

28 MA



288447

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D. 16116

288447

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la vulcanización de caucho"

*Solicitante:*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad in  
glesa, residente en: Imperial Chemical House, -  
Millbank, Londres, Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a un procedi-  
miento perfeccionado para la vulcanización del -  
caucho y, más especialmente, se relaciona con el  
empleo de determinadas sales de amonio cuaterna-  
rias, como agentes de retardo de la tostación o

5.

288447



quemadura superficial, durante el tratamiento -  
del caucho.

5. Durante las operaciones de preparación a que un material de caucho que contenga un agente de vulcanización y un acelerador puede someterse antes de llevar a cabo el vulcanizado, - puede presentarse algún grado de vulcanización prematura, denominado "tostación". Esta tendencia a la tostación, resulta especialmente elevada si el material contiene ciertos tipos de negro de carbón, especialmente negros de carbón de

10. horno.

15. El peligro de la tostación, puede reducirse por incorporación en el material de caucho, de determinadas nitrosaminas, pero los retardadores de este tipo son propensos a dar lugar a vulcanizados porosos en determinadas circunstancias, y además pueden ocasionar la decoloración del caucho vulcanizado y de los materiales con -

20. los que este entra en contacto. Pueden también tener un efecto perjudicial sobre el ritmo de curado. Otros retardadores exentos de los defectos de manchado y porosidad, pueden representarse por las sustancias acídicas, tal como el ácido salicílico y el anhídrido ftálico. Sin embargo, estas sustancias acídicas son menos eficaces que el tipo nitrosoamina y tienen además un efecto adverso con respecto al ritmo de curado.

25.

30. Se ha comprobado que las composiciones de caucho vulcanizado pueden tratarse con un ele-

288447

22 MAY



vado margen de seguridad con respecto a la tos-  
tación, y luego vulcanizarse para obtener vulca-  
nizados de excelentes propiedades físicas, si -  
se incorporan a la composición determinadas sa-

- 5. les de amonio cuaternarias, en las que el átomo de nitrógeno esté conectado directamente, por lo menos, a un nucleo aromático. Estas sales de - amonio cuaternarias, son retardadores muy efica- ces de la vulcanización prematura, no dan lugar
- 10. a vulcanizados manchados o porosos, y cuando se utilizan en las proporciones adecuadas, tienen - un efecto reducido en el ritmo de curado, con - respecto a los demás retardadores.

- 15. De acuerdo con este invento, por tanto, se proporciona un procedimiento perfeccionado - para la vulcanización del caucho calentando con azufre o una substancia portadora de este cuer- po, un acelerador de vulcanización y un retarda- dor, caracterizado porque el retardador es una -
- 20. sal de amonio cuaternaria, en la que el átomo de nitrógeno cuaternario está conectado directamen- te a un núcleo arílico, y directamente a un se- gundo nucleo arílico, o a través de un grupo me- tileno o metileno substituido, a un núcleo aríli- co, y a grupos que pueden ser iguales o distin-
- 25. tos y que se eligen de grupos alkilo, alkenilo, cicloalkilo y aralkilo, substituidos o insubsti- tuidos, o que se unen y, juntos con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico.

30. Como cauchos susceptibles de vulcanizar



- sr por el procedimiento de este invento, pueden mencionarse el caucho natural y los cauchos sintéticos, tales como polímeros, comprendiendo polímeros estereo-específicos tales como polímeros cis de butadieno, 2-metilbutadieno, 2-clorobutadieno, e isobuteno, y copolímeros de estos compuestos entre sí y con acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo y otros compuestos polimerizables bien conocidos, susceptibles de usarse para la fabricación de estos cauchos, y mezclas de estos polímeros.
- 5.
- 10.

El azufre o la substancia portadora del mismo han de utilizarse, con preferencia, en las cantidades convencionales en vulcanización, o sea de 0,5 a 5 % del peso del caucho, en el caso del azufre, y de 1 a 5 % en el caso de substancias portadora del mismo. Como substancias portadores de azufre, pueden citarse por ejemplo, los polisulfuro de aminas.

15.

Como aceleradores para usarse en el procedimiento de este invento, pueden citarse, por ejemplo, tiazoles, tales como el mercaptobenzotiazol, disulfuro de mercaptobenzotiazil, y la sal de zinc del mercaptobenzotiazol, condensados amina aldehido tales como butiraldehido/anilina, cloruro de tilo/formaldehido/amoníaco y condensados p-toluidina/formaldehido, y especialmente guanidinas tales como difenilguanidina y di-o-tolilguanidina y sulfenamidas, tales como benzotiazilcilsulfenciclohexilamida, benzotiazilcilsul

20.

25.

30.

288447



- fen-ter-octilamida, benztiacilsulfen-ter-butilamida, benztiacilsulfenmorfolida, benztiacilsulfendiciclohexilamida, benztiacilsulfenisopropilamida, benztiacilsulfendiisopropilamida, benztiacilsulfindimetilamida y dimetiltiocarbamil-ter-octilsulfenamida, y mezclas de estos aceleradores. Pueden utilizarse también mezclas de uno o más de estos aceleradores con proporciones pequeñas de otros aceleradores tales como disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tretaetiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, o disulfuro de di-N:N'-ciclopentametenotiuram, o sales de ácidos dialkil- o alkilaril-ditiocarbámicos con metales tales como zinc, cobre, bismuto, plomo, níquel, sodio o telurio, o con bases orgánicas tales como dietilamina, La proporción de -acelerador, con preferencia, es de 0,1 % a 5 % - del peso del caucho.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como grupos arílicos a los que se acopla directamente el átomo de nitrógeno cuaternario, o que puede acoplarse a través de un grupo metileno o metileno sustituido, pueden citarse, con preferencia, los grupos fenilo y también -naftilo, difenilo, tetrahidronaftilo, indenilo, benzoacilo, carbacilo y otros grupos arílicos -homocíclicos y heterocíclicos, que contengan -uno o más núcleos aromáticos. Cuando el grupo -arilo contiene más de un núcleo aromático, estos núcleos pueden fundirse o pueden enlazarse directamente o por medio de uno o más átomos de carbono.
- 20.
- 25.
- 30.

