



255 163

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

que, por DIEZ años, se solicita para España y sus Posesiones, a favor de Don RAFAEL KING NONNATO, de nacionalidad española, con domicilio en Madrid, Paseo de Leñeros nº 9;

p o r :

" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE LOS TIOFENOLES - PENTA-SUSTITUIDOS, O DE SUS DERIVADOS FUNCIONALES ", siendo la fuente de origen la Patente Francesa Gr. 14-C1.8 num. 1.032.672, de la Farbenfabriken BAYER de Alemania.-

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
= = = = = = = = = =

Es sabido que los mercaptanos aromáticos, tales como el tiofenol o sus productos alquil-sustituídos y trihalógenos-sustituídos y los tionaftoles, así como las sales de cinc de estos últimos, tienen la propiedad de acelerar, a temperaturas elevadas, la plastificación del caucho natural, o de polímeros butadiénicos sintéticos análogos al caucho. -
5 Estos productos poseen un olor propio muy desagradable característico de los mercaptanos, y son frecuentemente la causa de grandes incomodidades, porque a las temperaturas
10 de 100°-160°, tienen una volatilidad más o menos grande, aplicado ~~en~~ a la masticación y al tratamiento mecánico simultáneo del caucho en los aparatos usuales. Además algunas veces presentan inconvenientes de orden fisiológico.

Se ha encontrado que los pentacloro y tetracloroalquil-



15 tiofenoles o sus derivados funcionales constituyen excelentes agentes para la plastificación del caucho natural no vulcanizado, o de polímeros sintéticos análogos al caucho, y para la regeneración de vulcanizados de estos elastómeros.

20 Los tiofenoles penta-sustituídos ocupan una posición privilegiada en la serie de mercaptanos aromáticos y especialmente de mercaptanos aromáticos sustituídos por cloro, por de pronto, porque ellos poseen, a pesar del aumento de la molécula, un efecto plastificante superior, y, además, porque presentan un olor insignificante, debido a la poca volatilidad del producto. Por otra parte los tiofenoles penta-

25 sustituídos, conteniendo por los menos 4 átomos de Cl en el anillo se distinguen, por el hecho de que su grupo sulfhidril reacciona de una manera esencialmente menos ácida que aquellos tiofenoles conocidos, empleados para este uso.

30 Por consiguiente, el endurecimiento inevitable de los polimerizados butadiénicos, cuando la plastificación en presencia de tiofenoles conocidos en el tratamiento térmico prolongado, o de la duración requerida para obtener una plasticidad normal, no se produce mas que en un grado despreciable, utilizando los tiofenoles penta-sustituídos, y es completamente

35 suprimido utilizando los derivados de azufre acilados de dichos tiofenoles penta-sustituídos.

40 En el estado técnicamente puro los tiofenoles pentasustituídos, constituyen compuestos inodoros que dan lugar a las reacciones mercaptánicas conocidas y que son muy solubles en los hidrocarburos aromáticos. De forma análoga convienen los derivados de dichos tiofenoles susceptibles de reformar el tiofenol penta-sustituído, durante el proceso de degradación, por escisión reductiva o hidrolítica, o por desproporcionamiento.

45 Otra ventaja de los nuevos agentes plastificantes, reside



50 en el hecho de que plastifican a temperaturas muy inferiores a las requeridas por los plastificantes conocidos. Frecuentemente permiten obtener ya a 80-95° una plastificación suficiente. Particularmente ventajoso para la puesta a punto es el fenómeno de que la plastificación comienza prácticamente desde el principio del tratamiento, y que alcanza en muy poco tiempo los valores requeridos en la práctica. Por consiguiente, los nuevos agentes exigen mucho menos -

55 tiempo para la masticación. Además conviene señalar, que aparte de la ausencia de olor desagradable durante su aplicación, son absolutamente inofensivos para el personal encargado de manipularlos, y no son tóxicos. Por este hecho son recomendables para la fabricación de objetos de caucho que deban estar en contacto con artículos alimenticios. Las materias de carga, antioxidantes y acelerantes, con excepción de los compuestos de thiuram, de empleo corriente en la industria del caucho, así como los productos auxiliares corrientes, no obstaculizan absolutamente la acción

60 plastificante de los nuevos tiofenoles penta-sustituídos.

