-diciclohexilosulfenoamida
- 20. C 1,8 % 4,5-dimetilo-tiazol-2-ciclohexilosulfenoamida (como comparación)
- D 2,2 % 4,5-dimetilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
- E 1,8 % 5-carboetoxi-4-metilo-tiazol-2-ciclohexilosulfenoamida (como comparación)
- F 2,2 % 5-carboetoxi-4-metilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
- G 1,8 % 4-fenilo-tiazol-2-ciclohexilosulfenoamida (como comparación)
- 25. H 2,2 % 4-fenilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
- J 2,2 % 4-fenilo-tiazol-2-dicicloheptilosulfenoamida

Después de vulcanización adecuada en la prensa

dá el ensayo seg. Schopper en la forma descrita en el

Ejemplo 1, los siguientes valores comparativos. (La

30. primera cifra indica el módulo a 200% de dilatación, la



- 11 - 240610

segunda cifra la resistencia a la rotura/dilatación de rotura).

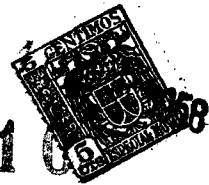
Vulc.	A	B	C	D
5. 1,5 at; 30'	13-100	8- 55	6-10	5- 5
60'	(no comprobado)		25-210	6- 25
2,0 " : 30'	21-180	16-170	0- 0	0- 0
3,0 " : 30'	30-190/550	36-230/575	36-230/600	31-225/615
: 50'	39-195/480	47-230/505	49-240/500	50-220/475
: 90'	48-190/420	53-235/470	55-240/490	56-215/450

10. Vulc.	E	F	G
1,5 at : 30'	5- 10	0- 0	0- 5
60'	20-160	5- 10	17- 140
2,0 at : 30'	14-150	5- 5	0- 5
45'	(no comprobado)		21- 170
15. 3,0 at : 50'	36-220/535	48-215/475	38-215/490
90'	47-220/480	56-220/430	48-220/465
130'	49-215/475	55-215/410	50-215/450

Vulc.	H	J
20. 1,5 at : 30'	0- 5	5- 5
60'	11- 95	12- 85
2,0 at : 30'	0- 5	8- 60
45'	16-150	(no comprobado)
3,0 at : 50'	50-210/480	28-215/675
90'	56-215/430	33-220/595
25. 130'	59-210/400	36-220/565

Contrariamente a los compuestos conocidos, (A, C, E, G) los compuestos según la presente invención (B, D, F, H, J) muestran una iniciación de vulcanización más lenta, es decir, una mayor seguridad de elaboración y mayores valores de módulo en la vulcanización final.

24061



EJEMPLOS.

Una mezcla de ensayo que por 100 partes en peso de butadios-acrilonitrilo-copolímero contiene:

- 5. 44,0 partes en peso de hollín HAF
- 5,0 " " " " óxido de cinc
- 5,0 " " " " de éster butílico de ácido metileno bis-tioglicólico (como reblandecedor)
- 1,5 " " " " ácido estearínico
- 0,8 " " " " de cera de parafina
- 10. 2,0 " " " " de azufre
- 0,5 " " " " de N,N-fenilo-ciclohexilo-p-fenilendiamina
- 0,5 " " " " de fenilo- β -naftiloamina

se reparte en 7 partes iguales y cada una de las partes se mezcla con uno de los siguientes aditivos - las cantidades se refieren al contenido de copolímero -

- A 1,8 % de benzotiacilo-morfolino-sulfenoamida (como comparación)
- B 2,2 % de tiazolina-2-diciclopentilosulfenoamida
- C 2,2 % de tiazolina-2-diciclohexilosulfenoamida
- 20. D 2,2 % de 4,5-dimetilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
- E 2,2 % de 4-fenilo-tiazol-2-diciclopentilosulfenoamida
- F 2,2 % de 4-fenilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
- G 2,2 % de 5-carboetoxi-4-metilo-tiazol-2-diciclohexilo-sulfenoamida

- 25. Después de vulcanización adecuada en la prensa dá, el ensayo según Schopper de anillo en la forma descrita en el ejemplo 1, los siguientes valores comparativos para la prevulcanización y calentamiento (la primera cifra indica el módulo a 200 % de dilatación, la segunda cifra significa resistencia a la rotura/dilatación de
- 30.