20 MAY 1951

- 6 -

288447



no, oxígeno, nitrógeno o azufre.

5. El grupo arilo puede estar sustituido por grupos tales como alkilo, con preferencia que no contenga más de 9 átomos de carbono, alkilo sustituido, alkenilo, alkenilo sustituido, halógeno, hidroxilo, alcoxi, nitrógeno y ácido sulfónico.
10. Como metilénos sustituidos que pueden unir el átomo de nitrógeno a un núcleo aromático, pueden citarse el etilideno, el propilideno y el isopropilideno.
15. Como grupos alkilo a los que puede acoplarse el átomo de nitrógeno, pueden citarse cualquier grupo alkilo, pero preferentemente, un grupo alkilo inferior, tal como propilo, isopropilo, butilo o amilo, y, especialmente, el grupo metilo o etilo.
20. Como grupos alkilo-sustituidos a los que puede acoplarse el átomo de nitrógeno pueden citarse de modo especial, por ejemplo, grupos hidroxialkilo, tales como  $\beta$ -hidroxietilo y  $\beta$ -hidroxipropilo, y grupos hidroxipolietiliter tales como grupos hidroxipolialkilenoxi, derivados de estos grupos hidroxialkilo.
25. Sales de amonio cuaternarias que contengan estos grupos, constituyen nuevos compuestos. Son fácilmente asequibles, dado que las aminas terciarias intermedias se fabrican fácilmente partiendo de las aminas secundarias correspondientes y de óxidos de alqueno tales como óxido -
- 30.

288447 28



- de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Otros grupos alkile-aubstituidos que pueden hallarse presentes en las sales de amonio cuaternarias de este invento, comprenden-
5.  $\beta$ -metoxietilo,  $\beta$ -etoxietilo,  $\beta$ -metoxipropilo,  $\beta$ -acetoxialkilo,  $\beta$ -cianoalkilo y grupos alkilo que contengan substituyentes tales como ácido sulfónico, grupos sulfato o carboxilo que pueden servir para cuaternizar el átomo de nitrógeno de la sal de amonio cuaternaria, o un segundo átomo de nitrógeno.
10. Como grupos alkenilo que pueden acoplarse el átomo de nitrógeno, pueden citarse por ejemplo los grupos alilo, vinilo, propenilo y metalilo y derivados substituidos de los mismos.
15. Como grupos cicloalkilo que pueden acoplarse al átomo de nitrógeno, pueden mencionarse, por ejemplo, los grupos ciclopentilo y ciclohexilo. Los grupos cicloalkilo pueden llevar substituyentes alkilo, pero el número de átomos de carbono del anillo cicloalifático, no ha de exceder de 8.
20. Como grupos aralkilo susceptibles de acoplarse al átomo de nitrógeno, puede citarse cualquier grupo arilo tal como anteriormente se ha definido, acoplado al átomo de nitrógeno por una cadena alifática que puede ser un grupo metileno o metileno substituido, tal como antes se definió, o cadenas alifáticas más pro-
- 25.
- 30.

28 MAY



longadas, que pueden estar saturadas o insaturadas.

5. Como ejemplos de anillos heterociclicos susceptibles de formarse por el átomo de nitrógeno y los dos grupos substituyentes cuando estos grupos se unen, pueden citarse los anillos pirrolidina, piperidina, hexametilenoamina y morfolina.

10. Como ejemplos de cationes de las sales de amonio cuaternarias susceptibles de emplearse en el procedimiento de este invento, pueden mencionarse: benzildimetil-p-tolilamonio; p-nitrobenzildimetilfenil-amonio, dinenildimetilamonio, m-sulfobenzil-p-formilfenildimetilamonio, m-sulfobenzil-m-nitrofenildimetilamonio, benzildimetil-m-nitrofenilamonio, benzilmetilfenol- $\beta$ -sulfatoetilamonio, N- $\beta$ -(N-metilanelino)etil)-benzilmetilfenilamonio, 3:5-diterbutil-2-hidroxibenzildimetilfenilamonio.

15. Benzildimetil-p-metoxifenilamonio, p-xilidimetilfenilamonio, N-benzil-1:2:2:4-tetrametil-1:2-dihidroquinolinio, N-benzil-6-alkil-1:2:2:4-tetrametil-1:2-dihidroquinolinio, por ejemplo cuando el grupo alkilo es metilo o etilo, N-benzil-6-alcoxi-1:2:2:4-tetrametil-1:2-dihidroquinolinio, por ejemplo, cuando el grupo alcoxi es metoxi o etoxi, dibenzilfemilmetilamonio, benzildietilfenilamonio, y alilbenzilmetilfenilamonio y, especialmente, benzildimetilfenol amonio

20. y benzilmetiletilfenilamonio, dado que estos dos

25.

30.

288447



compuestos son retardadores especialmente eficaces y se preparan fácilmente partiendo de materiales corrientes.

- Pueden mencionarse también especialmente,
- 5. cationes derivados de los antes citados, por substitución de un grupo N-alkilo por un grupo tal como un grupo hidroxialkilo en el que el grupo alkilo puede contener 2, 3 o 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxialcoxialkilo, en el que los grupos alcoxi y alkilo pueden contener, cada uno, 2, 3 o 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipolialkenoxialkilo en el que los grupos alkileno y alkilo pueden contener cada uno, 2, 3 o 4 átomos de carbono, o mezclas
  - 10. 1 de los mismos.
  - 15.

- Como ejemplos de esta clase de cationes pueden citarse benzil- $\beta$ -hidroxietilmetilfenilamonio, benzil- $\beta$ -hidroxietoxietil metilfenilamonio, benzol- $\beta$ -hidroxietoxietoxietil metilfenilamonio, benzil-p-hidroxipropilmetilfenilamonio, benzil- $\beta$ -hidroxipropoxipropil metilfenilamonio, benzil- $\beta$ -hidroxietoxipropil metilfenilamonio, benzil- $\beta$ -hidroxipropoxietil metilfenilamonio, y otros cationes benzol (hidroxipolialkilenoxialkil) alkilfenilamonio, análogos, que contengan cadenas polialkilenoxi más prolongadas. Las sales de amonio cuaternarias, que contienen estos cationes hidroxialkílicos derivados de los mismos, constituyen nuevas composiciones de material y tienen valor especial,
- 20.
  - 25.
  - 30.

