

22 SEP. 1964

P.- 27.504

Nr. 2928



303579

303579

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E        D E        I N V E N C I O N

formulada el 29 de agosto de 1.964, con el núm. 303.579

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION GmbH, entidad alemana, establecida en Nibelungenstrasse 4, Lautern Odenwald, República Federal Alemana, por:

"UN PROCESAMIENTO PARA LA PROTECCION CONTRA EL ENVEJECIMIENTO; SIN CAMBIO DE COLOR, DE PRODUCTOS VULCANIZADOS DE CAUCHO NATURAL O SINTETICO"

=====

A partir de cauchos naturales y sintéticos se fabrican, entre otras cosas, artículos de uso blancos o de color claro. Estos artículos tienen que ser protegidos contra influencias de envejecimiento, tales como la luz, el oxígeno, el calor, el ozono, etc. Como muchos agentes protectores contra el envejecimiento muy activos, tales como, por ejemplo, los de la serie de las aminas aromáticas secundarias, provocan cambios de color, se suelen emplear para vulcanizados de caucho blancos o de color claro, agentes pro-

5



ectores contra el envejecimiento "no alteradores del color", a base de alcohilfenoles varias veces sustituidos.

Agentes protectores contra el envejecimiento de este tipo, han sido descritos en las patentes alemanas nº 1.125.644 y 1.135.659, así como en la D.A.S. nº 1.148.069. Pueden citarse, por ejemplo, los compuestos siguientes:

2,6-di-terc.-butil-p-cresol

2,2'-metileno-bis-(6-terc.-butil-4-metilfenol)

4,4'-dihidroxi-difenilo

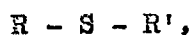
2-mercaptobenzimidazol

2,2'-tio-bis-(6-terc.-butil-4-metilfenol)

4,4'-tio-bis-(6-terc.-butil-3-metilfenol).

Ahora bien, también tales compuestos tienden, bajo la acción de la luz, a provocar cambios de color, produciéndose cambios distintos según la composición espectral de la luz. A la vez que un cambio directo de color, se produce frecuentemente también un cambio de color por contacto, cuando los vulcanizados se encuentran en unión estrecha con materiales tales como tejidos, barnices, sustancias sintéticas, etc.

Se ha descubierto ahora que se obtiene una estabilización bastante mejor, sin cambio de color, si en combinación con los citados alcohilfenoles se emplean tioéteres alifáticos de la fórmula general:



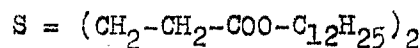
en la que R y R' son radicales alifáticos o cicloalifáticos, de cadena recta o ramificada, saturados o sin saturar, en los que también pueden estar contenidos grupos funcionales,

303579

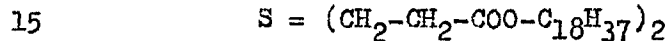


tales como, por ejemplo, grupos éster, carboxilo, carboni-  
lo, alcohol y amida. Entre los compuestos a emplear de acuer-  
do con el invento, figuran también politioéteres que con-  
tengan 2 - 6 átomos de azufre en la molécula. La existencia  
5 de varios grupos tio en la molécula es especialmente ven-  
tajosa, puesto que tales compuestos poseen casi siempre  
una mayor actividad que el monotioéter. Los tioéteres de  
acuerdo con el invento actúan sinérgicamente en los  
agentes fenólicos protectores contra el envejecimiento  
10 conocidos, no alteradores del color. Como ejemplos, cita-  
remos los compuestos siguientes:

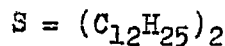
1) Dilauriltiodipropionato



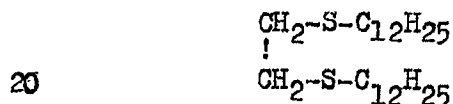
2) diesteariltiodipropionato



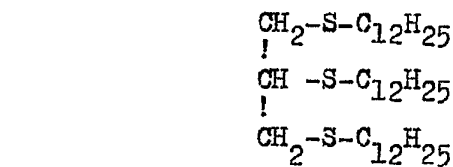
3) Dilaurilsulfuro



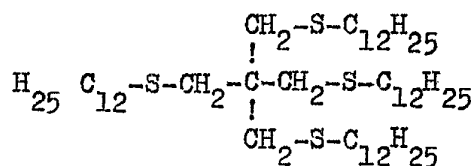
4) 1,2-ditioauriletano



5) 1,2,3-tritioaurilpropano



6) Tetratioaurilpentaeritrato

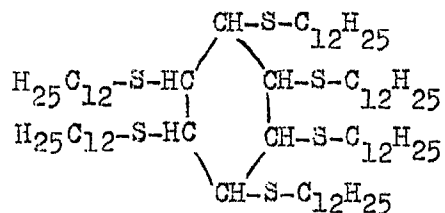


30

303579

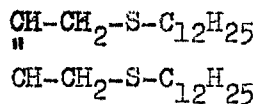


7) Hexatiolaurilciclohexano



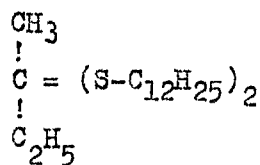
5

8) 1,4-ditiolauril-buteno-2



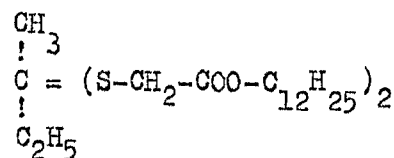
9) 2,2-ditiolaurilbutano

10



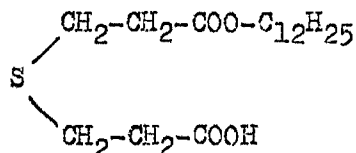
10) 2,2-di-(éster laurílico del ácido tioglicólico)-  
-butano

15

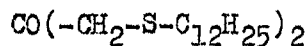


11) Éster monolaurílico del ácido tiodipropiónico

20

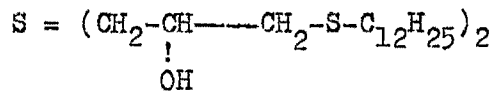


12) 1,3-ditiolaurilpropanona (2)



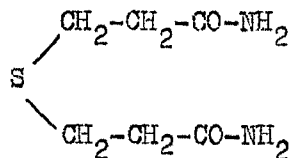
13) Bis(2,2'-dihidroxí-3,3'-ditiolauril)-n-propilsulfuro

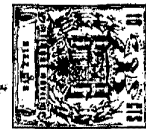
25



14) Diamida del ácido tiodipropiónico

30





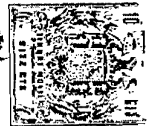
Estos tioéteres pueden ser empleados en combinación con los conocidos agentes protectores contra el envejecimiento, no alteradores del color, en una proporción de peso de 9:1 a 1:9, preferentemente de aproximadamente 1:1. La cantidad total de agente protector contra el envejecimiento puede ascender hasta 0,5- 5 % en peso, preferentemente a 1 - 2% en peso, con relación al total de la mezcla de caucho. Estos mono y politioéteres aumentan notablemente la actividad de los antioxidantes fenólicos, de modo que estos últimos pueden ser sustituidos parcialmente.

Como los tioéteres citados cambian menos de color por la acción de la luz, resulta que también los vulcanizados de caucho natural y sintético, estabilizados con ellos contra el envejecimiento, sufren un cambio sustancialmente menor, o ningún cambio de color, al ser expuestos a la luz. La estabilidad de envejecimiento frente al calor, al oxígeno y a la luz, mejora además mediante tales combinaciones, en parte considerablemente.

Ejemplo 1ª

Para los ensayos se preparó, por los métodos conocidos, una mezcla de caucho natural vulcanizable de la composición siguiente:

	Partes en peso
Crepé claro	100,0
Creta precipitada	37,5
Dióxido de titanio	10,0
Oxido de cinc, activo	6,0
Azufre	2,2



Partes en peso

	+ Vulkacit Thiuram	0,1
	++ Vulkacit DM	0,24
	+++ Vulkacit 1000	0,24
	Acido esteárico	0,25
5	Acido benzoico	0,25

++Vulkacit Thiuram = tetrametiltiuramdisulfuro

++ Vulkacit DM = dibenzotiacildisulfuro

+++ Vulkacit 1000 = ortotolilbiguanida

A partir de esta mezcla se prepararon muestras con  
10 las adiciones según a - g.

a) sin adición

b) 0,5% de 2,2'-metileno-bis-(6-terc.-butil-4-metil-  
fenol)

15 c) 1,0% de 2,2'-metileno-bis-(6-terc.-butil-4-metil-  
fenol)

d) 1,0% de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol

e) 1,0% de dilauriltiodipropianato

f) 0,5% de 2,2'-metileno-bis-(6-terc.-butil-4-metil-  
fenol)

20 0,5% de dilauriltiodipropianato

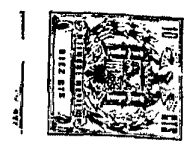
g) 0,5% de 2,2'-metileno-bis-(6-terc.-butil-4-metil-  
fenol)

0,5% de dilaurilsulfuro

Los agentes protectores contra el envejecimiento ci-  
25 tados en b) - g), fueron incorporados a 55°C en un lami-  
nador. De las pieles producidas, se fabricaron, vulcani-  
zando al mismo tiempo, placas de 2 mm de grueso y placas  
de 4 mm de grueso.

Condiciones de la vulcanización : 20 minutos, 150°C;  
30 3,9 atmósferas de sobrepresión.

303572



A partir de las placas se estamparon las probetas.

Ensayos de envejecimiento

1º. - Al cabo de un envejecimiento por oxígeno de 14 días de 70°C/ 21 atm. de sobrepresión (bomba Bierer Davis), se determinó la resistencia a la tracción en piezas de forma de T, de 2 mm. de grueso, de acuerdo con la tabla siguiente:

10 Prueba con agente protector contra el envejecimiento      Resistencia a la tracción en kg/cm2      (Valor medio de 3 pruebas)

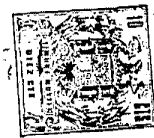
	<u>sin envejecer</u>	<u>envejecido</u>
a)	122	15
b)	128	48
15 c)	132	73
d)	122	32
e)	125	28
f)	132	72
20 g)	132	68

2º.- Después de un envejecimiento al calor de barras de 4 mm en una estufa eléctrica a 110°C y una carga de peso de 1 kg durante 24 horas, se comprobó el alargamiento permanente siguiente:

25

30

303579



Prueba con agente protector      % de alargamiento permanente  
contra el envejecimiento

	a)	30 %
	b)	24 %
5	c)	18 %
	d)	27 %
	e)	36 %
	f)	18 %
	g)	21 %

10            3º.- El envejecimiento a la luz se llevó a cabo bajo una lámpara xeno-test, durante 20 días. Para medir el efecto de la luz, se fijaron 9 graduaciones (0 = ningún amarilleado, hasta 8 = amarilleado máximo). El resultado puede verse en la tabla siguiente:

15

<u>Prueba</u>	<u>20 días de xeno-test</u>	
a)	2	
b)	4	
c)	6	
20	d)	4
	e)	2
	f)	2
	g)	3

25            Comparando los ensayos de envejecimiento 1, 2 y 3, se comprueba que los agentes protectores contra el envejecimiento empleados en las pruebas f y g (combinación de alcohilfenoles sustituidos con los tioéteres), originan a la vez que una menor alternación de color, la misma o, parcialmente, mejor protección contra el envejecimiento frente al

30



oxígeno y al calor, a pesar de que los tioéteres por sí solos (prueba e) no provocan ninguna protección contra el envejecimiento.

5 Ejemplo 2º

Para los ensayos se preparó, por los métodos conocidos, una mezcla de caucho sintético vulcanizable (copolimerizado a base de estírol y butadieno) de la composición  
10 siguiente:

	Caucho a base de estírol y butadieno (no estabilizado)	100 partes en peso
	dióxido de titanio Anatas	30 partes en peso
	Oxido de cinc	5,0 partes en peso
15	+ Vulkasil C	30,0 partes en peso
	Creta precipitada	5,0 partes en peso
	++ Naftolen ND	5,0 partes en peso
	Azufre	1,2 partes en peso
	Acido esteárico	1,0 partes en peso
20	+++ Vulkasil CZ	1,0 partes en peso
	Vulkacit Thiuram	0,5 partes en peso

+ Vulkasil C = ácido silícico precipitado con contenido de silicato cálcico

++ Naftolen ND = plastificante nafténico de aceite mineral  
25 +++ Vulkasil CZ = N-ciclohexil-2-benzotiacilsulfenamida

A partir de esta mezcla se prepararon pruebas con las adiciones según a - m.

- a) sin adición
- b) 0,5 % de 2,2'-metilen-bis-(6-terc.-butil-4-metilfenol)
- 30



- c) 1,0 % de 2,2'-metileno-bis-(6-terc.-butil-4-metil-fenol)
- d) 1,0 % de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol
- e) 1,0 % de 4,4'-tio-bis-(6-terc.-butil-3-metilfenol)
- 5 f) 1,0 % de dilauriltiodipropionato
- g) 0,5 % de 2,2'-metileno-bis-(6-terc.-butil-4-metil-fenol)
  - 0,5 % de dilauriltiodipropionato
- 10 h) 0,5 % de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol
  - 0,5 % de dilauriltiodipropionato
- i) 0,5 % de 4,4'-tio-bis-(6-terc.-butil-3-metilfenol)
  - 0,5 % de dilaurilditiodipropionato
- k) 0,5 % de 2,2'-metileno-bis-(6-terc.-butil-4-metil-fenol)
  - 0,5 % de 1,2-dilaurilditioetileno
- 15 l) 0,5 % de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol
  - 0,5 % de 1,2-dilaurilditioetileno
- m) 0,5 % de 4,4'-tio-bis-(6-terc.-butil-3-metilfenol)
  - 0,5 % de dilaurilditioetileno

20 Los agentes protectores contra el envejecimiento citados en b - m. fueron incorporados a 40°C en un laminador. De las hojas laminadas se fabricaron, vulcanizando al mismo tiempo, placas de 2 mm de grueso, y placas de 4 mm de grueso.

25 Condiciones de la vulcanización: 45 minutos, 150°C;  
3,9 atmósferas de sobrepresión.

A partir de las placas, se estamparon las probetas.

#### Ensayos de envejecimiento

30 1º. El envejecimiento al calor de anillos de 4 mm de

579



grueso (anillo normal) RI según la norma alemana DIN 53 504), se realizó en una estufa eléctrica a 135°C durante 24 y 96 horas. Los resultados pueden verse en la tabla siguiente:

5 Prueba Resistencia a la tracción(kg/cm<sup>2</sup>) y alargamiento (%)

Valor medio entre 3 probetas en cada caso

	sin envejecer	24 horas/135°C	96 horas/135°C
a)	162 kg/cm <sup>2</sup> 680%	166 kg/cm <sup>2</sup> 640%	66 kg/cm <sup>2</sup> 72%
b)	170 kg/cm <sup>2</sup> 710%	155 kg/cm <sup>2</sup> 570%	69 kg/cm <sup>2</sup> 90%
10 c)	171 kg/cm <sup>2</sup> 740%	187 kg/cm <sup>2</sup> 705%	106 kg/cm <sup>2</sup> 183%
d)	168 kg/cm <sup>2</sup> 735%	185 kg/cm <sup>2</sup> 705%	67 kg/cm <sup>2</sup> 82%
e)	197 kg/cm <sup>2</sup> 770%	182 kg/cm <sup>2</sup> 728%	122 kg/cm <sup>2</sup> 243%
f)	190 kg/cm <sup>2</sup> 750%	182 kg/cm <sup>2</sup> 715%	78 kg/cm <sup>2</sup> 115%
g)	181 kg/cm <sup>2</sup> 760%	163 kg/cm <sup>2</sup> 680%	96 kg/cm <sup>2</sup> 188%
15 h)	190 kg/cm <sup>2</sup> 730%	185 kg/cm <sup>2</sup> 695%	77 kg/cm <sup>2</sup> 98%
i)	180 kg/cm <sup>2</sup> 780%	181 kg/cm <sup>2</sup> 730%	140 kg/cm <sup>2</sup> 315%
k)	195 kg/cm <sup>2</sup> 760%	202 kg/cm <sup>2</sup> 745%	104 kg/cm <sup>2</sup> 218%
l)	181 kg/cm <sup>2</sup> 765%	177 kg/cm <sup>2</sup> 730%	70 kg/cm <sup>2</sup> 97%
m)	182 kg/cm <sup>2</sup> 775%	193 kg/cm <sup>2</sup> 750%	133 kg/cm <sup>2</sup> 330%

20 2º. El envejecimiento a la luz se realiza bajo la lámpara xeno-test durante 48 y 96 horas. Para la medición de los efectos de la luz, se fijaron 9 graduaciones (0 = ningún amarilleado, hasta 8 = amarilleado máximo). El resultado puede verse en la tabla siguiente:

25

30

579



	<u>Prueba</u>	<u>48 horas</u>	<u>96 horas</u>
	a)	2	4
	b)	3	4
	c)	4	6
5	d)	3	4
	e)	4	5
	f)	2	2
	g)	2	3
	h)	2	2
10	i)	2	3
	k)	2	2
	l)	2	2
	m)	2	2

También en este ejemplo se observa claramente la acción sinérgica de los tioéteres respecto a la protección contra el envejecimiento, produciéndose al mismo tiempo una alteración sustancialmente menor del color.

Las combinaciones de agentes protectores contra el envejecimiento de acuerdo con el invento, pueden ser incorporadas también a un latex mediante dispersión. Una buena protección contra el envejecimiento queda asegurada también sumergiendo artículos de caucho terminados en soluciones de los agentes protectores contra el envejecimiento a utilizar según el invento, de modo que los agentes protectores contra el envejecimiento penetran entonces en la superficie de los artículos de caucho.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana con fecha 31 de agosto de 1.963 y bajo el número D 42.383 IVd/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad

3 13579



Industrial.

- N O T A -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1º. - Un procedimiento para la protección contra el envejecimiento, sin cambio de color, de productos vulcanizados de caucho natural o sintético, caracterizado porque a la mezcla de caucho o al latex, en combinación con alcoholifenoles sustituidos varias veces, conocidos ya como agentes protectores contra el envejecimiento, se les incorporan, mezclándose con ellos, tioéteres de la fórmula general  $R - S - R'$ , donde R y R' son radicales alifáticos o cicloalifáticos, de cadena recta o ramificada, saturados o sin saturar, en los que también pueden estar contenidos grupos funcionales, tales como, por ejemplo, grupos éster, éter, tioéter, carboxilo, carbonilo, alcohol y amida.

15

20

2º. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse poliéteres que contienen 2 - 6 átomos de azufre en la molécula.

25

3º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la relación ponderal de tioéter a alcoholifenol, es de entre 9:1 y 1:9, preferiblemente de aproximadamente 1:1.

30

303579

4º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la cantidad total de la combinación de agentes protectores contra el envejecimiento asciende a 0.5 - 5 % en peso, preferiblemente a 1 - 2 % en peso, con relación a la mezcla total de caucho.

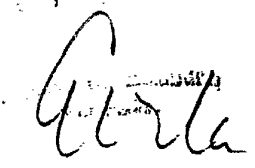
5º. - Un procedimiento para la protección contra el envejecimiento, sin cambio de color, de productos vulcanizados de caucho natural o sintético.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 22 de 1963

P.A.



15

303579

MIG/311.01