Los nuevos agentes de plastificación, corresponden a la fórmula general:



En esta fórmula, así como en las fórmulas siguientes:

70 R, designa C₅Cl₅ ó C₆Cl₄ alq. - alq. es un radical alcohólico- X, reemplaza el hidrógeno, o un grupo ZnSR, CO-SR, el radical de un ácido carboxílico, sulfónico o tiocarbámico alifático o aromático, el grupo S_nR (n = 1 ó 2), un radical ciano-alquílico, o el grupo



en el cual R₁, designa el hidrógeno o radical alcohólico, y R₂ el hidrógeno, radical alquílico o arílico, los radicales



80 alquílicos pueden ser interrumpidos por heteroátomos, y los radicales arílicos pueden ser sustituidos.

Como ejemplos para los tiofenoles penta-sustituidos o sus derivados funcionales, según la invención, son indicados: el pentaclorotiofenol, la sal de zinc del pentaclorotiofenol, -
85 el ester pentaclorotiofenil-acético, el ester pentaclorotiofenil-propiónico, el ester del pentaclorotiofenol con los ácidos grasos de cabeza obtenidos en la oxidación de la parafina, por ejemplo los de cadena carbonada, con cerca de 8-12 átomos de carbono, el ester pentaclorotiofenil-estearíco,
90 el ester pentaclorotiofenil-oléico, el ester di-S-pentacloro-fenil-tio-oxálico, el ester pentaclorotiofenil-benzoico, el ester pentaclorotiofenil-diclorobenzoico, el ester pentaclorotiofenil-metil-ftálico, el ester pentaclorotiofenil naftaleno-carboxílico, el ester pentaclorotiofenil-benceno-
95 sulfónico, el ester pentaclorotiofenil-tolueno-sulfónico, los esteres del pentaclorotiofenol con los ácidos alquil-sulfónicos obtenidos por sulfocloruración de hidrocarburos parafínicos, el dipentaclorofenil-disulfuro, el di-pentaclorofeniltrisulfuro, el formaldehido-bis-pentaclorofenilmercaptan,
100 el acetaldehido-bis-pentaclorofenilmercaptan, el benzaldehido-bis-pentaclorofenilmercaptan, el furfúril-aldehido-bis-pentaclorofenilmercaptan, el S-pentacloro-feniltio-acetonitrilo, el N-fenil-S-pentaclorofenil-tio-uretano), el, exametileno-di(S-pentaclorofenil-tio uretano, el ester di-S-pentaclorofenil-di-tiocarbónico, así como los compuestos correspondientes del metiltetraclorotiofenol, del etiltetraclorotiofenol, del butiltetraclorotiofenol, del ciclo-hexiltetraclorotiofenol, y del isoociltetracloro-tiofenol.

Como particularmente ventajosos en la aplicación técnica y desde el punto de vista de su efecto plastificante, se han
110 revelado el pentaclorotiofenol, la sal de zinc del pentaclorotiofenol, el dipentaclorofenildisulfuro, el benzoilpenta-



cloro y acetilpentaclorotiofenol.

115 La acción de plastificación de los tiofenoles penta-sustitui-
dos frente a los mercaptanos aromáticos citados, por ejemplo -
los clorotiofenol, se debe al hecho de que todos los átomos de
hidrógeno estan sustituidos en el núcleo aromático, y esto en-
teramente, o en mayor parte, por el cloro, lo cual hace que los
sustituyentes produzcan en su totalidad una acción activante
120 sobre el grupo sulfhidrilo. Los difenildisulfuros di-penta-sus-
tituidos que contengan por lo menos 4 átomos de Cl. en cada nú-
cleo, son los únicos disulfuros en la serie de los disulfuros
aromáticos clorados, en los cuales, el puente de azufre, sufre
a consecuencia de la substitución completa de los núcleos aro-
máticos, una disgregación tal, que ejercen un efecto plastifi-
cantes sensiblemente próximo al obtenido con el pentaclorotio-
fenol, cuando los disulfuros del tiofenol, del tionaftol y de
125 los mercaptanos aromáticos ligeramente clorados, por ejemplo
del triclorotiofenol, no producen mas que una acción accelera-
dora tecnicamente insignificante sobre la plastificación.

130 Para la plastificación del caucho no vulcanizado, los nuevos
compuestos se emplean en cantidades del orden de 0,1 á 0,5 %,
y para la plastificación de los polímeros butadiénicos sinté-
ticos análogos al caucho, preferentemente en cantidades del
orden de 0,25 % y 3 %. En la misma medida son también conve-
nientes para la regeneración del caucho natural vulcanizado,
135 y de polímeros butadiénicos vulvanizados análogos al caucho.

El término "polímeros butadiénicos sintéticos análogos al
caucho", comprende los polimerizados del butadieno, o de sus
140 homólogos, tales como el isopreno y el dimetilbutadieno asi como
los copolimerizados de dichos compuestos con otros compuestos
polimerizables, como por ejemplo el estireno y el acrilonitrilo

Los nuevos plastificantes constituidos por tiofenoles penta-
sustituidos, pueden igualmente aplicarse añadiendoles direc-
145 tamente el látex natural de plantación o al látex estabilizado



listo para expedición, respectivamente al látex de los polímeros butadiénicos, obtenidos por polimerización en emulsión. El dosaje de los plastificantes puestos a punto, varía según el contenido en caucho del látex. El látex se coagula y trata
150 por los métodos habituales. La totalidad del plastificante -
preparado se encuentra entonces finamente repartida en las hojas brutas que pueden plastificarse enseguida de la forma descrita anteriormente.

Ni que decir tiene, que los plastificantes se aplican aquí
155 en estado muy finamente dispersado, y que se escogerán derivados, que, por ejemplo, a consecuencia de su aptitud de prestarse al remojo, de su peso específico, etc., permiten obtener una suspensión uniforme y estable en el látex. Como derivados que convienen mas especialmente para el fin propuesto, son in-
160 dicados, a título de ejemplo, los mecaptanos libres, los di- y trisulfuros, los derivados S-acilados, y las sales de zinc. Si es necesario, también pueden usarse agentes mojantes conocidos

El pentacloroftiofenol puede prepararse según métodos conocidos haciendo reaccionar el hexacloro-benceno con sulfuros ó
165 hidrosulfuros de metales alcalinos, en presencia de alcoholes alifáticos anhidros inferiores, a temperaturas comprendidas - entre 110 y 130° C. Sin embargo, estos métodos no permiten obtener rendimientos cuantitativos, como consecuencia de la formación de subproductos indeseables, contenidos en parte en los
170 tiofenoles, en los cuales, éstos, solo pueden ser liberados por operaciones de purificación muy laboriosas. Cuando al alcohol contiene todavía agua, el pentaclorofenol se forma simultáneamente por hidrólisis, y se elimina con dificultad.

Conforme al procedimiento de la presente invención, se obtienen tiofenoles penta-sustituídos puros, para uso directo -
175 como plastificantes, por un método muy simple que permite evitar las dificultades anteriormente descritas, haciendo reaccionar benceno hexa-sustituído, que contiene como sustituyentes, por



180 lo menos, 5 átomos de cloro, con disulfuros metálicos alcalinos en presencia de un disolvente orgánico conteniendo por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico. La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 70 y 130°. Los mejores resultados se obtienen a temperaturas comprendidas entre 80 y 100°.

185 Como productos de partida para la preparación del presente procedimiento, entran en consideración, además del hexaclorobenceno, pentacloromonoalquilbencenos en los cuales el radical alcohólico contiene con preferencia de 1 á 6 átomos de carbono, como por ejemplo, los grupos metilo, etilo, isopropilo, isobutilo y ciclohexilo. También pueden contener más de 6 átomos de carbono, como por ejemplo, el grupo isooctilo.

190 Disulfuros alcalinos-metálicos apropiados, son el disulfuro de sodio y el disulfuro de potasio. La reacción con dichas disulfuros se realiza en ausencia de agua. Cuando hay agua, por ejemplo en disulfuros alcalino-metalicos, hay que aumentar la cantidad de alcohol. Para obtener una reacción integral de los derivados bencénicos conviene emplear un exceso de disulfuros, a saber por lo menos 2,7 veces la cantidad equimolecular, que referida al benceno hexa-sustituído - es necesario para la formación de los disulfuros bis-penta-sustituídos.

195 Como disolventes orgánicos que contengan por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico, entran sobre todo en consideración los alcoholes alifáticos inferiores monovalentes y cicloalifáticos, tales como el metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol. Sin embargo, la reacción se cumple la mayoría del tiempo, tanto en presencia de alcoholes polivalentes, como por ejemplo el glicol etilénico, el glicol butilénico, o bien sus mono-éteres, como el éter etilenglicolmonometílico, o el éter butileno-glicol-monometílico.

200 En las condiciones de reacción anteriormente descritas, solo un átomo de cloro del benceno hexa-sustituído, será cambiado por el grupo mercapto. Se obtiene en este caso, las sales

210



alcalino-metálicas de los tiofenoles, que se encuentran general-
mente disueltos en los disolventes empleados como vehículos de
la reacción. Son recuperados de estas soluciones por elimina-
215 ción del disolvente, por ejemplo, por destilación o por trata-
miento por medio del vapor de agua. Para eliminar impurezas
eventualmente presentes, se recomienda dispersar el residuo -
en el agua, en la cual las sales sódicas de los tiofenoles -
son solubles, y separar los ingredientes no disueltos, por ejem-
220 plo, por filtración. El mercaptan libre puede precipitarse por
acidulación de la solución acuosa por medio de ácidos minera-
les, como el cloruro de hidrógeno, o el ácido sulfuroso.

El nuevo pentaclorotiofenol, respectivamente los tetraclo-
roalcoiltiofenoles, preparados de la forma descrita anterior-
225 mente, son compuestos cristalizados incoloros e inodoros, inso-
lubles en agua, difícilmente solubles en alcohol etílico y muy
solubles en caliente en los hidrocarburos aromáticos y en la
ligroína. En el cloroformo, se disuelven bien en frío. Sus sa-
les de metales pesados son insolubles en agua, lo cual permi-
230 te purificar o aislar los mercaptanos pasando por estas sales.
Pueden transformarse fácilmente en disulfuros correspondientes
por tratamiento, por mediación de agentes oxidantes, como por
ejemplo, el agua oxigenada, el hipoclorito, y el ferrocianuro
de potasa o el aire, en solución alcalina. Estos disulfuros,
235 son compuestos cristalizados debilmente, coloreados en amari-
llo.

Los derivados funcionales citados mas arriba, se preparan
preferentemente partiendo del pentaclorotiofenol, respectiva-
mente del tetracloroalquiltiofenol. Las sales de zinc se ob-
240 tienen por reacción de las sales sódicas de los tiofenoles -
penta-sustituídos, en solución acuosa, con una solución amo-
niacal del cloruro de zinc. Los compuestos acilados se obtie-
nen de forma conocida por reacción de las sales sódicas de los
tiofenoles penta-sustituídos, en medio orgánico ó acuoso, con



245 los cloruros de ácido carboxílico correspondientes. La aci-
dulación puede efectuarse igualmente con ayuda de anhídridos
carboxílicos, operando ventajosamente en presencia de bases
terciarias orgánicas. Los tioacetales se obtienen a partir de
250 los tiofenoles penta-sustituídos, con aldehidos o cetonas en
presencia de un agente de condensación ácida, como el ácido
clorhídrico, o el cloruro de zinc anhidro en solventes orgá-
nicos indiferentes. Los tio-uretanos se preparan ventajosa-
mente, haciendo fundir juntos pentaclorotiofenol con isocia-
natos. Los éteres alquilados se obtienen según métodos cono-
cidos por acción de agentes alquilantes, por ejemplo, sulfu-
ros dialquilados. Compuestos conteniendo átomos de halógeno
reactivos, como el cloruro de cianógeno, el bromuro de cianó-
geno, el cloro acetonitrilo, el ácido cloroacético, el ester
255 cloroacético, el 2-clorobenzotiazol, etc., reaccionando gol-
pe con los tiofenoles penta-sustituídos. Los polisulfuros se
obtienen por adición de azufre, por ejemplo el trisulfuro por
reacción de los, tiofenoles penta-sustituídos con el díclo-
260 ro de azufre.

Los ejemplos que siguen, no tienen ningun caracter limita-
265 tivo, las partes que se mencionan, se entienden por peso.

Ejemplo 1.- 950 partes de metanol, 225 partes de sulfuro
de sosa técnico acuoso al 60 % y 44 partes de azufre, se ca-
lientan durante dos horas a 80-85°, en un autoclave provisto
de agitador. La mezcla se enfría enseguida a 55°, adicionada
270 de 284,4 partes de hexaclorobenceno, y se calienta todavía
quince horas a 80-90°. El metanol se separa por destilación
y el residuo se dispersa en el agua.

La solución acuosa así obtenida se seca en caliente, el he-
xaclorobenceno eventualmente incambiado, es eliminado. El mer-
275 captan se precipita cuantitativamente del filtrado enfriado
en forma de un producto ligeramente coloreado en gris, y en
estado relativamente puro, por adición de una solución de SO²,



o por, introducción de SO_2 gaseoso, vigilando que el pH, no sea inferior a 6. Para obtener un mercaptan completamente exento de azufre, conviene someter el producto bruto, lavado hasta el punto neutro, a una desulfuración por medio de una solución acuosa al 10 % de sulfito de sosa, a 80-85°. Se obtiene entonces un pentaclorotiofenol técnicamente puro con un rendimiento de 90-95 %, calculado sobre peso de hexaclorobenceno. El producto funde a una temperatura comprendida entre 228- y 235° C. según el estado de pureza del hexaclorobenceno empleado.

De forma análoga, se obtienen los tiofenoles alquil-sustituídos correspondientes, a partir de pentacloroalquilbencenos, como el pentaclorotolueno y pentacloroetilbenceno.

Ejemplo 2.- 282 partes de pentaclorotiofenol técnicamente puro se disuelven por calefacción a 60-80° C, en una solución de 41 partes de sosa cáustica en 2.800 partes de agua. La solución es ligeramente turbia por la presencia de di-pentaclorotiofenol-disulfuro formado por acción del aire. Después del enfriamiento de la solución a 30-35° C, se añade, gota a gota, y agitando, una solución de 335 partes de ferricianuro de potasa en 850 partes de agua. El disulfuro se obtiene en estado casi puro en forma de una sustancia muy finamente dividida, coloreada de amarillo pálido. Después de la filtración en vacío, lavado y secado, el compuesto puro, que funde a 237° C. se obtiene en forma de grandes cristales coloreados de naranja, después de cristalización en clorobenceno. En esta reacción el ferricianuro de potasa puede reemplazarse por otros agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, el aire o el hipoclorito de sosa.

Ejemplo 3.- 70,5 partes de pentaclorotiofenol se disuelven en 775 partes de sulfuro de carbono. A la solución se añade lentamente, a 40-45°, 13 partes de dicloruro de azufre. La mezcla de reacción se agita varias horas a 50-55° y el solven-



te se elimina por destilación. Después del enfriamiento, el residuo se muele con agua y filtrado por aspiración. Después de secado el bis-pentacloro-fenil-trisulfuro cristaliza en cloro-clorobenceno caliente en forma de cristales amarillos, que funden a una temperatura comprendida entre 192,5 y 194,5 ° C.

315 Ejemplo 4.- 564 partes de pentaclorotiofenol técnico, o una cantidad correspondiente de pentaclorotiofenol húmedo, obtenido como se indica en el ejemplo 1, se disuelven, guareciendoles del oxígeno o aire, a 70-75° C., en una solución de 90 partes
320 de sosa cáustica, en 6.000 partes de agua. La débil parte de fracciones no disueltas, se elimina sobre el filtro a succión. La solución marrón límpida de la sal alaalina de mercaptan, se adiciona enseguida a la temperatura ambiente y con agitación, a una solución amoniacal de cloruro de zinc preparada a partir
325 de 159,8 partes de cloruro de zinc cristalizado a 90°, 1.500 partes de agua y 827 partes de amoníaco (161 partes de NH₃/1000 partes de agua). Después de cinco horas de agitación la sal de zinc del pentaclorotiofenol, precipitada, finemente dividida, se filtra por aspiración y lava con amoníaco a 5 % y agua, has-
330 ta que quede exento de sal. Se obtienen 574 partes de sal de zinc inodora e incolora, exenta de polvo del pentaclorotiofenol, de un punto de descomposición superior a 345° C. en cuya temperatura empieza a tomar un color oscuro sin fundir:
Rendimiento: 96-97 %, proporción referida al pentaclorotiofe-
335 nol.

Ejemplo 5.- 423 partes de pentaclorotiofenol técnico, o una cantidad correspondiente del producto húmedo, se añaden, resguardandola del aire, y a una temperatura comprendida entre 65 y 75°, a una solución de 64 partes de sosa cáustica, en -
340 1.200 partes de agua. Después de eliminación de una parte de fracciones no disueltas, se añade, a la temperatura ambiente, en 6 a 7 horas, 147 partes de cloruro de benzoilo, agitando.



345 Despues de quince horas de agitación , el compuesto bezoi-
lado precipitado, se separa en el filtro de succión , se
lava a fondo con una solución de bicarbonato, o carbonato
de sosa y agua, y se seca.

350 El ester S-pentaclorofenil-tiobenzoico, que funde a 137-
139°C. se obtiene en forma de un polvo cristalino inodoro
apenas coloreado, en estado relativamente puro, con un ren-
dimiento de 90-95 %, proporción referida al pentaclorotio-
fenol.- Despues de purificación completa por recristaliza-
ción en la acetona o el benceno, el producto funde a 144,5-
145°.

355 Los derivados S-acilados de los acidos mono ó dicarboxí-
licos alifáticos o de otros ácidos carboxílicos aromáticos,
como el ácido acético, el ácido propiónico, los ácidos grasos
de cabeza con cadena carboanda, comprendiendo de 8 á 12 áto-
mos de carbono, obtenidos en la oxidación de la parafina, -
el ácido esteárico y el ácido oxálico, pueden prepararse de
360 forma semejante o en medio exento de agua.

En este último caso, se pueden emplear anhídridos carbo-
xílicos correspondientes, cuando se opera en presencia de
bases terciarias.

365 Ejemplo 6.- 3 Kgs. de hojas ahumadas se mezclan con adició-
de los agentes indicados a continuación en un mezclador Wer-
ner Pfleiderer tipo GK.6. La plastifidad se determina según
el método de Walliams, por medio de muestras sacadas en los
intervalos que se mencionan seguidamente:

	Canti- dad %	Tempe- ratura ° C.	Indice de plas- ticidad despues de			
			0mm	6mm	8mm	10mm
Pentaclorotiofenol PF 239°C. .	0,2	130	510	190	175	165
1.2.4-Triclorotiofenol(67 % en la parafina dura).	0,27	135	510	240	180	180

370

Ejemplo 7.- 1 kg. de copolimerizado butadiénico, preparado
a partir de 25 partes de estireno, y 75 partes de butadieno,



375 se mastica a 120° en el cilindro con adición de los compuesto
 indicados a continuación. La plasticidad se determina según
 el método de Williams, por medio de muestras sacadas en los
 intervalos que se detallan a continuación:

	Canti- dad %	Tempe- ratura ° C.	Indice de plasti- cidad despues de:		
			0 mn	4 mn	10 mn
380 Pentaclorotiofenol, PF 239° C...1,5		120	560	250	260
1.2.4- Triclorotiofenol (67 % en la parafina dura).....2,0		120	560	350	350

385 Ejemplo 8.- 1 kg. de copolimerizado butadiénico obtenido a
 partir de 25 partes de acrilonitrilo, y 75 partes de butadie-
 no, se mastica al aire con una presión de 3 atmosferas, con
 adición de los compuestos indicados a continuación. La plas-
 ticidad se calcula según el método de Williams, con muestras
 sacadas en los intervalos que siguen:

	Canti- dad %	Tempe- ratura ° C.	Indice de plasti- cidad despues de:		
			0 mn	30mn	60mn
390 Pentaclorotiofenol, PF 239° C.. 3,0		130	475	225	215
Ester pentaclorotiofenil-ben- zoico PF 131-132° C..... 3,0		130	475	245	245
395 1.2.4- Triclorotiofenol (67 % en la parafina dura)..... 4,0		130	475	240	275

400 Ejemplo 9.- 40 kgs. de hojas ahumadas, se trabajan durante
 7 minutos en un mezclador Banbury de 45 l., a 130° con 0'25 %
 y a 150° con 0'15 % de los compuestos indicados a continua-
 ción. La plasticidad se mide enseguida según el método Wi-
 lliams. La hoja bruta acusa un índice de plasticidad de - -
 540.-

sigue el cuadro correspondiente:

405

	Canti- dad %	Tempe- ratura ° C.	Indice de plasti- cidad despues de 7 mn.
Ester pentaclorotiofenal-ben- zoico.	0'25	130	340
	0'15	150	295
Sal de zinc del pentaclorotio- fenol.	0'25	130	205
	0'15	150	165
Sin adición.	-	130	380
Sin adición.	-	150	365

410 Ejemplo 10.- 3 kgs. de hojas ahumadas se mastican a las tem-
peraturas indicadas a continuación en un mezclador Werner-Pfleif
derer tipo GK.6, con adición de los compuestos indicados en el
siguiente cuadro. La plasticidad se calcula según el método de
Williams, por medio de muestras sacadas en los intervalos que
415 se detallan:

415

	Canti- dad %	Tempe- ratura ° C	Indice de plasti- cidad despues de:	0 mn	4 mn	8mn	10mn
Ester pentaclorotiofenil-acéti- co PF 117,5 - 119° C.....	0,2	123	635	280	220	155	
Ester pentaclorotiofenil-ben- zoico P.F. 131-132° C.....	0,2	126	610	295	260	210	
Ester pentaclorotiofenil-2,5- diclorobenzoico PF 134° C.....	0,2	129	600	280	260	215	
Dipentaclorofenil-disulfuro, - PF, 235° C.....	0,2	129	610	380	295	250	
Dipentaclorofenil-trisulfuro, PF 192,5° C. 194,5° C.....	0,2	134	545	425	370	245	
Ester monometilpentaclorotiofeni- nil-ftálico, PF. 153,5-154° C.	0,2	134	545	370	245	180	

425 Ejemplo 11.- 1 kg. de hojas ahumadas se trabaja en el cilin-
dro a 120° C. con 0,5 % de los compuestos indicados a conti-
nuación. La plasticidad se determina según el método de Wi-
lliams, por medio de muestras sacadas en los intervalos que
se indican a continuación:

430

	Canti- dad %	Tempe- ratura ° C.	Indice de plasti- cidad despues de:	0mn	4mn	8mn	12mn
Ester pentaclorotiofenil-ben- ceno-sulfónico PF 193-197° C.	0,5	120	545	280	180	---	
Formaldehido-bispentaclorofe- nil-mercaptal PF 108-112° C.	0,5	120	545	185	140	100	



(continua cuadro anterior)

435	%	Tempe- ratura ° C.	Indice de plasti- cidad despues de:			
			Omn	4mn	8mn	12mn
	Canti- dad					
	Benzaldehido-bis-pentaclorofe- nil mercaptal PF. 108-112° C.	0,5	120	545	185	170 125

440 Ejemplo 12.- 1 kg. de hojas ahumadas se trabaja a 120° C. en el cilindro, con adición de 0,5 % de los compuestos que se citan. La plasticidad se calcula según el método de Williams por medio de muestras sacadas en los intervalos que se citan:

445		Indice de plasticidad des- pues de :			
		0 mn	5 mn	10 mn	15 mn
	Etil-tetraclorofenilmercaptan,- PF 107-109 ° C.....	505	180	130	100
	Sal de zinc del etiltetracloro- fenilmercaptan-N-fenil-S-penta- clorofeniltio-uretano PF 172,5- 174 ° C.....	505	95	65	---
	Hexametileno-di-S-pentaclorofe- nil-tio-uretano PF.186-188°C...	505	130	100	60
450	Ester di-S-pentaclorofenil-di- tio-carbónico, PF 227,5-228,5°C.	505	65	40	---
	Ester di-S-pentaclorofenil-tio- oxalico PF.258-259°C.....	505	100	60	55
	S-pentaclorofenil-tio-acetonitrilo	505	205	145	125

455 Ejemplo 13.- 100 partes de vulcanizado molido de un copolí-
limerizado preparado a partir de 75 partes de butadieno y 25
partes de estireno conteniendo cerca del 40 % de negro de hu-
mo, se mezclan de la forma usual con dos partes del pentacloro-
rotiofenol, 3 partes de aceite graso de brea, 3 partes de des-
tilado de brea de lignita, y 3 partes de extracto de Edeleanu
460 y tratados durante 90 minutos en el tubo de regeneración a 3
atmósferas de aire y 4 atmósferas de vapor de agua, a una tem-
peratura de alrededor de 150 ° C, correspondiente a a la presión
parcial del vapor de agua. Se obtienen de este modo, regenera-
dos pegajosos, que, acusan un índice de plasticidad medio de
465 530, que pueden trabajarse como tales, o mezclandolos con cau-
cho de preparación reciente para formar vulcanizados dotados



de buenas propiedades mecánicas. Se obtienen regenerados que poseen las mismas propiedades, reemplazando el(el)pentaclorotiofenol, por dos partes de sal de zinc de pentaclorotiofenol.

470 Ejemplo 14.- 50 kgs. de "first quality ribbed smokel sheets" se trocean en el cilindro durante tres minutos con enfriamiento, y se mastican a continuación durante treinta minutos. La temperatura de los cilindros delante y detrás, y la temperatura del caucho, así como el índice de plasticidad se determinan según el método de Williams, en los intervalos indicados en el siguiente cuadro:

Indice de plasticidad del caucho no masticado

515-40

Duración de la plastificación en minutos	Indice de plasticidad	Caucho Temp. ° C	Temperatura Cilindro delante	° C Cilindro detras
	Sin adición			
10	475-172	93	45	46
15	420-153	98	42	43
20	385- 90	95	40	40
480 30	371- 58	92	38	36
	Bajo adición de 0,25 % de sal de zinc de pentaclorotiofenol			
10	370-166	90	42	45
15	370- 74	92	42	45
20	305- 69	92	38	40
490 30	270- 51	85	36	33

Los resultados obtenidos hacen resaltar claramente la aceleración de la masticación realizada por la sal de zinc de pentaclorotiofenol a temperaturas inferiores a 100 ° C.

495 Ejemplo 15.- Dos lotes de 40 kgs. cada uno de un copolimerizado, preparado a partir de 65 partes de butadieno y 35 partes de acrilonitrilo, se plastifican, el primero durante 15 minutos y el segundo durante treinta minutos, en un mezclador Banbury de 45 l.

Los índices de plasticidad son determinados según el método

255 163



500

de WILLIAMS, de la manera siguiente:

Indice de plasticidad del caucho no tratado:

472 Plastificante: 2,5 % de pentaclorotiofenol

505

Duracion de la plastificación en minutos	Indice de plasticidad	Temperatura del caucho - - -	Indice de plasticidad	Temperatura del caucho - - - -
15	460	150°	370	145°
30	425	150°	310	142°

En reseumen la presente Patente de Introducción, recaerá sobre la siguiente nota de :

510

REIVINDICACIONES %
=====

515

1ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE LOS TIOFENOLES PENTA-SUSTITUIDOS, O DE SUS DERIVADOS FUNCIONALES ", que se caracteriza porque en el empleo de los mismos, los sustituyentes están unicamente constituidos por átomos de cloro, o por cuatro átomos de cloro y un grupo alquílico, como egentes plastificantes para caucho natural no vulcanizado, o de polímeros butadiénicos sintéticos análogos al caucho, y para la regeneración de los vulcanizados de estos productos.-

520

2ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE LOS TIOFENOLES PENTA-SUSTITUIDOS, O DE SUS DERIVADOS FUNCIONALES", conforme precedente reivindicación, que se caracteriza asimismo, por hacer reaccionar el hexaclorobenceno, o los pentacloroalquilbencenos, con disulfuros de metales alcalinos, en presencia de disolventes orgánicos conteniendo grupos hidroxilos. - - - - -

525

3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE LOS TIOFENOLES PENTA-SUSTITUIDOS, O DE SUS DERIVADOS FUNCIONALES ". - - -

Todo ello, tal como se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la que consta de diez y ocho fo-

255 163



lios, con quinientas ~~ve~~ntisiete líneas mecanografiadas a dos espacios, por una sola cara.

Madrid a 20 de Enero de 1.960

CIRILO DIEZ GONZALEZ
P. P.