28 MAY



dado que los riegos tóxicos asociados con su empleo en la industria del caucho, son inferiores a los que presentan las sales de amonio cuaternarias que no contienen estos cationes.

- 5. Pueden usarse también cationes que contengan dos átomos de nitrógeno cuaternario enlazados por una o más cadenas alifáticas, anillos aromáticos, heteroátomos o combinaciones de los mismos. Uno por lo menos de los átomos de nitrógenocuaternario, ha de conectarse directamente con un núcleo arílico y, directamente o a través de un grupo metileno o metileno substituido, con un núcleo arílico. El grupo de enlaces, puede ser por ejemplo una cadena alifática que puede hallar
- 10. se interrumpida por uno o más heteroátomos tales como oxígeno, como en las cuaternarias basadas en eter di-  $\beta$ -aminoetilo, azufre o nitrógeno en un grupo imino, que puede estar substituido por un grupo hidrocarburo o hidrocarburo substituido. -
- 15. El grupo de enlace puede ser un anillo aromático, por ejemplo m- o p-fenileno, o dos o más anillos aromáticos o grupos que pueden fundirse entre sí, como en naftaleno, o unirse directamente como en difenilo, o a través de una o más cadenas
- 20. alifáticas o heteroátomos o combinaciones de estos, por ejemplo un átomo de azufre o un grupo -disulfuro, sulfoxido o sulfona, un átomo de oxígeno, un grupo carbonilo, un grupo imino o imino -substituido, un grupo carbinol, un grupo diamino
- 25. derivado de un ácido dicarboxílico alifático o -
- 30:

288447



- aromático, o un grupo urea, o una cadena alifática que puede estar interrumpida por heteroátomos como antes se ha descrito; los enlaces tales como los grupos metileno, isopropilideno y ciclohexilideno, se introducen fácilmente por interacción de dos proporciones moleculares de una amina aromática y un aldehído o ketona tal como
5. formaldehído, acetona o ciclohexanona, y proporciona sales amónicas cuaternarias de valor especial. Los dos átomos de nitrógeno pueden unirse a cadenas alifáticas que se unen a un anillo aromático común, tal como por ejemplo en derivados cuaternarios de dicloruro de p-xilideno, o bis-2:6-clorometil-4-alkil-fenol, o pueden fundirse entre sí, unirse directamente o unirse a través -
10. de una o más cadenas alifáticas o heteroátomos o combinaciones de los mismos; son ejemplos especiales de estos biscuaternarios los obtenidos de los derivados bis-clorometílicos de sulfuros de difenilo, tales como sulfuro de 3:3'-dimetil-4:4'-dihidroxifenilo y el disulfuro correspondiente. Pueden usarse también compuestos análogos a los anteriores, y que contengan 3 ó 4 grupos amonínicos cuaternarios.
15. Como ejemplos de cationes que contienen 2 o más átomos de nitrógeno cuaternario, pueden mencionarse: p-xilileno-bis (dimetilfenilamonio), 1:1-bis (4-(N-benzil-N:N-dimetilamonio)fenil)-metano, 1:1-bis(4-(N-benzil-N:N-dietilamonio)fenil)
20. metano, 1:1-bis(4(N-benzil-N:N-dimetilamonio)fenil)
25. metano, 1:1-bis(4(N-benzil-N:N-dietilamonio)fenil)
30. metano, 1:1-bis(4(N-benzil-N:N-dietilamonio)fenil)

288447



cicloexano, 2:2-bis(4-(N-benzil-N:N-dimetilamonio)fenil)propano, di-4-(N-benzil-N:N-dimetilamonio)fenil)carbinol, bis (4-(N-benzil)-N:N-dimetilamonio)fenil)sulfuro, 4:4'-di-N-benzil-N:N-dimetilamonio)trifenilmetano, 4:4'-tris(N-benzil-N:N-dimetilamonio) trifenilmetano, y m-fenileno bis (benzildimetilamonio).

En especial pueden mencionarse cationes que contenga 2 átomos de nitrógeno cuaternarios enlazados por un cadena alquilénica saturada o insaturada, que puede contener también uno o más heteroátomos o grupos, tales como 1:2-etileno bis(benzilmetilfenilamonio) 1:3-trimetileno bis(benzilmetilfenilamonio), 1:4-but-2-eno-bis(benzilmetilfenilamonio), dietileter de  $\beta$ - $\beta'$ -di(benzilmetilfenilamonio), dado que los peligros tóxicos asociados con el empleo en la industria del caucho de sales de amonio bis-cuaternarias, que contiene este tipo de catión, es inferior a los de las sales bis-cuaternarias de amonio que no contengan dichos cationes. Estas sales de amonio cuaternarias, constituyen nuevas composiciones de materia.

Son valiosos también otros tipos de cationes que contienen una serie de grupos cuaternarios. Los polímeros de amino compuestos que contienen olefinas polimerizables u otros grupos, pueden N-alkilarse, si es necesario, y luego cuaternizarse; como ejemplos de estos polímeros pueden mencionarse polímeros de amino-estirenos

28



280447

o de 1:2:3:4-tetraalkil-1:2-dihidroquinilina. Co

mo variantes, pueden polimerizarse compuestos cuaternarios de amonio que contengan grupos polimerizables. En lugar de la polimerización pueden

- 5. llevarse a cabo la policondensación, tal como la formación de poliésteres. Otro tipo de catión que contiene una serie de grupos cuaternarios, puede obtenerse partiendo de un compuesto bis-halogenado tal como dicloruro de xilidene, o bis-2:4-clorometil-4-alkilfenol, y de un compuesto que contenga uno o más grupos amino, acoplados a un núcleo aromático.

Como aniones que con el catión forman la sal cuaternaria de amonio, pueden citarse, por

- 15. ejemplo, halógenos, tales como fluoruro, bromuro y ioduro y, especialmente, cloruro, nitrato, sulfato, fosfato, alkilsulfato, tal como metosulfato, alkanosulfonato, arilsulfonato, tal como p-toluenosulfonato, aralkilsulfonato, sulfamato, arilcarboxilato, tal como benzolato y salicilato, alkilcarboxilato, tal como acetato oxalato, formiato, tiocarbonato, y di-, tri-, y tetracionatos.

