

AÑO 1959

Expediente núm. _____



249366'

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

, de nacionalidad

norteamericana

domiciliado en

30 Rockefeller Plaza,

~~XXXXXX~~ Nueva York, N.Y., E.U.A.

~~NÚM.~~

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA HACER ANTICIZONANTES PARA CAUCHO"

DE 14996

Agente Sr. ELZABURU

249.366

16 SEP. 1959

P.- 18.268

A-405/61 Case 16903
MIP/IN (MIP)
Rehecha I



1959

49366

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PROTECCION DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTICINCO años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OLA ANTIOZONANTES PARA CAUCHO"

Este invento se refiere a la conservación del caucho. Más en particular se refiere a la inhibición del deterioro del caucho vulcanizado por la acción del ozono atmosférico. Todavía más en particular, se refiere a la N,N'-bis-(3-metilciclohexil)-p-fenilendianina, o un nuevo antiozonizante.

Es sabido desde hace tiempo que el oxígeno atmosférico provoca el deterioro del caucho vulcanizado. Con objeto de inhibir dicho deterioro, es una práctica usual incorporar en el caucho antes del vulcanizado alguno de los diferentes compuestos químicos que se ha encontrado que poseen propiedades anti-



2493661

oxidantes. Se ha admitido, asimismo, que el ozono atmosférico es un factor importante en el deterioro del caucho vulcanizado, en particular, cuando el caucho está bajo tensión. Sin embargo, en contraste con el oxígeno, que ataca al caucho por todas partes, el ozono ataca el caucho solamente en su superficie. Debido a ésto, se ha propuesto la protección frente al ozono incorporando ciertas ceras durante la elaboración que afloren a la superficie y proporcionen una película protectora contra el ozono, o recubrir los productos vulcanizados con un material protector contra el ozono. Dichas películas y recubrimientos protectores, sin embargo, son sólo útiles mientras permanecen intactas. Una vez rotas, lo que ocurre fácilmente en los productos que se hallan bajo tensión, el ozono está libre de nuevo para el ataque.

Un método conveniente, evidentemente, para conseguir la resistencia del caucho al ozono es incorporar en el caucho durante la elaboración un material que sea capaz de inhibir la acción del ozono. Esta parece ser una solución bastante simple, ya que se dispone de muchos antioxidantes excelentes. Pero como el oxígeno y el ozono tienen cada uno un efecto diferente sobre el caucho, debe protegerse frente a estos efectos de modo diferente. Es un hecho bien conocido que, en general, los antioxidantes usuales del caucho ofrecen poca o ninguna protección frente al ozono atmosférico. De hecho, existen algunos antioxidantes bien conocidos que, en realidad, favorecen el ataque del ozono sobre el caucho. Por consiguiente, ha habido una demanda continua de materiales que sean capaces de inhibir específicamente el deterioro por el ozono cuando se incorporan en el caucho.

Para que un material sea útil como antiozinizante debe poseer determinadas características. Evidentemente, debe ser capaz de suprimir la acción deteriorante del ozono. De preferencia,

2493661 6 SEP 5



5 debe ser capaz de conseguir esta protección tanto en el caucho natural como en los cauchos sintéticos. Además, no debe ser tóxico en las condiciones usuales de elaboración del caucho y, especialmente, no debe producir una sensibilización o irritación de la piel. Debe tener una presión de vapor suficientemente baja para mantenerse en el caucho durante el tratamiento. Su solubilidad en el caucho debe ser tal que proporcione una emigración continua a la superficie en donde ataca el ozono. Finalmente, debe disponerse de él en cantidad suficiente y a un coste razonable.

10 Uno de los objetos de este invento es proporcionar un material que pueda emplearse para inhibir el efecto del ozono atmosférico sobre el caucho. Un objeto más es proporcionar un antiozonizante que cumpla las exigencias anteriormente indicadas. Un objeto de este invento es, en particular, proporcionar un antiozonizante eficaz que no sea perjudicial fisiológicamente como lo han sido determinados materiales propuestos hasta ahora. De acuerdo con este invento, se ha encontrado que estos objetos se consiguen en un grado extraordinariamente sorprendente mediante la incorporación al caucho como antiozonizante de N,N'-bis-(3-metilciclohexil)-p-fenilen-diamina.

15 De acuerdo con este invento, se crea un procedimiento de preparación de N,N'-bis-(3-metilciclohexil)-p-fenilen-diamina que comprende la reacción de p-fenilen-diamina con 3-metilciclohexanona, hidrogenando el producto de reacción simultáneamente o después de la reacción. Asimismo, de acuerdo con este invento, se crea un caucho natural o un caucho sintético de un copolímero o polímero de butadieno-1,3 o un caucho de un copolímero o polímero de un butadieno-1,3 sustituido en combina-



ción con N,N'-bis-(3-metilciclohexil)-p-fenilendiamina en una cantidad suficiente para estabilizar eficazmente el caucho frente al deterioro por el ozono.

5 El antiozonizante de este invento puede emplearse de diversas maneras. El método preferido es añadirlo durante la elaboración. Otro método, aunque no tan práctico y, por consiguiente, no tan conveniente, es sumergir, extender o pulverizar el caucho vulcanizado con una solución del antiozonizante en un disolvente adecuado. La cantidad de antiozonizante empleada puede variar de 1,5 a 5 partes aproximadamente por 100 partes de caucho. En general, la cantidad será de unas 2 a 3 partes por 100 partes de caucho. En el caso de cauchos sintéticos, la cantidad empleada puede ser ligeramente menor o mayor que la empleada en el caucho natural, dependiendo del caucho sintético particular.

15 Como los antiozonizantes son, generalmente, inadecuados como antioxidantes, la práctica corriente en la industria del caucho es emplear un antioxidante junto con un antiozonizante. El antiozonizante de este invento no se diferencia de los otros antiozonizantes conocidos a este respecto y se emplea junto con un antioxidante. El antioxidante empleado puede, desde luego, variar ampliamente y no forma parte de este invento. Cualquiera de los antioxidantes usuales bien conocidos puede emplearse para proteger el caucho contra la oxidación. El antioxidante se emplea en una cantidad que se halla en el mismo intervalo total descrito anteriormente en relación con el antiozonizante. Sin embargo, en general, la cantidad de antioxidante será algo menor que la cantidad de antiozonizante empleada.

25 Además del caucho natural, se halla incluido también en el presente invento, el tratamiento de cauchos sintéticos.



133

1

5

10

15

20

25

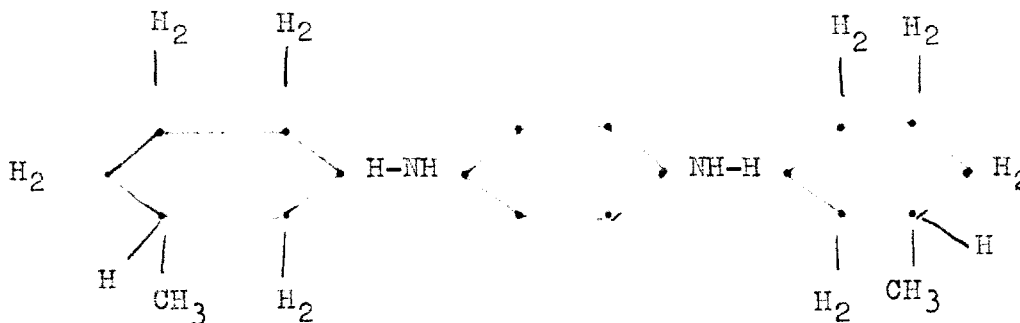
De hecho, los efectos del ozono se han hecho más pronunciados con el uso creciente de cauchos sintéticos. Estos últimos comprenden, por ejemplo, polímeros sintéticos análogos al caucho de butadieno-1,3 y copolímeros de butadieno-1,3 con otros compuestos polimerizables. Son ejemplos de polímeros sintéticos análogos al caucho del butadieno-1,3 o butadieno-1,3 sustituido los polímeros de butadieno-1,3, metil-2-butadieno-1,3 (isopreno), cloro-2-butadieno-1,3 (cloropreno), piperileno y 2,3-dimetilbutadieno-1,3. Entre los ejemplos de copolímeros se incluyen especialmente los de butadieno-1,3 con compuesto polimerizables que contengan un grupo olefínico ($-CH = CH-$) en el que por lo menos una de las valencias sueltas se halla unida a un grupo que aumante esencialmente la disimetría eléctrica o el carácter polar de la molécula. Son ejemplos de dichos compuestos las aril-olefinas, como el estireno y vinilnaftaleno; los ácidos alfa-metilen-carboxílico, y sus ésteres, nitrilos y amidas, como el ácido acrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilamida; isobutileno; eter metil-vinílico; metil-vinil-cetona; y cloruro de vinilideno. Los cauchos sintéticos mejor conocidos, que se han desarrollado comercialmente, de los tipos anteriores son los polímeros de cloro-2-butadieno-1,3; copolímeros de butadieno-1,3 y estireno; y copolímeros de butadieno-1,3 y acrilonitrilo. Se pretende que la expresión "un caucho", tal como se utiliza aquí incluya cauchos naturales, así como artificiales.

El siguiente ejemplo a clara la preparación del antioxidante de este invento:



Ejemplo 1

N,N'-bis-(3-metilciclohexil)-p-fenilen-diamina



15

53 partes de p-fenilen-diamina se disuelven en 300 partes de etanol y se mezclan con 159 partes de 3-metilciclohexanona. La mezcla se introduce en un autoclave con un catalizador que comprende 10 partes de platino sobre carbón al 5% y se hidrogena a 114 kg/cm² y 92°C durante 3 horas. Después de frío,

20

el catalizador se separa por filtración y el disolvente se elimina por destilación. Se obtienen 144 partes de producto, lo que representa un rendimiento del 96%. El producto se destila a continuación en vacío, p.e. 170-173° a 0,1 mm. Por enfriamiento se obtiene un producto cristalizado que, por recristalización desde heptano, funde a 75° C.

25

% N Calculado para C₂₀ H₃₂ N₂ : 9,32. Encontrado 9,40.

Ejemplo 2

30

Dos muestras de un material de caucho que tenía la siguiente composición, excepto que una no tenía anticzonizante, se curaron a 144,5° C durante 50 minutos:



24736 1656

COMPONENTE

PARTE

SBR (caucho de estireno-butadieno fabricado con 1,25% de antioxidante)	100
Negro de humo	50
Circosol 2-XH (aceite mineral)	6
Oxido de cinc	5
Acido esteárico	1,5
Azufre	2
N-oxidietilbenzotiazol-sulfenamida	1
Antiozonizante	3

Una muestra de ensayo en tensión según el National Bureau of Standards (0,63 x 15,2 cm) de cada muestra se somete a un ensayo dinámico con ozono en una cámara standard de exposición al ozono ASTM modificada por estar provista de una plantilla de flexión. La concentración de ozono es de 25 partes $O_3/10^8$ de aire, la temperatura es de 43° C. Las muestras de ensayo en tensión se doblan de 10-30% de alargamiento a la frecuencia de 6 ciclos por minuto. Se realiza un examen visual periódico de las muestras. Los resultados se indican en la tabla I.

TABLA I

Antiozonizante	Tiempo (horas)			
	1	3	6	24
Ninguno	ligeramente agrietado en los bordes	grietas por toda la superficie.	grietas profundas por toda la superficie	Fuertemente agrietada toda la superficie.
N,N'-bis-(3-metilciclohexil)-p-fenilendiamina	sin agrietar	sin agrietar	sin agrietar.	agrietado en un borde



165

Ejemplo 3

249366

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, utilizando la composición siguiente:

	<u>CONFONERRE</u>	<u>PARTES</u>
5	Hoja ahumada	100
	Blanco de España	70
	Arcilla	9
	Negro DRE	8
	Negro EPC	2
10	Aceite mineral	3
	Oxido de cinc	5
	Fenil- (p)-naftilamina	0,75
	Azufre	2,25
	MBES	0,5
7,5	Di-o-tolilguanidina	0,3
	antiozonizante	3,0

Muestras de esta composición, curadas durante 25 minutos a 141° C, se ensayeron a continuación como en el ejemplo 2. Los resultados se presentan en la tabla II.

TABLA II

	Antiozonizante	Tiempo (horas)			
		1	3	6	24
25	Ninguno	Sin agrietar.	Ligeramente agrietado por toda la superficie.	agrietado más profundo	grietas profundas por toda la superficie
30	N,N'-bis-(3-metil-ciclohexil) p-fenilén-diamina	sin agrietar	Sin agrietar	agrietado ligeramente por un borde.	agrietado ligeramente por los bordes



16

249366

mo inhibidor de ozono de N,N'-bis-(3-metilciclohexil)-p-fenilendiamina y vulcanizar la composición resultante.

6º.- Un procedimiento para hacer antiozonantes para caucho.

2. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 SEP. 1959

P.A.

Alberto de Elzaburu

10

AÑO 1959

Expediente núm......



249361

249367

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

DEUTSCHE TAFELGLAS-ARTFABRIKGESELLSCHAFT DEUTAG, de nacionalidad alemana, domiciliado en Fürth, (Bayern) Alemania, calle de núm.

por:

«PROCEDIMIENTO PARA EL AFINO DE SUPERFICIES DE VIDRIO FUENTE A LA ACCION DE LIQUIDOS, PRINCIPALMENTE AGUA, Y DE LA HUMEDAD CONTENIDA POR EL AIRE O EL GAS».

Nº 14775 :

Agente Sr. HUNGRIA