240610



rotura.

Vulc.	A	B	C	D
1,0 at :	15' 37-170 23' 60-215	16-60 19-100	16- 50 18- 70	15-45 33-160
5. 1,5 at :	30' 69-225	35-185	33-160	48-220
3,0 at :	50' 80-230/390 90' 85-230/370	60-220/475 73-225/425	65-225/440 80-225/400	80-220/390 88-225/375

Vulc.	E	F	G
10. 1,0 at :	15' 8- 10 23' 10- 20	5-10 8-10	6-10 16-25
1,5 at :	30' 63-215	42-195	60-230
3,0 at :	40' 85-225/375 90' 92-230/550	82-230/380 92-225/350	88-220/365 91-225/350

15. Contrariamente a la morfolinossulfenoamida del benzotiazol conocida, técnicamente empleada, especialmente segura de elaboración (A) ,muestran los nuevos compuestos según la presente invención (B-G) una iniciación de vulcanización más lenta, es decir, un mayor grado de seguridad en la elaboración.

20. EJEMPLO 4.

Una mezcla de ensayo que por 100 partes en peso de clorobutadios-polimero contiene

	30,0	partes	en	peso	de	hollín	MAF		
	3,0	"	"	"	"	reblandecedor	de	aceite	mineral
25.	3,0	"	"	"	"	ácido	estearínico		
	3,5	"	"	"	"	magnesia	usta		
	5,0	"	"	"	"	óxido	de	cinc	
	0,5	"	"	"	"	N-N'-fenilo-ciclohexilo-p-	fenile-		
	0,5	"	"	"	"	nodiamina			
						fenilo-a-naftiloamina			

30. se reparte en 6 partes iguales y cada una de las partes



se mezcla con uno de los siguientes aditivos - las cantidades se refieren al contenido de polimero-dosificándose los nuevos compuestos (B-F) considerándose su mayor peso molecular en un 30% más:

- 5. A 1,0 % de tiazolina-2-ciclohexilosulfenoamida
- B 1,3 % de tiazolina-2-diciclohexilosulfenoamida
- C 1,3 % de 4,5-dimetilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
- D 1,3 % de 4-fenilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
- E 1,3 % de 4-fenilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida
- 10. F 1,3 % de 5-carboetoxi-4-metilo-tiazol-2-diciclohexilosulfenoamida.

Después de vulcanización adecuada en la prensa dá, al ensayo según Schopper de anillo en la forma descrita en el Ejemplo 1, los siguientes valores comparativos (la primera cifra indica el módulo a 300 % de dilatación, la segunda cifra la resistencia a la rotura/dilatación de rotura):

Vulc.	A	B	C
0,5 at : 40'	40-125	20- 75	14- 45
1,0 at : 25'	56-150	37-110	18-50
20. 2,5 at : 25'	71-185/660	79-180/600	74-180/620
40	80-190/550	86-195/560	80-190/610

Vulc.	D	E	F
0,5 at : 40'	19- 50	17- 55	20-65
1,0 at : 25'	22- 70	27- 85	28-85
25. 2,5 at : 25'	73-185/635	70-175/650	71-185/665
40'	84-195/585	80-185/600	80-190/590

Contrariamente a la tiazolina-ciclohexilosulfenoamida (A) ya conocida, muestran los nuevos



donde R_1 y R_2 pueden significar restos cicloalquílicos iguales o diferentes eventualmente sustituidos con 5-7 átomos de C de anillo, R_3 , R_4 , R_5 y R_6 hidrógeno o, sin embargo, R_3 y R_6 juntos una unión C-C adicional y R_4 y R_5 grupos alquílicos, arílicos, carboxílicos o carboxialquílicos.

2º.- Procedimiento para la vulcanización de caucho; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 MAR. 1958

FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
P.P.