Las sales de amonio cuaternarias adecuadas para utilizarse en el procedimiento de este

- 25. invento, pueden prepararse, en general, por cualquier método convencional anteriormente usado para la preparación de sales cuaternarias. Por ejemplo, un compuesto adecuado que contenga uno o más grupos amino terciarios, puede tratarse con un aluro alkílico o aralkílico, u otro agente de cua-
- 30.

288447



- ternización. Los reactivos se emplean normalmente en cantidades equimoleculares, pero si se desea puede usarse un exceso de cualquiera de ellos. La preparación de la sal puede llevarse a cabo, si se desea, en un disolvente tal como un hidrocarburo, hidrocarburo clorado, alcohol y otro disolvente convencionalmente utilizado en la preparación de sales cuaternarias, en ausencia o en presencia de agua, que en algunos casos tiene un efecto catalítico. Si se desea, pueden añadirse otros catalizadores tales como iodo, bromo, ioduros o bromuros alquílicos, o compuestos inorgánicos que contengan halógenos. La cuaternización puede realizarse a cualquier temperatura conveniente, entre 0°C y 100°C, pero si se desea pueden utilizarse temperaturas superiores o inferiores.
- Las sales cuaternarias de amonio, pueden obtenerse también por cambio de aniones, tratando una sal cuaternaria de amonio, preferiblemente un haluro, con una sal, tal como una sal inorgánica del anión deseado, en un medio acuoso. Estos dos procedimientos pueden combinarse en una operación, realizando la reacción de cuaternización en presencia de una sal del anión deseado. En un procedimiento distinto, una sal cuaternaria de amonio, tal como un haluro se convierten, por ejemplo por tratamiento con óxido de plata, en el hidróxido que neutraliza con el ácido apropiado.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- La proporción de sal cuaternaria de amonio ha de ser de 0,1 a 1% y, con preferencia, de 0,25 a 0,75 % del peso del caucho, ya que a estas concentraciones sólo se realiza un ligero efecto sobre el curado aunque se obtiene un útil retardo de la tostación. Con proporciones superiores al 1%, el efecto sobre el curado es mucho más acusado, y en algunos casos dan lugar a estados de curado muy reducidos. La sal -
5. puede ser anhídrica o puede contener agua u otro -
10. disolvente de cristalización.

- La sal cuaternaria de amoni, puede incorporarse al caucho de cualquier modo convencional, por ejemplo con un molino de dos rodillos o con un mezclador interior, y, con preferencia, se añade antes que los demás ingredientes, al mismo tiempo que ellos, o puede añadirse después.
- 15.

- La vulcanización del caucho puede llevarse a cabo por calentamiento a la temperatura convencionalmente usada para esta operación y, - con preferencia, a una temperatura comprendida entre 120 y 160°C, aunque si se desea, pueden emplearse temperaturas superiores o inferiores.
- 20.

- El caucho puede contener también otros accesorios conocidos para la manufactura de composiciones de caucho, por ejemplo, cargas, agentes de refuerzo, antioxidantes, antiozonizantes, ceras, agentes de insuflación, pigmentos, óxido de zinc, ácidos grasos y aceites de tratamiento. Pueden hallarse también presentes otros agentes re-
- 25.
- 30.



tardadores, por ejemplo compuestos acídicos tales como ácido salicílico o anhídrido ftálico, nitrosoaminas tales como ditrosodifenilamina o bis diisopropilfosforildisulfuro.

5. El procedimiento de este invento es de valor especial cuando el caucho contiene también negros de carbón, especialmente negros de carbón de horno ya que estas mezclas de caucho se hallan especialmente propensas a la tostación.
- 10.

Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los Ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderales, salvo indicación en contra.

15. EJEMPLO 1

Se preparan mezclas de caucho de la composición siguiente, en un molino de rodillos abiertos, y luego se ensayan a 120°C para la tostación Mouney, por el Método indicado en la Norma Británica No. 1.673, parte 3(1951).

- 20.
- |                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| Plancha de caucho natural ahumado  | 100 partes |
| Acido estearico                    | 3 "        |
| Oxido de zinc                      | 3,5 "      |
| Negro de carbón de horno, alta -   |            |
| 25. abrasión                       | 45 "       |
| Aceite de tratamiento              | 2,5 "      |
| Azufre                             | 2,5 "      |
| N-ciclohexilbenzotiazil sulfaminda | 0,5 "      |
| Adición                            | 0,5 "      |

- 17 288447



<u>Adición</u>	<u>Tostación Mooney a</u> <u>120°C.</u> <u>Tiempo para (míni-</u> <u>mo + 10)</u>
5. Ninguna	25 minutos
N-nitrosodifenilamina	32 "
Cloruro de benzildimetil- fenilamonio.	36 "
Cloruro de benziletilmetil	
10. fenilamonio,	37 "
Bromuro de benzildietilfe- nilamonio	36 "
Ioduro de difenildimetilamonio	28 "
Bromuro de dibenzilmetilfeni	
15. lamonio.	37 "
Cloruro de p-nitrobenzildime tilfenilamonio.	35 "
Cloruro de benzildimetiltoli	
lamonio.	31 "
20. Cloruro de xililenobisdime-- tilfenilamonio.	33 "
Dicloruro de 1:1-bis(4-(N-ben zil-N:-dimetilamonio(fenil)me tano.	32 "
25. Bromuro de benzildimetilfeni- lamonio.	36 "
Benzoato de benzildimetilfeni	
lamonio.	32 "
Fosfato de benzildimetilfeni-	
30. lamonio.	33 "

288447



Sulfato de benzildimetilfenilamonio 34 minutos

Sulfamato de benzildimetilfenilamonio 33 ✓

5. EJEMPLO 2

Se preparan los compuestos de caucho siguiente, en molinos abiertos de rodillos, y se ensayan para la tostación Mooney.

	<u>Mezcla</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10.	Plancha de caucho natural ahumado	100	-	-
	Copolímero estireno/butadieno (A.S.T.M. 1,500).	-	100	-
15.	Copolímero estireno/butadieno extendido con aceite (A.S.T.M. 1,712).	-	-	137,5
	Acido esteárico	3	1,5	1,5
	Oxido de zinc	3,5	3,5	3,5
20.	Negro de carbón de horno, alta abrasión.	50	50	50
	Aceites de tratamiento	4	8	-
	Azufre	2,5	1,8	1,8
	N-ciclohexilbenztiазisulfamida.	0,5	1,2	1,2
25.	Adición	0 6 0,5	0 6 0,5	0 6 0,5

- 19

288447

28 MAR



	<u>Mezcla</u>	<u>Adición</u>	<u>Tostación Mooney</u>	
			<u>Temperatura de ensayo °C.</u>	<u>Tiempo para tostación (para minutos - ± 10)</u>
5.	A	-	120°C	25 minutos
	A	N-nitrosodifenilamina.	120°C	32 "
	A	Cloruro de benzil-		
10.		dimetilfenilamonio	120°C	36 "
	B	-	130°C	32 "
	B	N-nitrosodifenilamina.	130°C	35 "
	B	Cloruro de benzil-		
15.		dimetilfenilamonio	130°C	36 "
	C	-	130°C	32 "
	C	N-nitrosodifenilamina.	130°C	33 "
	C	Cloruro de benzildim-		
20.		metilfenilamonio.	130°C	34 "

EJEMPLO 3

Se preparan los compuestos de caucho siguientes en un molino de rodillos abiertos y se ensayan para la tostación Mooney a 140°C.

25.	Copolímero estireno/butadieno polimerizado en frío, "amasado" con 50 partes de negro de carbón de horno, Intermedio, Super Abrasión, y conteniendo 10 partes de aceite arq	
30.	mático de tratamiento	160



280447

	Acido esteárico	1,5
	Oxido de zinc	3,5
	Azufre	1,8
	Octilbenziltiazilsulfenamida - ter	1,2
4	5. Adición	0 ó 0,5

	<u>Adición</u>	<u>Tostación Mooney a 140°C</u>
		<u>Tiempo para (minutos + 10)</u>
	Ninguna	24 minutos
	N-nitrosodifenilamina	24,5 "
10.	Cloruro de xilidimetil fenilamonio.	28 "

EJEMPLO 4

Se preparan los compuestos de caucho siguientes en un molino de rodillos abierto, y se ensayan para la tostación Mooney a 120°C.

15.	Plancha de caucho natural ahumado.	100
	Acido esteárico	3
	Oxido de zinc	3,5
20.	Negro de carbón de horno alta - abrasión.	50
	Áceite de tratamiento	4
	Azufre	2,5
	Sistema acelerador	0,5
25.	Adición (cloruro de benzildimetilfenilamonio)	0 ó 0,5



288447

Retardador	Ninguno	Cloruro de p-xilidime tilfenilamonio.	N-nitrosodi fenilamina	Anhidrido ftalico	
Concentración	-	0.5	0.5	2.0	
Propiedad física.	Curado a 141°C (minutos)				
Resistencia a la tracción (Kg/cm2.)	15	246	168	145	203
	20	272	256	220	209
	25	284	272	254	227
	30	273	275	274	253
	40	263	276	261	248
Módulo a 300% elongación (Kg/cm2.)	15	121	56	77	65
	20	145	110	100	120
	25	158	130	126	135
	30	166	145	133	160
	40	161	153	135	163
Elongación a la rotura (%)	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
Tostación Mooney a 120°C. tiempo para +10 minutos.		24	38,5	30	27



288447

EJEMPLO 6

5 Se preparan mezclas de caucho de la composi-  
 ción siguiente, en un molino de rodillos abier-  
 to, del modo corriente y se ensayan para la  
 tostación Mooney, como se describe en el Ejem-  
 plo 1. Las muestras de las mezclas se vulcani-  
 zan durante períodos distintos en una prensa  
 a 141°C y se determinan las propiedades esfuer-  
 zos/deformaciones, como se describe en el Ejem-  
 plo 5.

	Goma crepé	100 partes
	Acido esteárico	1
	Oxido de zinc	10
	Sulfato de bario	
15.	precipitado	75
	Azufre	2,5
	Acelerador	0,8
	Retardador	0 6 0,5



288447

2P M



Acelerador

Tostación Mooney a 120°C

Tiempo para (min + 10)

	<u>Sin adición</u>	<u>Con adición</u>	
5.	N-ciclohexilbenztiazilsulfenamida.	27 minutos	38 minutos
	N-tertoctilfenztiazilsulfenamida	30 "	40 "
	Mercaptobenzotiazol	12 "	16 "
	Difenilguanidina	24 "	47 "
10.	N-ciclohexilbenz) tiazilsulfenami- ) 0,4 da	22 "	34 "
	Difenilguanidina ) 0,1		
15.	N-ciclohexilbenz) tiazilsulfenami- ) 0,4 da.	15 "	20 "
	Tetrametiltiuram ) disulfuro ) 0,1		

EJEMPLO 5

20. Se preparan mezclas de caucho como se describe - en el Ejemplo 1, y se vulcanizan durante períodos distintos en una prensa, a 141°C, y se determinan las propiedades esfuerzos/deformaciones - en una máquina Schopper de ensayos a la tracción,
25. de acuerdo con la Norma Británica 903, parte A2, 1956.

Los resultados son los siguientes:



288447

Las mezclas en las que el acelerador es N-ciclohexilbenztiazilsulfenamida tienen una tostación Mooney a 130°C, de 23 minutos en ausencia de todo retardador; pero en presencia de cloruro de benzildimetilfenilamonio, tienen una tostación Mooney a 130°C - de 32 minutos.

5.

EJEMPLO 7

Mezclas de caucho preparadas de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, se amasan en un molino de rodillos abierto, y luego se ensayan para la tostación Mooney a 120°C por el método de la Norma Británica No. 1.673 parte - 3 (1951).

10.

15.

Adicción

Tostación Mooney a 120°C

Tiempo para (mínimo +10)

Minutos

20.

Ninguna

25

N-nitrosodifenilamina

32

Hidroxido de anhidro-m-sulfonatobenzil-p-formilfenil-dimetilamonio.

27

Didroxido de anhidro-m-sulfonatobenzil-m-nitro

25.

fenil-dimetilamonio.

27

Bromuro de dibenzilmetilfenilamonio

34

Cloruro de difenildimetilamonio.

34

288447

28 MAY 1961



	Metosulfato de benzildimetilfenilamonio.	38
5.	Bromuro de trimetileno-1:3-bis (benzilmetilfenilamonio).	39
	Cloruro de trimetileno-1:3-bis (benzilmetilfenilamonio)	39
10.	Bromuro de benzil- $\beta$ -hidroxietilmetilfenilamonio.	38
	Cloruro de benzil- $\beta$ -hidroxietilmetilfenilamonio.	39
15.	Bromuro de benzil- $\beta$ -hidroxipropilmetilfenilamonio	36
	Cloruro de benzil- $\beta$ -hidroxipropilmetilfenilamonio	36
20.	Dicloruro de 1:1-bis(4-(N-benzil-N:N-diethylamino)fenil)metano.	34
	Dicloruro de 1:1-bis(4-(N-benzil-N:N-dimethylamino)fenil)ciclohexano	34
25.	Cloruro de benzil-( $\beta$ -hidroxietoxietil)metilfenilamonio	35



288447

	Cloruro de m-fenileno-bis (benzildimetilamonio)	31
	Bromuro de benzildimetil- -m-nitrofenilamonio	30
5.	Dicloruro de 2:2-bis(4- (N-benzil-N:N-dimetil-am niofeniã)propano.	36
	Dicloruro de di-(4-(N-ben zil-N:N-dimetilamonio)-fe nil)carbinol.	32
10.	Cloruro de benzil-( $\beta$ -hi- droxi-etoxietil)metilfeni- lamonio.	35
	Cloruro de benzil-( $\beta$ -hidro xipropoxipropoxipropil)-me tilfenilamonio	30
15.	Tricloruro de 4:4':4''tris (benzildimetilamoniofenil) -metano	31
20.	Dicloruro de sulfuro de 4:4' -bis(benzildimetilamoniofe- nil)	35
	Dicloruro de 4:4'-di(benzil dimetilamonio)trifenilmeta no.	36
25.	Hidroxido de anhidrobenzil- metilfenil- $\beta$ -sulfatoetila- monio	30
	Bromuro de N-2(N'-metil-N $\alpha$ - fenilaminoetil)benzilmetil- fenilamonio	32
30.		

28 MAY.



288447

- Bromuro de 1:2-etileno-bis  
-(benzilmetilfenilamonio) 33
- Cloruro de 3:5-di-ter-butil-2-hidroxi-benzildimetil  
5. fenilamonio 33

EJEMPLO 8

Se prepararon los compuestos siguientes de caucho en un molino de rodillos abierto, y se ensayaron para la tostación Mooney a 130°C.

- 10. Polibutadieno cis 100 partes
- Acido esteárico 2 "
- Oxido de zinc 3 "
- Negro de horno, alta abrasión 50 "
- Aceite de tratamiento 5 "
- 15. Azufre 1,75 "
- N-ciclohexilbenzotiazol sulfenamida 0,9
- Adición 0,5

- |     | <u>Adición</u>   | <u>Tostación Mooney a 130°C</u> |
|-----|--|---------------------------------|
|     |  | <u>Tiempo para (min + 10)</u>   |
|     |  | <u>Minutos</u>                  |
| 20. | Ninguna  | 11                              |
|     | N-nitrosodifenilamina  | 10                              |
|     | Cloruro de trimetileno-                                      |                                 |
| 25. | -1:3-bis(benzilmetilfenilaminio)                             | 15                              |
|     | Cloruro de benzil- <del>h</del> -hidroxietilmetilfenilaminio | 14                              |



288447

EJEMPLO 9

En 40 partes de acetato de etilo, se mezclan 15,2 partes de N-metil-N- $\beta$ -hidroxietilamili-na y 17,1 partes de bromuro de benzilo. Des-pués de mantener durante varios días a la tem-  
5. peratura ambiente, se separa por filtración - el bromuro de benzil- $\beta$ -hidroxietilmetilfenila monio, insoluble. Este producto crudo funde -  
10. entre 123 y 124°C y, después de cristalización en una mezcla de etanol y acetato de etilo, en tre 128 y 129°C.

La repetición del procedimiento ante-  
rior usando N-metil-N- $\beta$ -hidroxipropilamili-na y bromuro de benzilo, proporciona bromuro de -  
15. benzil- $\beta$ -hidroxipropilmetilfenilamonio, que - funde entre 124 y 125°C.

EJEMPLO 10

Durante 40 horas se agita, a una temperatura -  
comprendida entre 45 y 50°C, una mezcla de 15,1  
20. partes de N-metil-N- $\beta$ -hidroxietilamili-na, 12,6 partes de cloruro de benzilo, y 6,6 partes de agua. El agua se retira a continuación sometida a una presión de 15 mm. de mercurio, a una temperatura comprendida entre 45 y 50°C, de-  
25. jando un producto gomoso y espeso. Se añaden 40 - partes de acetona y se continua la agitación - hasta que el producto se encuentra en forma de polvo insoluble que se recoge por filtración, se lava con acetona y se seca a una temperatu-  
30. ra no superior a 50°C. El cloruro de benzil-

28  
288447



$\beta$ -hidroxietilmetilfenilamonio así obtenido, funde entre 115 y 116°C. El agua empleada en la reacción anterior, puede omitirse si se desea. Es ventajoso llevar a cabo la reacción en una atmósfera de nitrógeno, y el rendimiento se mejora si la mezcla de reacción se activa con cloruro de benzil- $\beta$ -hidroxietilfenilamonio, en una de las primeras fases de la reacción.

5.

10.

Por un procedimiento análogo y utilizando cantidades equivalentes de base y haluro, se preparan las sales cuaternarias de amonio siguientes:

15.

Cloruro de benzil- $\beta$ -hidroxipropilmetilfenilaminio, punto fusión indefinido, partiendo de N-metil-N- $\beta$ -hidroxopropilánilina y cloruro de benzilo.

20.

Cloruro de benzil-( $\beta$ -hidroxietoxietil)metilfenilamonio, sólido pegajoso, partiendo de N-metil-N- $\beta$ -hidroxietoxietilánilina y cloruro de benzilo.

25.

Cloruro de benzil-( $\beta$ -hidroxietoxietoxietil)metilfenilamonio, sólido pegajoso, partiendo de N-metil-N- $\beta$ -hidroxietoxietoxietilánilina, y cloruro de benzilo.

EJEMPLO 11

30.

Se añaden 25,4 partes de cloruro de benzilo a



- una solución de 25,4 partes de 4:4'-tetrametil  
diaminodifenilmetano en 100 partes de etanol,  
a 50°C. La mezcla se hierve sometida a reflujo  
durante 16 horas, y el etanol se retira a presi-  
5. sión reducida. El residuo se disuelve en agua  
y la solución acuosa se lava con éter y se eva-  
pora a presión reducida, a una temperatura de  
45 a 50°C, para retirar el agua. El residuo se  
trata con acetona fría, ésta se elimina a presi-  
10. sión reducida, y el residuo sólido se recrista-  
liza en una mezcla de butanol y acetato de -  
etilo, para obtener dicloruro de 1:1-bis(4-ben-  
zil-N:N-dimetilamonio)fenil)metano sólido pega-  
joso e higroscópico.

15. EJEMPLO 12

- Se agita a 50°C, durante 20 días, una mezcla -  
de 12,7 partes de cloruro de benzilo, 17,25 -  
partes de 4:4'-tetraetildiaminodifenilmetano y  
50 partes de agua. La solución acuosa así obte-  
nida se enfría a la temperatura ambiente, se -  
20. lava con éter y se evapora a una temperatura de  
45 a 50°C, a presión reducida, para eliminar el  
agua. Se obtiene dicloruro de 1:1-bis(4-(N-ben-  
zil-N:N-dietilamonio)fenil)-metano sólido muy -  
25. higroscópico.

Por un procedimiento análogo y utili-  
zando las bases y haluros indicados, se obttie-  
nen las sales cuaternarias siguientes.

30. Dicloruro de 1:1-bis(4-(benzil-N:N-di-  
metilamonio)fenil)-ciclohexano, punto de fusión



- entre 95 y 96°C, partiendo de 1:1-bis(4-dimetilaminofenil)ciclohexano y cloruro de benzilo; cloruro de m-fenileno-bis(benzildimetilamonio) partiendo de tetrametil-m-fenilenodiamina y -
5. cloruro de benzilo.

Tricloruro de 4.4.4'-tris(benzildimetilfenil)metano, partiendo de tris(p-dimetilaminofenil)metano y cloruro de benzilo.

10. Cloruro de trimetileno-1:3-bis(benzildimetilfenilamonio)punto de fusión entre 169 y 171°C, partiendo de N:N'-dimetil-N:N-difenil-1:3-propilenodiamina y cloruro de benzilo.

15. Dicloruro de 4:4'-bis(benzildimetilfenilamonio) sulfuro, sólido higroscópico que funde entre 72 y 75°C, partiendo de 4:4'-bisdimetilaminodifenilsulfuro y cloruro de benzilo.

20. Dicloruro de 4:4'-bis(N-benzil-N:N-dimetilamonio)trifenilmetano sólido verde, partiendo de 4:4'-dimetilaminotrifenilmetano y cloruro de benzilo.

#### EJEMPLO 13

- A una solución de 12,7 partes de 2-clorometil-4:6-diterc.-butilfenol en 40 partes de acetona, se añaden 5,7 partes de dimetilanilina. -
25. Después de dejar en reposo durante 24 horas, se separa por filtración el dicloruro de 3:5-diterc.-butil-2-hidroxibenzildimetilfenilamonio, que funde entre 108 y 109°C.

#### EJEMPLO 14

30. A una solución de 26,7 partes de cloruro de -



5. benzildimetilfenilamonio en 100 partes de agua, se agrega una solución de 16,9 partes de nitrato de plata en 100 partes de agua. Después de reposar durante varias horas, se filtra la lechada para separar el cloruro de plata insoluble, y el filtrado se evapora a una temperatura de 45 a 50°C, a presión reducida. El residuo se cristaliza en etanol para obtener nitrato de benzildimetilfenilamonio, punto de fusión entre 156 a 157°C.

10. La repetición del procedimiento anterior, utilizando una cantidad equivalente de sulfamato de plara del nitrato de plata, proporciona sulfamato de benzildimetilfenilamonio, que funde entre 123 a 124°C.

EJEMPLO 15

20. A una solución de 27,6 partes de una pasta acuosa al 83,8% de ester sulfúrico de N-metil-N-β-hidroxi-etil-anilina en 140 partes de agua, se añaden 17 partes de una solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. A la solución así obtenida, se añaden con agitación, a una temperatura comprendida entre 45 y 50°C., 12,6 partes de cloruro de benzilo. Después de agitar durante 24 horas, se separa el producto pegajoso insoluble, se lava con agua y luego con éter, para obtener hidroxido de anhidrobenzilmetilfenil-β-suldatoetilamonio en forma de polvo verde pálido que funde a unos 120°C.

30. Se obtiene un producto análogo si el



288447

cloruro de benzilo se substituye por 17,2 partes de bromuro de benzilo.

EJEMPLO 16

5. Se agitan 15,3 partes de bromuro de p-xilidimetilfenilamonio, con una suspensión de 23,2 partes de óxido de plata en 150 partes de agua, durante una hora. El bromuro de plata insoluble, se separa por filtración y se lava con agua, y el filtrado combinado y los lavos, se neutralizan con ácido clohídrico acuoso. La solución - así obtenida se evapora a presión reducida, a una temperatura de 45 a 50°C, para obtener cloruro de p-xilidimetilfenilamonio, que funde a unos 93°C.
10. Utilizando procedimientos análogos, con cantidades equivalentes de sales cuaternarias de amonio, se preparan
15. Cloruro de dimetildefenilamonio, punto de fusión entre 161 y 163°C, partiendo de - ioduro de dimetildifenilamonio.
20. Fosfato de benzildimetilfenilamonio, sólido marrón pálido, muy higroscópico, sulfato de benzildimetilfenilamonio, sólido muy higroscópico, y benzoato de benzildimetilfenilamonio, que funde entre 98 y 99°C después de cristalización en una mezcla de etanol y acetato de etilo; todos ellos se preparan partiendo de cloruro de benzildimetilfenilamonio, mediante el hidróxido, que luego se neutraliza con ácidos fosfórico, sulfúrico o benzoico, respecti
- 25.
- 30.



vamente.

288447

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar -
5. que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada -
10. en Inglaterra, con fecha 1 de Junio de 1.962, bajo el nº 21193/62, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por -
15. lo que se solicita Patente de Invención por 20 años; en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA VULCANIZACION DE CAUCHO"; caracterizandose por lo siguiente:
20. 1º.- "Procedimiento para la vulcanización de caucho", calentándolo con azufre o una substancia que lo contenga, un acelerador y un moderador de vulcanización, caracterizado porque el moderador es una sal cuaternaria de amonio, en la que el átomo de nitrógeno cuaternario se une directamente a un núcleo arílico y, directamente, a un segundo núcleo arílico, o a través de un grupo metileno o metileno substituido, a un núcleo arílico y a grupos que pueden ser iguales o distintos, y que se eligen -
25. 30.

288447



en los grupos alkilo, alkenilo, cicloalkilo y aralkilo, substituidos o insubstituidos, o que se unen y, junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico.

5.                   2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el caucho es un caucho natural.  
  
                      3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el caucho es un
10.                   caucho sintético.  
  
                      4ª.- Procedimiento según reivindicación 3ª, caracterizandose porque el caucho - sintético es polibutadieno.  
  
                      5ª.- Procedimiento según cualquiera
15.                   de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el acelerador de vulcanización se utiliza en una proporción contenida entre 0,1 y 5 % del peso de caucho.  
  
                      7ª.- Procedimiento según cualquiera
20.                   de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como acelerador se utiliza un sulfenamida.  
  
                      8ª.- Procedimiento según cualquiera
25.                   de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque como acelerador se utiliza difenilo ó di-o-tolilguanidina.  
  
                      9ª.- Procedimiento según cualquiera
30.                   de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el retardador se usa en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1% del peso de



288447

caucho.

- 5. 10ª.- Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque el retardador se utiliza en una cantidad comprendida entre 0,25 y 0,75% del peso de caucho.
- 10. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el anión de la sal cuaternaria de amonio es un halógeno.
- 15. 12ª.- Procedimiento según reivindicación 11ª, caracterizado porque el halógeno es cloro.
- 15. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de vulcanización es tan comprendida entre 120°C y 160°C.
- 20. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el caucho contiene también negros de carbón de horno.
- 25. 15ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grupo arílico directamente unido al átomo de nitrógeno, es un núcleo arílico o homocíclico.
- 30. 16ª.- Procedimiento según reivindicación 15ª, caracterizado porque el grupo arílico es un núcleo fenilo o fenilo substituido.
- 30. 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracteri-

288447



zado porque el segundo núcleo arílico es un - núcleo fenilo o fenilo substituido.

5. 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el segundo núcleo arílico está - directamente conectado al átomo de nitrógeno.

10. 19ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado porque el segundo núcleo arílico está conectado al átomo de nitrógeno a través de un grupo metileno.

15. 20ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado porque el segundo núcleo está conectado al átomo de nitrógeno, a través de un grupo metileno substituido.

20. 21ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el átomo de nitrógeno se conecta a - dos grupos, cada uno de los cuales es un grupo alkilo o alkilo substituido.

25. 22ª.- Procedimiento según reivindicación 21ª, caracterizado porque cada grupo alkilo es metilo o etilo.

25. 23ª.- Procedimiento según reivindicación 21ª, caracterizado porque un grupo alkilo substituido, es un grupo hidroxialkilo.

30. 24ª.- Procedimiento según reivindicación 21ª, caracterizado porque un grupo alkilo substituido es un grupo hidroxialcoxialkilo.

28 MAY.

288447



- 25<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 21<sup>a</sup>, caracterizado porque un grupo alquilo substituido, es un grupo hidroxipolialkenoxiakilo.
5. 26<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, caracterizado porque cualquier grupo alquilo, alcoxi o alkenilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono.
10. 27<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, caracterizado porque el retardador es una sal de benzil- $\beta$ -hidroxietilmetilfenil amonio.
15. 28<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, caracterizado porque el retardador contiene dos átomos de nitrógeno cuaternario, enlazados por una o más cadenas alifáticas, de nitrógeno - está conectado directamente a un núcleo pirrólico, y a grupos que pueden ser iguales o distintos y que se eligen de grupos alquilo, alkenilo, cicloalquilo y aralkilo, substituidos o insubstituidos, o que se unen y juntos, con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico.
20. 29<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 28<sup>a</sup>, caracterizado porque por lo menos un átomo de nitrógeno cuaternario está directamente unido a un grupo fenilo o fenilo substituido y, a través de un grupo metileno, a -
25. 30.

28 MA



288447

un segundo grupo fenilo o fenilo substituido.

5. 30ª.- Procedimiento según reivindicación 28ª o 29ª, caracterizado porque los átomos de nitrógeno cuaternario están enlazados por una cadena alifática.

31ª.- Procedimiento según reivindicación 30ª, caracterizado porque la cadena alifática es una cadena trimetilénica.

4 10. 32ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque el retardador contiene tres o más átomos de nitrógeno cuaternario, uno por lo menos de los cuales está directamente conectado a un núcleo arílico, y directamente a un segundo núcleo arílico, o a través de un grupo metileno o metileno substituido, a un núcleo arílico y a grupos que pueden ser iguales o distintos y que se eligen de los grupos alquilo, alquénico, cicloalquilo y aralquilo, substituidos o que se unen y juntos con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico.

15. 33ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose por el caucho contiene otros agentes retardadores.

20. 34ª.- "Procedimiento para la vulcanización de caucho"; tal como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

- 41 - 288447

28



Esta Memoria consta de CUARENTA Y UNA  
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 MAY. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY