



- 4 FEB. 1966

## 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 23 de Diciembre de 1.965, con el n<sup>o</sup>. 321.087

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEGANSTALT  
 VORMALS ROESSLER, entidad alemana, establecida en  
 Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República Federal  
 Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA VULCANIZAR CAUCHO O POLIMEROS CAU-  
 CHOIDES"

El invento concierne a un procedimiento para vul-  
 canizar caucho natural o sintético o elastómeros cauchoi-  
 des, que contienen todavía enlaces dobles, con materiales  
 de carga tales como negro de humo, ácido silícico y sili-  
 catos.

Para la vulcanización de caucho en mezcla con  
 materiales de carga de refuerzo se utilizan, para lograr



30-37

las propiedades óptimas del producto vulcanizado, sistemas de vulcanización que están constituidos en general por una multiplicidad de componentes. Junto con el elástomero y el material de carga más o menos activo, éstos contienen uno o varios aceleradores de vulcanización, tales como disulfuro de 2,2'-dibenzotiazilo, 2-mercaptobenzotiazol, difenilguanidina, etc., azufre, óxido de zinc, ácido esteárico, agentes de protección contra el envejecimiento y eventualmente plastificantes. Los sistemas complicadamente constituidos citados se han acreditado ante todo para la vulcanización de mezclas de caucho cargadas con negro de humo. Sin embargo, fallan más o menos ampliamente cuando se utilizan, como sustancias de refuerzo, los materiales de carga denominados claros tales como ácidos silícicos especialmente activos, y se buscan vulcanizados que han de ser sometidos a esfuerzos, no predominantemente estáticos, sino sobre todo a esfuerzos dinámicos. Para ésto, partiendo de la consideración de que los materiales de carga blancos activos adsorben más o menos fuertemente los aceleradores utilizados y con ello los sustraen de su finalidad propiamente dicha para el proceso de vulcanización, se utiliza el acelerador en una dosificación elevada en un 50 a 500% con relación a las mezclas cargadas con negro de humo. Aparte de que este consumo elevado de acelerador significa una desventaja económica con las sustancias en parte caras, las propiedades de tales vulcanizados no cumplen tampoco las exigencias que se establecen hoy día por ejemplo en los valores de abrasión o en los módulos de los vulcanizados cargados con negro de humo.

Extensas investigaciones de la vulcanización no

304087



5 acelerada y acelerada de mezclas no cargadas y cargadas  
con negro de humo, han comprobado la necesidad de la adición  
de óxido de zinc y de ácido esteárico para la elevación  
del rendimiento en puentes de reticulación y de la  
10 velocidad de vulcanización, pero han mostrado también que  
el proceso de vulcanización de mezclas cargadas con materiales  
de carga de refuerzo claros, en ausencia de óxido de zinc  
y ácido esteárico no discurre esencialmente de forma  
diferente que en presencia de dichos aditivos. La  
15 ausencia del azufre del sulfuro de zinc característico para  
una reacción de vulcanización no perturbada, que se puede  
verificar en todos los casos, en que el ácido esteárico  
y el óxido de zinc participan en la reacción de reticulación  
que constituye la base de la vulcanización, permite  
20 la conclusión de que con la utilización de dióxido de silicio  
finamente dividido o de materiales de carga equivalentes,  
no tiene lugar una reacción parcial, esencial para la  
vulcanización convencional de mezclas no cargadas o  
cargadas con negro de humo, entre el óxido de zinc y/o  
25 el estearato y el grupo activo del acelerador, por ejemplo  
un radical benzotiazilo. Esto tiene entre otras cosas como  
consecuencia el que en presencia de materiales de carga  
claros de refuerzo tiene lugar la reticulación predominantemente  
por la formación de enlaces de puente de disulfuro o del tipo  
de tioeter.

Ya que en la perturbación de la reacción de vulcanización  
por el dióxido de silicio finamente dividido desempeña  
evidentemente un papel el comportamiento superficial del  
material de carga, es decir especialmente el número de  
30 grupos reaccionables de hidroxilo y/o de xilanol,

39137



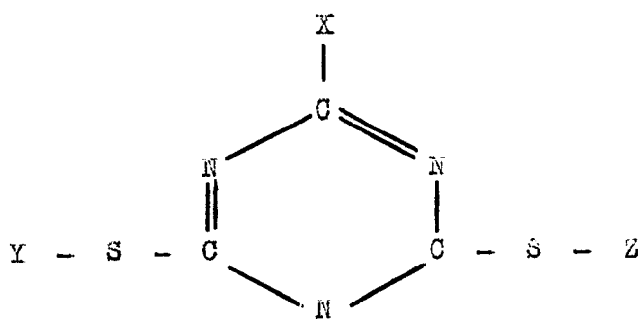
se ha intentado, por modificación de la superficie de material de carga, procurar condiciones de vulcanización que se corresponden, en el desarrollo de la reacción de vulcanización y en las propiedades del vulcanizado, con la vulcanización convencional de mezclas cargadas con negro de humo. Se ha mostrado sin embargo que las mejoras logradas por la modificación no condujeron de ninguna manera a vulcanizados claros con las propiedades de los vulcanizados con negro de humo, especialmente en lo que se refiere a las propiedades frente a cargas dinámicas. A partir del consumo de agente de vulcanización elevado en muchos casos también con el ácido silícico modificado, se puede concluir que la modificación de la superficie no excluye con seguridad las perturbaciones en la vulcanización. Cuando sin embargo por medio de una modificación del material de carga se puede normalizar el comportamiento de la vulcanización, esto tiene también como consecuencia el que las propiedades de refuerzo primitivas del material de carga pueden ser perjudicadas muy esencialmente.

De manera sorprendente, es posible ahora forzar una reacción de vulcanización que supera las dificultades antes citadas en la vulcanización con aceleradores convencionales, especialmente en presencia de materiales de carga de refuerzo claros, incluso sin modificación de la superficie del material de carga, cuando en lugar de los aceleradores usuales, se emplean derivados de la 1,3,5-triazina.

Se reivindica un procedimiento para vulcanizar caucho o elastómeros cauchóides que contienen todavía dobles enlaces, en mezcla con materiales de carga que actúan

como refuerzo, en el que se utilizan como sistema de vulcanización, junto con azufre, compuestos de la 1,3,5-triazina de la siguiente fórmula general:

5



10

En este caso X significan: hidrógeno, grupos alcoholo, alqueno, arilo o aralcoholo, que pueden estar unidos al anillo directamente o por medio de heteroátomos o grupos de heteroátomos, y pueden estar sustituidos; Y y/o Z, que en un compuesto pueden ser iguales o distintos significan: a) hidrógeno, b) -S-R, siendo R: grupos alcoholo, alqueno, arilo, aralcoholo o sistemas de anillos heterocíclicos;

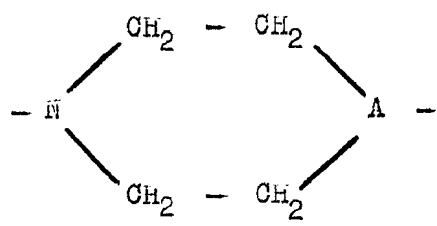
15

c)  $-\text{N} \begin{cases} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{cases}$ , siendo R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub>, que pueden ser en un compuesto iguales o distintos: hidrógeno, grupos alcoholo, alqueno, arilo, o aralcoholo;

d) las agrupaciones

20

25



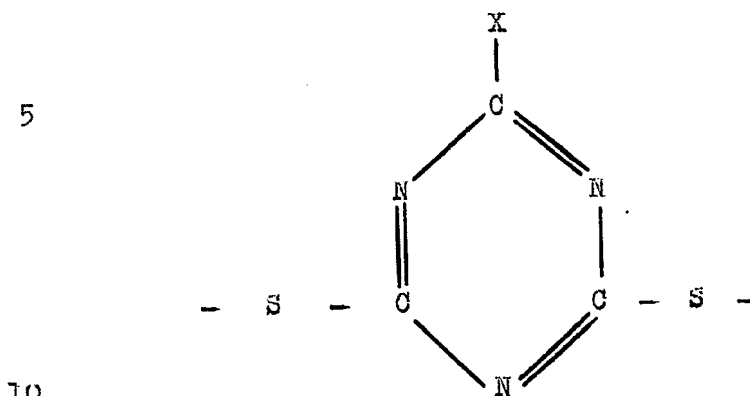
en las que A significa:  $\text{>CH}_2$ ,  $\text{>O}$ ;  $\text{>S}$ ; y  $\text{>NH}$ , en la que H puede estar sustituido.

30

321087



En los compuestos a utilizar según el invento,  
la agrupación



puede aparecer una o varias veces.

Con este nuevo sistema de vulcanización se pueden vulcanizar cauchos sintéticos y también cauchos naturales, así como elastómeros cauchóides que contienen dobles enlaces, con materiales de carga que actúan como refuerzo.

Las propiedades de los vulcanizados preparados con este sistema de vulcanización se pueden comparar por todos los conceptos con las que resultan con la utilización de un sistema convencional de vulcanización, o los superan. Especialmente sin embargo el nuevo sistema de vulcanización permite -dependiendo de la naturaleza correspondiente de la superficie del material de carga-, por elección apropiada del sustituyente X, una coincidencia óptima de los sistemas de refuerzo y de vulcanización entre sí, lo cual se exterioriza por ejemplo en altas resistencias al desgarramiento, altos módulos o elasticidades. Una ventaja especial en la utilización de los derivados de triazina reivindicados en el invento consiste en que, en presencia de materiales de carga de refuerzo cla-



ros, sobre todo ácidos silícicos activos, se vencen las dificultades que aparecen en la vulcanización con aceleradores de vulcanización convencionales y se alcanzan muy buenas propiedades de vulcanización -incluso con una carga dinámica-. El progreso en el empleo del sistema de vulcanización según el invento consiste sobre todo en la disminución del número de etapas de reacción hasta la reticulación, en resultar puentes de reticulación polisulfúrosos o equivalentes a éstos en su comportamiento, incluso en presencia de dióxido de silicio o silicatos finamente divididos, y en un amplio apoyo en la estructura de reticulación que se establece con un transcurso de vulcanización no perturbado, con cuya estructura de reticulación se consiguen entre otras cosas también reacciones de modificación deseadas del polímero.

Entre la serie de compuestos bifuncionales que son apropiados para el sistema de vulcanización según el invento, hay que indicar por ejemplo:

Compuestos	Nº.	Aspecto	Punto de fusión
tri-mercaptotriazina	(V-6)	crisales amarillos	por encima de 300°C
2-dietanolamino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-19)	crisales amarillo claro	182-184°C (descomposición)
2-etanolamino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-20)	crisales amarillo claro	225°C (descomposición)
2-dietilamino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-25)	crisales blancos	240°C (descomposición)
2-beta-cian-etilamino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-30)	crisales amarillo claro	230°C (descomposición)
2-diisobutilamino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-31)	crisales amarillo claro	220°C (descomposición)
2-alilamino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-32)	crisales amarillo claro	230°C (descomposición)
2-anilino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-41)	crisales blancos	248°C
2-butoxi-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-42)	crisales amarillo claro	248°C (descomposición)
2-fenil-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-43)	crisales amarillos	225°C (descomposición)



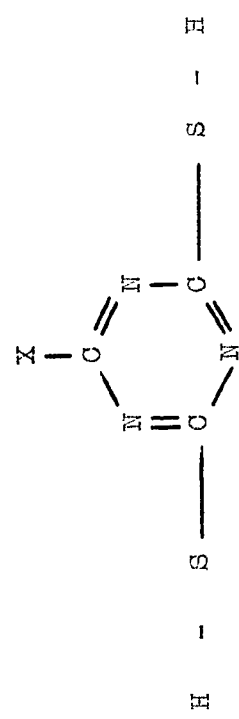
321087



(Continuación)

Compuestos	Nº.	Aspecto	Punto de fusión
2-glicino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-44)	crisales amarillos	175ºG (descomposición)
2-dician-etil-amino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-45)	crisales blancos	184-186ºG (descomposición)
2-dialilamino-4,6-bis-mercaptotriazina	(V-46)	crisales amarillo claro	214ºG (descomposición)

Otros compuestos de esta clase se desprenden de la siguiente tabla:



X	Aspecto	Punto de fusión
$\begin{array}{c} \text{-NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{I} \\   \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{-N} \end{array}$	Cristales amarillos	240-245°C (descomposición)
$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{-N} \end{array}$	Cristales amarillo claro	185°C (descomposición)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N} \end{array}$	Cristales blancos	258°C (descomposición)
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{-N} \end{array}$	Cristales amarillo claro	235°C (descomposición)
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{-N} \end{array}$	Cristales amarillos	220°C (descomposición)
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{-NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Cristales blancos	265-270°C (descomposición)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{-N} \quad \quad \text{-N} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	Cristales amarillo claro	sobre 300°C

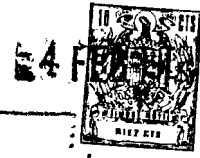
32.08



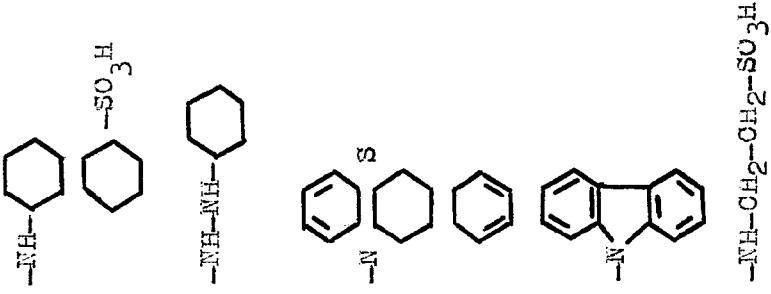
(Continuación)

X	Aspecto	Punto de fusión
-OH	Cristales amarillo claro	sobre 300°C
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cristales amarillo claro	150°C
-SCH <sub>3</sub>	Cristales amarillos	aprox. 260°C (descomposición)
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH-OH} \quad \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2\text{-CH}_2  \end{array}  $	Cristales amarillo claro	235-240°C (descomposición)
-NH-SO <sub>2</sub> -	Cristales amarillo claro	245°C (descomposición)
-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Cristales amarillo claro	240°C (descomposición)
-NH-	Cristales blancos	sobre 270°C (descomposición)
$  \begin{array}{c}  \text{SO}_3\text{H} \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{COOH}  \end{array}  $	Cristales blancos	235°C (descomposición)

32108



(Continuación)

	Aspecto	Punto de fusión
X 	Cristales amarillo claro  Cristales amarillo claro  Cristales amarillo claro  Cristales amarillo claro  Cristales amarillo claro	263-5°C (descomposición)  255°C (descomposición)  245°C (descomposición)  255°C (descomposición)  268-270°C

364 187



Ejemplos de las posibilidades de variación de los compuestos a utilizar según el invento con relación a los sustituyentes Y y Z están reunidos seguidamente:

Nº.	Sustitución de la triazina			Aspecto, punto de fusión etc.	Análisis	
	X	Y	Z		Calc. N (%) Enc. N (%)	S (%) S (%)
V 4	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	crisales amarillos (p. de f. 101º)	-	-
V 7	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	crisales incoloros (p. de f. 98-99º)	-	-
V 14	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	crisales amarillo débil (p. de f. 119-120º)	-	-
V 15	-N(OH) <sub>3</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	crisales incoloros (p. de f. 100-102º)	-	-
V 16	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-S.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-S.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	aceite incoloro	14,3 14,5	32,7 32,9
V 17	-CC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	crisales incoloros (p. de f. 60-61º)	-	-
V 24	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH.C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	.NH.C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	crisales amarillos (p. de f. 57-72º)	20,4 20,2	15,6 15,5
V 26	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	crisales blancos (p. de f. 109-110º)	-	-

32187

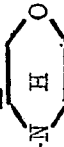

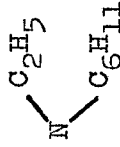
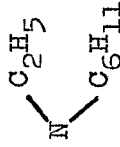
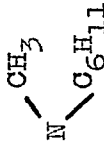
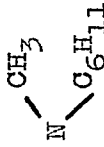
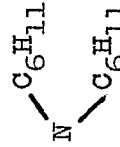
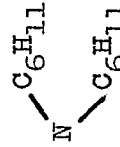
74



321087



(Continuación)

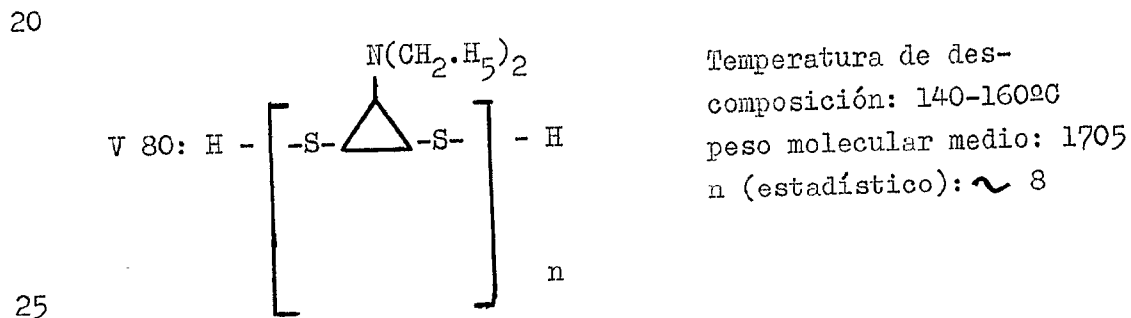
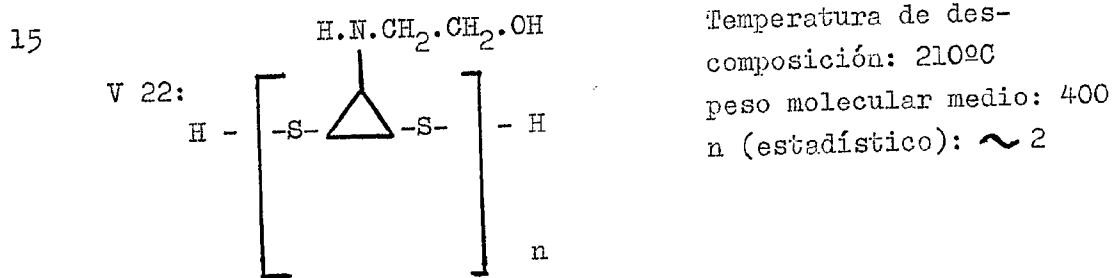
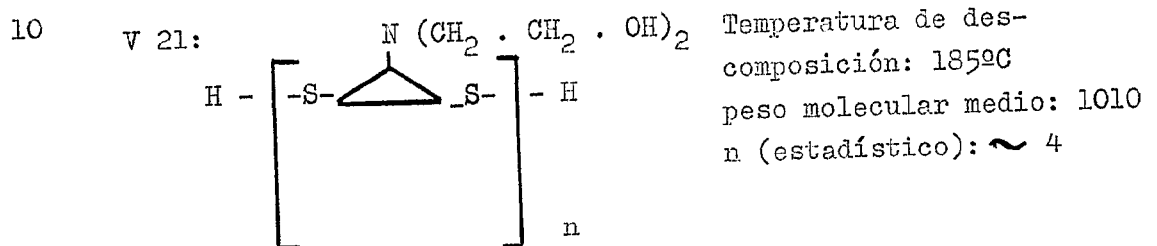
Nº	Sustitución de la triazina			Aspecto, punto de fusión etc.	Análisis	
	x	y	z		Calc. Enc.	N (%) y (%)
V 52	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[2-S-benzotiazolil]	[2-S-benzotiazolil]	pasta parda	12,7 12,5	34,9 34,6
V 53	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	[2-S-benzotiazolil]	[2-S-benzotiazolil]	polvo pardo	15,4 15,9	35,3 35,1
V 74	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-S-N 	-S-N 	aceite pardo	18,7 18,3	28,5 28,3
V 86	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	aceite rojo pardo	12,1 11,9	27,8 27,4
V 87	N  	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	aceite pardo	10,9 10,5	24,9 24,8
V 88	N  	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	pasta rojo parda	11,2 11,0	25,6 25,5
V 89	N  	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	aceite pardo	9,9 9,7	22,6 22,6



Tal como se ha indicado anteriormente, los compuestos de triazina pueden contener la agrupación



también varias veces. Como ejemplo de esto se indicarán los siguientes compuestos:



Para la ejecución del procedimiento según el invento se utiliza el compuesto de mercaptotriazina bifuncional en cantidades entre 0,3 y 6,0, preferiblemente entre 0,5 y 4,0 partes en peso por cada 100 partes de cau-

30

321087 E4 FEB



cho. En general se logran buenos resultados con proporciones en cantidades que corresponden aproximadamente a la de los aceleradores de vulcanización conocidos en sistemas de vulcanización convencionales.

5                    Similarmente se desarrolla también la fijación de la proporción de azufre en el procedimiento según el invento, pudiendo contener el sistema de vulcanización hasta 6 partes en peso de azufre por cada 100 partes en peso de caucho. Sin embargo en general se trabajará con  
10                    0,5 a 3 partes en peso de azufre.

                  Tal como se desprende de los ejemplos, se puede escoger a voluntad la proporción entre ambos componentes del sistema de vulcanización, es decir entre el compuesto de triazina y el azufre. Sin embargo se combina preferiblemente altas proporciones del compuesto de triazina  
15                    con limitadas adiciones de azufre o a la inversa. En este caso se ha mostrado que, especialmente con mayores proporciones de azufre, se pueden añadir a la mezcla auxiliares de vulcanización tales como óxido de zinc y ácido esteárico  
20                    sin perturbar de manera significativa el proceso de vulcanización. También se pueden utilizar en combinación con el nuevo sistema de vulcanización adicionalmente aceleradores usuales.

                  Con diversos de los compuestos indicados en las  
25                    tablas se prepararon como ejemplos para el procedimiento del invento vulcanizados de caucho y material de carga y se compararon con vulcanizados con aceleradores convencionales. Los resultados de los ensayos de la técnica de la goma están reunidos en las tablas 1 a 10 anejas. En to  
30                    dos los casos se utilizaron mezclas que por cada 100 par-



tes en peso (PP) de elastómero contenían 50 partes en peso de material de carga. La dosificación del derivado de triazina, cuya designación (por ejemplo V 19) aparece en o se desprende de las tablas anteriormente situadas, y  
 5 la del azufre igual que la temperatura de vulcanización y la especie de caucho utilizada están indicadas en las diversas tablas. Siempre que en las tablas se indiquen como mezclas de comparación las de composición convencional, significan:

- 10 Vulkazit <sup>®</sup> CZ = N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida
- Vulkazit <sup>®</sup> DM = Disulfuro de 2,2'-dibenzotiazilo
- Vulkazit <sup>®</sup> D = Difenilguanidina

como aceleradores convencionales. El término <sup>®</sup> en la designación de la mezcla significa que se utilizó un negro de humo HAF (de horno de alta abrasión), refiriéndose por el contrario la designación "SiO<sub>2</sub>" a un ácido silícico altamente activo contenido por vía de precipitación con  
 15 aproximadamente 240 m<sup>2</sup>/g de superficie específica y un tamaño promedio de partículas primarias por debajo de 100 micras. Los "ensayos de control" con aceleradores convencionales están designados siempre en las tablas con "0".

Ejemplo I (Tabla I):

25 En este ejemplo se vulcanizó a 160°C una mezcla de un caucho de estireno-butadieno con aproximadamente 24% de estireno (designación en la tabla "BH 150") con un negro de humo HAF, utilizando 2-dietilamino-4,6-bis-mercaptotriazina (V 25) y azufre. Para cada contenido en  
 30 V 25 se efectuaron en cada caso tres series de ensayos

321087

EAF



con diversas proporciones de azufre, entre 1,28 y 3,84  
PP.

5 En los resultados hay que conceder especial  
atención al aumento de los valores del módulo frente a la  
mezcla O.

Ejemplo II (Tabla II):

10 El Ejemplo II se refiere a un caucho de buta-  
dieno-estireno extendido con aceite (designación en la  
tabla "BH 302"). Como aditivo se utiliza nuevamente el  
compuesto V 25 en combinación con azufre.

Ejemplo III (Tabla III):

15 Las series de mediciones correspondientes a es-  
te Ejemplo se ejecutan de la misma manera que en los  
Ejemplos I y II. Como elastómero se escogió en este caso  
poli(1,4-cis-butadieno).

Ejemplo IV (Tabla IV):

20 Frente a los precedentes ejemplos se utilizó  
para esta serie como componente del sistema de agentes de  
vulcanización la 2-dietanolamino-4,6-bis-mercapto-triazina  
(V 19). También en este caso de muestra que por uti-  
lización del nuevo sistema de vulcanización se pueden  
25 elevar esencialmente de forma especial los valores del mó-  
dulo, con valores comparables de la resistencia a la rotu-  
ra.

Ejemplo V (Tabla V):

30 En este ejemplo y en los siguientes, como compo



nente de las mezclas se utilizó en lugar de negro de humo un material de carga de  $\text{SiO}_2$  altamente activo. El ejemplo se refiere a un sistema de vulcanización con V 19 en el que, similarmente al Ejemplo I, para cada proporción cuantitativa de V 19 se ensayaron 3 diversas adiciones de azufre. En comparación con los valores de la mezcla de control, que fue vulcanizada con difenilguanidina, disulfuro de 2,2'-dibenzotiazilo, azufre, óxido de zinc y ácido esteárico, se pueden comprobar de nuevo considerables elevaciones en los valores de la resistencia a la rotura y en los módulos.

Ejemplo VI (Tabla VI):

A diferencia del precedente Ejemplo, se utilizó un caucho de estireno-butadieno extendido con aceite (designación en la Tabla "BH 302") como elastómero, y se vulcanizó con ayuda de V 19.

Ejemplo VII (Tabla VII):

Las series de mediciones de este Ejemplo se efectuaron utilizando caucho de poli (1,4-cis-butadieno) con V 19.

Ejemplo VIII (Tabla VIII):

En un caucho de estireno-butadieno (designación en la Tabla "BH 150") se ejecutó la vulcanización con ayuda del compuesto V 25. Ya con bajos contenidos en azufre y V 25 (1,28 PP ó 0,5 PP) resulta que los valores del módulo son apreciablemente mayores que los de la mezcla de control, mientras que los valores de resistencia a

32.087



la rotura no se diferencian apenas.

Ejemplo IX (Tabla IX):

5 En este caso se utilizó como elastómero un cau-  
cho de butadieno-estireno extendido con aceite (designa-  
ción en la Tabla "BH 302"), que fue vulcanizado con el  
compuesto V 25 en presencia de azufre. La elevación de  
los valores mecánicos no se limita solamente a los módu-  
los y a la resistencia a la rotura; también la dureza  
10 Shore muestra un ligero aumento.

Ejemplo X (Tabla X):

En este ejemplo se ensayaron los compuestos  
V 6, V 20, V 30, V 31, V 32, V 41, V 42, V 43, V 44,  
15 V 45 y V 46 indicados en la primera Tabla con caucho de  
estireno-butadieno (designación en la Tabla "BH 150") y  
con  $\text{SiO}_2$  como material de carga. Se utilizaron dosifica-  
ciones variables en el compuesto de triazina y en azufre.  
Se muestra en efecto que los valores mecánicos están some-  
20 tidos a oscilaciones, dependiendo de la clase del compues-  
to utilizado, pero que en todos los casos los valores del  
módulo están por encima de los de la mezcla de control;  
también las durezas Shore se desplazan en un margen técni-  
camente interesante.

25

Ejemplo XI (Figura 1):

Para las mezclas de caucho de estireno-butadie-  
no con material de carga de  $\text{SiO}_2$ , 1,28 PP de azufre y  
cantidades crecientes de 2-dietanolamino-4,6-bis-mercap-  
30 totriazina (V 19) se determinó la abrasión.



A partir de las mezclas se vulcanizaron discos redondos de ensayo con dimensiones de 120 x 20 mm. Estos discos de ensayo fueron ensayados con un aparato de abrasión del tipo Dunlop-Lambourne Abrador con una velocidad superficial de aproximadamente 80 km/h. La abrasión se determinó por pesada de la muestra después de 180.000 revoluciones.

Los valores de abrasión encontrados fueron referidos a la abrasión medida de igual manera de mezclas con negro de humo vulcanizadas convencionales, estableciéndose su valor de abrasión como 100%. Los resultados de estas series de ensayos se representan en la figura 1. En las abscisas se representan las partes en peso del compuesto V 19 utilizadas en las mezclas, y en las ordenadas los valores de abrasión %, referidos a la abrasión del vulcanizado con negro de humo preparado de forma convencional, como 100%. Para mejor comparación se dibujan además en el cuadro de curvas el valor de abrasión de un vulcanizado con negro de humo que contiene 10 PP de un plastificante a base de aceite mineral (designación en la Tabla "Naftolen ZD"), que en comparación con el vulcanizado con negro de humo no plastificado es aproximadamente un 100% superior, y finalmente se representó el valor de una mezcla vulcanizada según la técnica convencional de caucho de butadieno-estireno con material de carga de  $\text{SiO}_2$  finamente dividido. Este valor está, referido a la abrasión del vulcanizado con negro de humo, entre 470 y 500%.

La curva muestra que los valores de abrasión de terminados para todas las proporciones de V 19 están muy

321087



5 por debajo del valor de las mezclas cargadas con  $\text{SiO}_2$  y vulcanizadas de forma convencional, y con aproximadamente 2PP de V 19 por 100 PP de caucho incluso alcanzan y superan la resistencia a la abrasión del vulcanizado cargado convencionalmente con negro de humo activo.

La actividad del nuevo sistema de agentes de vulcanización puede ser demostrada también con ayuda de las mediciones en el elastómetro oscilante, que se basan en el siguiente principio:

10 En una cámara cilíndrica ( $\varnothing$  50 mm, altura 10 mm) cerrada por todos los lados, que está mantenida a temperatura constante y que está cargada con la mezcla a ensayar, se encuentra un rotor en forma de doble cono, que durante el ensayo es hecho girar  $\text{mm} \pm 1,5^\circ$  (3 veces  
15 por minuto). El momento de giro necesario para el giro del rotor es registrado. Se representa esquemáticamente en la figura 2 la variación del momento de giro  $D$  con el período de vulcanización  $t$ .

20 La diferencia del momento de giro  $D_\infty - D_{\eta_0}$  depende del número de puntos de reticulación introducidos, de manera que con componentes de la mezcla por lo demás iguales constituye una representación de la actividad de un sistema de agentes de vulcanización.

25 Los resultados de estos ensayos se reproducen en la Tabla XI para comparación. La Tabla contiene el correspondiente número de la sustancia utilizada en la mezcla de vulcanización así como los valores de la magnitud de  $D_\infty - D_{\eta_0} \cdot 10^3$  [mkp] para mezclas de caucho de butadieno y estireno con 50 partes de material de carga por  
30 cada 100 partes de elastómero y en cada caso 5 milimoles

391087

64 FEB



del compuesto a utilizar según el invento así como 7,5 mi  
limoles de azufre. Los ensayos se efectuaron a la tempera  
tura de vulcanización de 160°C. Como material de carga se  
utilizaron por una parte negro de humo HAF y por otra par  
5 te un ácido silícico activo con una superficie específica  
de 120 m<sup>2</sup>/g determinada según el método BET. Una parte de  
la mezcla con negro de humo fue elaborada, diferenciándo-  
se de la receta anteriormente citada, con una adición de  
óxido de zinc y ácido esteárico. Al comienzo de la Tabla  
10 están indicados los valores del elastómetro de oscilación  
para las citadas mezclas con los aceleradores convenciona  
les DN, CZ, M (mercaptobenzotiazol).



32 07 11

Temp. de vulc. 160°

(Ejemplo I)

Tabla I

Clave:

Serie del ensayo mezcla na-designación	1,25 OZ	1,75 S	2,0 S	3,0 S	ZnC	Tiempo de caldeo min.	resisten- cia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo % kg/cm <sup>2</sup>	Alarga- miento a la rotura, %	elasti- cidad %	dureza Shore	Resi- lien- cia o resis- tencia con en- talladu- ra, kg/cm <sup>2</sup>	abre- sión	Módulo 300% 500%
0. Negro de humo	1,25 OZ	1,75 S	2,0 S	3,0 S	ZnC	60	246	25 75	410	30	68			155
# ácido esteárico														
1. negro de humo	0,54 V25	3,84 S				20	218	38 106	340	32	67			197
2. negro de humo	0,54 V25	2,56 S				40	170	39 107	290	34	67			
3. negro de humo	0,54 V25	1,28 S				80	242	30 77	420	34	65			145
4. negro de humo	1,08 V25	3,84 S				40	226	66 189	230	32	74			
5. negro de humo	1,08 V25	2,56 S				20	215	39 110	300	34	69			215
6. negro de humo	1,08 V25	1,28 S				60	271	34 95	405	36	68			193
7. negro de humo	2,16 V25	3,84 S				20	250	70 198	240	35	73			
8. negro de humo	2,16 V25	2,56 S				20	238	71 147	283	35	73			

32 07

32187

Clave:

Tabla I

(E)

Serie del ensayo mezcla nº-designación				Tiempo de caldeo min.	
0. Negro de humo	1,25 OZ	1,75 S	2,0 St	3,0	60
				ZnC	
* ácido esteárico					
1. negro de humo	0,54 V25	3,84 S			20
2. negro de humo	0,54 V25	2,56 S			40
3. negro de humo	0,54 V25	1,28 S			80
4. negro de humo	1,08 V25	3,84 S			40
5. negro de humo	1,08 V25	2,56 S			20
6. negro de humo	1,08 V25	1,28 S			60
7. negro de humo	2,16 V25	3,84 S			20
8. negro de humo	2,16 V25	2,56 S			20





30 07

30 07

-4 F

(CONTINUACION)

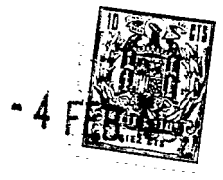
Serie del ensayo mezcla nº-designación	Tiempo de caldeo min.		resis- tencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo %   % kg/cm <sup>2</sup>		Alar- gemien- to a la ro- tura, %	elas- tici- dad %	dureza Shore	Resilien- cia o re- sisten- cia con entalla- dura, kg/cm <sup>2</sup>	abra- sión	Módulo 300%   500%
				%	kg/cm <sup>2</sup>						
9. negro de humo	2,16	V25	262	55	113	353	36	69			226
10. negro de humo	3,24	V25	202	101		185	34	75			

25 A-i

(CONTINUACION)

Serie del ensayo mezcla nº-designación					Tiem po de caldeo min.	resis tenci a la rotur kg/cm
9. negro de humo	2,16 V25	1,28 S			40	262
10. negro de humo	3,24 V25	3,84 S			20	202

30107



-4 F

is- cia a ura cm <sup>2</sup>	módulo		Alar- gamien- to a la ro- tura, %	elas- tici- dad %	dureza Shore	Resilien- cia o re- sisten- cia con entalla- dura, kg/cm <sup>2</sup>	abra- sión	Módulo	
	%	%						300%	500%
2	55	113	353	36	69			226	
2	101		185	34	75				

25 Pri







3000-27



-4  
393117

Clave: Tabla III (Ejemplo III) Caucho de polibutadieno CB Temp. de Vulc. 160º

Serie del ensayo mezcla nº-designación	Tiem po de caldeo min.			resis- tencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo kg/cm <sup>2</sup>	Alar- Samien to a la ro- tura, %	elas- ticidad %	dureza Shore	Resilien- cia o re- sisten- cia con entalla- dura, 2 kg/cm <sup>2</sup>	abra- sión	Módulo 300% 500%
	0,7	1,75 S	2,0 St								
0. Negro de humo	0,7	1,75 S	2,0 St	126	17	398	36	61			80
* Acido estearico			ZnO								
1. Negro de humo	2,16 V 25	2,56 S		127	25	323	36	65			114
2. Negro de humo	2,16 V 25	1,28 S		146	25	343	41	65			118

27 Bis

Clave: Tabla III (Ejem

Serie del ensayo mezcla nº-designación						Tiem po de caldeo min.	resis tenci a la rotur kg/cm
0. Negro de humo	0,7 CZ		1,75 S	2,0 St	*3,0	40	126
					ZnO		
* Acido esteárico							
1. Negro de humo	2,16 V 25		2,56 S			20	127
2. Negro de humo	2,16 V 25		1,28 S			60	146

32107



(Ejemplo III)

Caucho de polibutadieno CB

Temp. de Vulc. 160°

resistencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo		Alargamiento a la rotura, %	elasticidad %	dureza Shore	Resiliencia o resistencia con entalladura, kg/cm <sup>2</sup>	abrazión	Módulo	
	%	kg/cm <sup>2</sup>						300%	500%
126	17	40	388	36	61			80	
127	25	57	323	36	65			114	
146	25	62	343	41	65			118	

27 Brs



-4

291007

Clave: Tabla IV (Ejemplo IV) Caucho BH 150 Temp. de Vulc. 160º

Serie del ensayo mezcla no-designación	Tiempo de caldeo min.			resistencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo % kg/cm <sup>2</sup>	Alar- gamiento a la ro- tura, %	elas- tici- dad %	dureza Shore	Resilien- cia o re- sisten- cia con entalla- dura, kg/cm <sup>2</sup>	abre- sion	Módulo 300% 500%
	1,25 CZ	1,75 S	2,0 S								
0. Negro de humo	1,25 CZ	1,75 S	2,0 S	246	25	410	30	68			155
# Acido esteárico											
1. Negro de humo	1,24 V 19	2,56 S		197	37	307	37	68	12,5		193
2. Negro de humo	1,24 V 19	1,28 S		219	33	415	38	63	12,5		153
3. Negro de humo	3,72 V 19	2,56 S		211	41	305	39	72	11,0		209

28 Rev

30-087

Clave: Tabla IV (Ejemplo IV)

Serie del ensayo mezcla nº-designación						Tiem po de caldeo min.	resis- tencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo	
								%	%
								kg/cm <sup>2</sup>	
0. Negro de humo	1,25 CZ		1,75 S	2,0 St	* 3,0	60	246	25	75
					ZnO				
* Acido esteárico									
1. Negro de humo	1,24 V 19		2,56 S			60	197	37	106
2. Negro de humo	1,24 V 19		1,28 S			80	219	33	84
3. Negro de humo	3,72 V 19		2,56 S			40	211	41	127



-4-

empleo IV)

Caucho BH 150

Temp. de Vulc. 160°

sis- ncia la tura /cm <sup>2</sup>	módulo		Alar- gamien- to a la ro- tura, %	elas- tici- dad %	dureza Shore	Resilien- cia o re- sisten- cia con entalla- dura, kg/cm <sup>2</sup>	abra- sión	Módulo	
	%	kg/cm <sup>2</sup>						300%	500%
46	25	75	410	30	68			155	
97	37	106	307	37	68	12,5		193	
19	33	84	415	38	63	12,5		153	
11	41	127	305	39	72	11,0		209	

28 Pcs

391087

391087



Clave: Tabla V (Ejemplo V) Caucho de butadieno-estireno BH 150 Temp. de Vuco. 160g

Serie del ensayo mezcla nº-designación	1,6 D	2,4 DM	1,75 S	2,0 St	3,0 ZnO	Tiempo de caldeo min.	resistencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo % kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento a la rotura, %	elasticidad %	dureza Shore	Resiliencia o resistencia con entalladura, % kg/cm <sup>2</sup>	abrazadura	Módulo 300% 500%	
															23
0. SiO <sub>2</sub>						60	157	23	44					67	138
* Acido esteárico															
1. SiO <sub>2</sub>	0,62 V19		3,84 S			60	158	48	91	357	40	15,3		140	
2. SiO <sub>2</sub>	0,62 V 19		2,56 S			60	161	33	67	500	39	25,3		102	162
3. SiO <sub>2</sub>	0,62 V 19		1,28 S			60	150	39	48	650	38	32,8		65	112
4. SiO <sub>2</sub>	1,24 V 19		3,84 S			40	139	54	104	275	38				
5. SiO <sub>2</sub>	1,24 V 19		2,56 S			60	174	54	93	363	38	16,7		144	
6. SiO <sub>2</sub>	1,24 V 19		1,28 S			60	240	41	68	570	40	29,7		91	205
7. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19		3,84 S			20	183	66	146	253	36				
8. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19		2,56 S			40	199	57	119	333	39			174	
9. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19		1,28 S			60	225	52	91	500	42	22,4		137	

29 Bi

32-087

Clave: Tabla V (Ejemplo V) Cal

Serie del ensayo mezcla nº-designación						Tiem po de caldeo min.	resis- tencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo		
								%	%	
							kg/cm <sup>2</sup>			
0. SiO <sub>2</sub>	1,6 D	2,4	DM	1,75 S	2,0 St *	3,0	60	157	23	44
						ZnO				
* Acido esteárico										
1. SiO <sub>2</sub>	0,62 V19			3,84 S			60	158	48	91
2. SiO <sub>2</sub>	0,62 V 19			2,56 S			60	161	33	67
3. SiO <sub>2</sub>	0,62 V 19			1,28 S			60	150	39	48
4. SiO <sub>2</sub>	1,24 V 19			3,84 S			40	139	54	104
5. SiO <sub>2</sub>	1,24 V 19			2,56 S			60	174	54	93
6. SiO <sub>2</sub>	1,24 V 19			1,28 S			60	240	41	68
7. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19			3,84 S			20	183	66	146
8. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19			2,56 S			40	199	57	119
9. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19			1,28 S			60	225	52	91

30-087



jemplo V)

Caucho de butadieno-estireno BH 150

Temp. de Vulc. 160°

sis- ncia la tura /cm <sup>2</sup>	módulo kg/cm <sup>2</sup>		Alar- gamien- to a la ro- tura, %	elas- tici- dad %	dureza Shore	Resilien- cia o re- sisten- cia con entalla- dura, <sup>2</sup> kg/cm <sup>2</sup>	abra- sion	Módulo	
	%	%						300%	500%
57	23	44	532					67	138
58	48	91	357	40	81	15,3		140	
61	33	67	500	39	79	25,3		102	162
50	39	48	650	38	77	32,8		65	112
39	54	104	275	38	82				
74	54	93	363	38	79	16,7		144	
40	41	68	570	40	79	29,7		91	205
33	66	146	253	36	81				
39	57	119	333	39	81			174	
25	52	91	500	42	82	22,4		137	

29 Bi



7

Caucho de butadieno-estireno extendido en aceite EH 302 Temp. de Vulc. 160º

Tabla VI (Ejemplo VI)

Clave:

Serie del ensayo mezcla nº-designación	2,4 DM	1,6	D 1,75	2,0 St	3,0	tiem- po de caldeo min.	resis- tencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo kg/cm <sup>2</sup>	Alar- gamen a la rotu- ra,	elas- tici- dad %	dureza Shore	Resiliencia sistem- a con entalla- dura, kg/cm <sup>2</sup>	absor- ción	Módulo 700, 500,
0. SiO2					ZnO	60	146	18	592	26	66			53 106
1. SiO2	1,24 V 19		3,84 S			40	138	45	327	35	77			130
2. SiO2	1,24 V 19		1,28 S			80	139	31	537	34	76			83 129
3. SiO2	2,48 V 19		1,28 S			60	164	32	483	33	75			100
4. SiO2	3,72 V 19		1,28 S			80	192	46	440	32	79			130

30 Bui

30408

Clave: Tabla VI (Ejemplo VI)

Serie del ensayo mezcla nº-designación						Tiem- po de caldeo min.	resis- tencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo %   kg/cm <sup>2</sup>	
0. SiO <sub>2</sub>	2,4 DM	1,6	D 1,75	2,0 St	* 3,0	60	146	18	35
					ZnO				
* Acido esteárico									
1. SiO <sub>2</sub>	1,24 V 19		3,84 S			40	138	45	58
2. SiO <sub>2</sub>	1,24 V 19		1,28 S			80	139	31	56
3. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19		1,28 S			60	164	32	64
4. SiO <sub>2</sub>	3,72 V 19		1,28 S			80	192	46	87



207 7

(Ejemplo VI)

Caucho de butadieno-estireno  
extendido en aceite BH 302

Temp. de Vulc. 160°

Resistencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	Módulo		Alargamiento a la rotura, %	Elasticidad %	Dureza Shore	Resiliencia o resistencia con entalladura, kg/cm <sup>2</sup>	Abrasión	Módulo	
	300%	500%						300%	500%
146	18	35	592	26	66			53	106
138	45	58	327	35	77			130	
139	31	56	537	34	76			83	129
164	32	64	483	33	75			100	
192	46	87	440	32	79			130	

30 Bis



-4 FEB-

32119

321-97

Clave: Tabla VII (Ejemplo VII) Caucho de polibutadieno CB Temp. de Vulc. 160°

Serie del ensayo mezcla nº-designación	Tiempo de calentamiento min.				resistencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módulo %   % kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento a la rotura, %	elasticidad %	dureza Shore	Resiliencia o resistencia con entalladura, kg/cm <sup>2</sup>	abnación	Módulo 300%   500%
	1,6 D 2,4	DM	1,75 S	2,0 St #								
0. SiO <sub>2</sub>				3,0	117	35	420	46	72			82
# Acido esteárico				ZnO								
1. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19		3,84 S		161	38	313	45	75			130
2. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19		2,56 S		151	45	330	49	75			119

31 Feb

32-087

Clave: Tabla VII (Ejemplo VII)

Serie del ensayo mezcla nº-designación						Tiem po de caldeo min.	resis- tencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módul %   kg/cm	
0. SiO <sub>2</sub>	1,6 D 2,4	DM	1,75 S	2,0 St	3,0	60	117	35	64
					ZnO				
* Acido esteárico									
1. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19		3,84 S			40	161	38	92
2. SiO <sub>2</sub>	2,48 V 19		2,56 S			60	151	45	83

32



(Ejemplo VII) Caucho de polibutadieno CB Temp. de Vulc. 160º

resistencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módulo kg/cm <sup>2</sup>		Alargamiento a la rotura, %	elasticidad %	dureza Shore	Resiliencia o resistencia con entalladura, kg/cm <sup>2</sup>	abrasión	Módulo	
	%	%						300%	500%
117	35	64	420	46	72			82	
161	38	92	313	45	75			130	
151	45	83	330	49	75			119	

31 Bis



- 4 FEB -

390007

390007

Clave: Tabla VIII (Ejemplo VIII) Caucho de butadieno-estireno EH 150 Temp. de Vulc. 160º

Serie del ensayo mezcla designación	Tiempo de calentamiento			resistencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módulo, kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento a la rotura, %	elasticidad, %	dureza Shore	Resiliencia o resistencia con entalladura, kg/cm <sup>2</sup>	abrazón	Módulo 300% y 500%
	DM	1,75 S	2,0 St								
0. SiO <sub>2</sub>	1,6 D 2,4		* 3,0	157	23	44	532				67 138
* Acido estearico			ZnO								
1. SiO <sub>2</sub>	0,54 V 25	3,84 S		162	53	104	290	84			
2. SiO <sub>2</sub>	0,54 V 25	1,28 S		156	35	65	508	79			93 151
3. SiO <sub>2</sub>	2,16 V 25	2,56 S		175	66	118	307	81			170
4. SiO <sub>2</sub>	3,24 V 25	1,28 S		212	46	85	470	78			105

32 An

30-07

Clave: Tabla VIII (Ejemplo VIII) Ca

Serie del ensayo mezcla nº-designación						Tiem po de caldeo min.	resis- tencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módulo % kg/cm <sup>2</sup>	
0. SiO <sub>2</sub>	1,6 D 2,4	DM	1,75 S	2,0 St	* 3,0	60	157	23	44
					ZnO				
* Acido estearico									
1. SiO <sub>2</sub>	0,54 V 25		3,84 S			60	162	53	104
2. SiO <sub>2</sub>	0,54 V 25		1,28 S			60	156	35	65
3. SiO <sub>2</sub>	2,16 V 25		2,56 S			40	175	66	118
4. SiO <sub>2</sub>	3,24 V 25		1,28 S			40	212	46	85



36 37

Ejemplo VIII) Caucho de butadieno-estireno BH 150 Temp. de Vulc. 160º

n de dec.	resis- tencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módulo		Alar- gamen- to a la ro- tura, %	elas- tici- dad %	dureza Shore	Resilien- cia o re- sisten- cia con entalla- dura, kg/cm <sup>2</sup>	abra- sión	Módulo	
		%	kg/cm <sup>2</sup>						300%	500%
	157	23	44	532					67	138
	162	53	104	290	42	84				
	156	35	65	508	40	79			93	151
	175	66	118	307	38	81			170	
	212	46	85	470	38	78			105	

32 Pris



-4

33 37

Clevo: Tebla IX (Ejemplo IX) Caucho de butadieno-estireno Temp. de Vulc. 160°  
 extendido en aceite BH 302

Serie del ensayo mezcla na-designación	1,6 D 2,4	DM	1,75 S	2,0 St	3,0	Tiempo de caldeo min.	resis- tencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módulo % kg/cm <sup>2</sup>	Alar- gamiento a la ro- tura, %	elas- tici- dad %	dureza Shore	Resilien- cia o resis- tencia con- entalla- dura, kg/cm <sup>2</sup>	abra- sión	Módulo 300% 500%	
0. SiO <sub>2</sub>						40	157	27	40	595	30	71		63	121
Acido estearico					ZnO										
1. SiO <sub>2</sub>	0,54 V 25		1,28 S			60	153	30	55	568	37	72		79	133
2. SiO <sub>2</sub>	1,08 V 25		1,28 S			40	166	37	66	533	39	79		93	157
3. SiO <sub>2</sub>	2,16 V 25		1,28 S			20	191	31	61	685	37	79		84	151
4. SiO <sub>2</sub>	3,24 V 25		1,28 S			40	168	39	70	465	37	77		103	

33 B-4

Clave: Tabla IX (Ejemplo IX)

Cau  
exte

Serie del ensayo mezcla nº-designación					Tiem po de caldeo min.	resis- tencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módulo % kg/cm <sup>2</sup>		
0. SiO <sub>2</sub>	1,6 D 2,4	DM	1,75 S	2,0 St # 3,0	40	157	27	40	
				ZnO					
# Acido estearico									
1. SiO <sub>2</sub>	0,54 V 25		1,28 S		60	153	30	55	
2. SiO <sub>2</sub>	1,08 V 25		1,28 S		40	166	37	66	
3. SiO <sub>2</sub>	2,16 V 25		1,28 S		20	191	31	61	
4. SiO <sub>2</sub>	3,24 V 25		1,28 S		40	168	39	70	



36 37

IX)

Caucho de butadieno-estireno extendido en aceite BH 302

Temp. de Vulc. 160°

resistencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	módulo		Alargamiento a la rotura, %	elasticidad %	dureza Shore	Resiliencia o resistencia con entalladura, kg/cm <sup>2</sup>	abrasión	Módulo	
	%	kg/cm <sup>2</sup>						300%	500%
157	27	40	595	30	71			63	121
153	30	55	568	37	72			79	133
166	37	66	533	39	79			93	157
191	31	61	685	37	79			84	151
168	39	70	465	37	77			103	

33 Bv



4 FEB 1967

Clave: Tabla X (Ejemplo X) Caucho de butadieno-estireno BH 150 Temp. de Vulc. 160°C

Serie del ensayo mezcla nº-designación	1,6 D 2,4		1,75 S		2,0 S		Tiempo de caldeo min.	resis- tencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo % kg/cm <sup>2</sup>	Alar- gamiento a la ro- tura, %	elas- ticidad %	dureza Shore	Resilien- cia o re- sisten- cia con entalla- dura, kg/cm <sup>2</sup>	abrag sión	Módulo 300% 500%	
	DM					ZnO										
0. SiO <sub>2</sub>							60	157	23	44	532				67	138
Acido estearico																
1. SiO <sub>2</sub>	0,44	V 6	3,84	S			80	241	33	59	660	78			94	184
2. SiO <sub>2</sub>	2,64	V 6	1,28	S			100	232	26	45	722	78			70	125
3. SiO <sub>2</sub>	0,51	V 20	3,84	S			60	194	39	77	448	80			127	
4. SiO <sub>2</sub>	3,06	V 20	1,28	S			80	278	35	61	725	80			93	167
5. SiO <sub>2</sub>	0,56	V 30	3,84	S			60	174	44	84	403	82			132	
6. SiO <sub>2</sub>	3,18	V 30	1,28	S			80	267	36	64	653	83			90	162
7. SiO <sub>2</sub>	0,68	V 31	3,84	S			40	255	54	101	378	83			159	
8. SiO <sub>2</sub>	4,08	V 31	1,28	S			40	239	48	90	470	82			130	
9. SiO <sub>2</sub>	0,50	V 32	3,84	S			40	226	41	81	465	83			126	

34 B-4

Clave: Tabla X (Ejemplo X)

Caucho de 1

Serie del ensayo mezcla nº-designación					Tiem po de caldeo min.	resis- tencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módu.		
							%	kg/cm <sup>2</sup>	
0. SiO <sub>2</sub>	1,6 D 2,4	DM	1,75 S	2,0 S	3,0	60	157	23	4
					ZnO				
⌘ Acido estearico									
1. SiO <sub>2</sub>	0,44 V 6		3,84 S			80	241	33	5
2. SiO <sub>2</sub>	2,64 V 6		1,28 S			100	232	26	4
3. SiO <sub>2</sub>	0,51 V 20		3,84 S			60	194	39	7
4. SiO <sub>2</sub>	3,06 V 20		1,28 S			80	278	35	6
5. SiO <sub>2</sub>	0,56 V 30		3,84 S			60	174	44	8
6. SiO <sub>2</sub>	3,18 V 30		1,28 S			80	267	36	6
7. SiO <sub>2</sub>	0,68 V 31		3,84 S			40	255	54	10
8. SiO <sub>2</sub>	4,08 V 31		1,28 S			40	239	48	9
9. SiO <sub>2</sub>	0,50 V 32		3,84 S			40	226	41	8



) Caucho de butadieno-estireno BH 150 Temp. de Vulc. 160º

resistencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	módulo kg/cm <sup>2</sup>		Alargamiento a la rotura, %	elasticidad %	dureza Shore	Resiliencia o resistencia con entalladura, kg/cm <sup>2</sup>	abrazión	Módulo	
	%	%						300%	500%
157	23	44	532					67	138
241	33	59	660	43	78			94	184
232	26	45	722	43	78			70	125
194	39	77	448	43	80			127	
278	35	61	725	45	80			93	167
174	44	84	403	43	82			132	
267	36	64	653	45	83			90	162
255	54	101	378	44	83			159	
239	48	90	470	46	82			130	
226	41	81	465	42	83			126	

34 B-4



Tabla XI

№	HAF	$(D_{\infty} - D_{\eta_0}) 10^3 \text{ [mkp] } \gamma$		
	ZnO + ácido esteárico	HAF	ácido silícico activo	
DM	524	496	488	aceleradores convencionales
M	475	457	460	
CZ	531	444	453	
V 72	546	640	605	Dimercapto compuestos
V 46	491	635	626	
V 84	560	628	596	
V 96	526	625	594	
V 32		621	597	
V 50	576	620	617	
V 57		615	596	
V 58	531	615	545	
V 59	542	605	559	
V 60		603	552	
V 83	480	598	536	
V 41	492	595	548	
V 51	559	593	621	
V 85	558	592	565	
V 43		588	566	
V 25	460	587	636	
V 62	552	584	528	

32 37



24 FEB

№	(D∞ - Nη₀) 10³ [mkp]			
	HAF ZnO + ácido es- tearico	HAF	ácido silici- co activo	
V 82	593	568	549	
V 95	524	567	535	
V 31	596	566	614	
V 44		559		
V 61		550		
V 30		524	561	
V 19		523	548	
V 45		521	541	
V 20		520	528	
V 47		517	546	
V 81	521	515	499	
V 48		512	485	
V 53	709	647	547	Productos de sustitución de los dimercapto- compuestos
V 52	612	613	460	
V 16	575	592		
V 4	532	576		
V 15	480	546	479	
V 86	577	541		
V 7	511	527		
V 17	359	503		
V 89	508	500	490	
V 74	484	498		
V 88	540	497		
V 14	456	495		
V 87	504	443		
V 80	581	655	549	
V 22		517		
V 21	464	491	470	
V 24	596	535		



Seguidamente, se da el significado de los números utilizados en la columna de la izquierda de la Tabla XI y que no aparecen definidos anteriormente en esta memoria.

- 5 V 72 2-dimetilamino-4,6-dimercapto-triazina  
 V 84 2-N-metil-ciclohexilamino-4,6-dimercapto-s-triazina  
 V 96 2-Hexametilenimino-4,6-dimercapto-s-triazina  
 V 50 2-N-metil-anilido-4,6-bis-mercapto-s-triazina  
 V 57 2-morfolino-4,6-bis-mercapto-s-triazina  
 10 V 58 2-ciclohexilamino-4,6-bis-mercapto-s-triazina  
 V 59 2-benzilamino-4,6-bis-mercapto-s-triazina  
 V 60 2-i-Propilamino-4,6-bis-mercapto-s-triazina  
 V 83 2(2-etil-1-hexilamino)-4,6-dimercapto-s-triazina  
 V 51 2-difenilamino-4,6-bis-mercapto-s-triazina  
 15 V 85 2-diciclohexilamino-4,6-dimercapto-s-triazina  
 V 62 2-ciclohexil-i-propanolamino-4,6-bis-mercapto-triazina  
 V 82 2-t-butilamino-4,6-dimercapto-triazina  
 V 95 2-oleilamino-4,6-dimercapto-s-triazina  
 20 V 61 2-p-toluolsulfamido-4,6-bis-mercapto-s-triazina  
 V 30 2-β-cian-etilamino-4,6-bis-mercapto-triazina  
 V 47 2-diiso-propanolamino-4,6-bis-mercapto-triazina  
 V 81 2-estearilamino-4,6-dimercapto-s-triazina  
 V 48 N,N'-bis (2,4-dimercapto-triazin-6-il)-hexametilendiamina.  
 25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 24 de Diciembre de 1.964, bajo el número D 46134 IVd/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.  
 30

321037

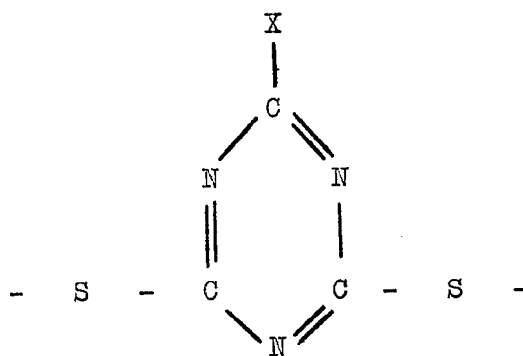
24



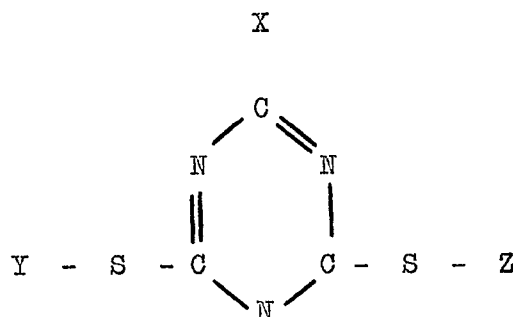
N O T A

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:

- 5                    1.- Un procedimiento para vulcanizar caucho o polímeros cauchóides que contienen todavía dobles enlaces en mezcla con materiales de carga que actúan como refuerzo, caracterizado porque como sistema de vulcanización se utilizan compuestos, que contienen una o varias veces la agrupación
- 10

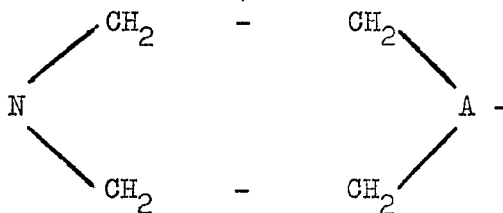


de la 1,3,5-triazina con la subsiguiente fórmula general, juntamente con azufre:





significando X: hidrógeno, grupos alcohilo, alqueni-  
 arilo o aralcohilo, que pueden estar unidos al anillo di-  
 rectamente o a través de heteroátomos o grupos de heteroá-  
 tomos y pueden estar sustituidos; Y y/o Z, que pueden ser  
 5 en un compuesto iguales o distintos: a) hidrógeno; b) -S-R;  
 en que R es: grupos alcohilo, alqueni- arilo, aralcohilo  
 o sistemas de anillos heterocíclicos; c)  $-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ , en  
 que  $R_1$  y  $R_2$ , que pueden ser en un compuesto iguales o dis-  
 tintos, son: hidrógeno, grupos alcohilo, alqueni- arilo  
 10 o aralcohilo; d) las agrupaciones



siendo A:  $>\text{CH}_2$   $>\text{O}$   $>\text{S}$   $>\text{NH}$ , en que H puede estar susti-  
 tuída.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
 caracterizado porque se utilizan compuestos en los que  
 15 los grupos alcohilo, alqueni- arilo o aralcohilo están  
 sustituidos con grupos OH-, SH-, NH<sub>2</sub>-, CN-, COOH- o SO<sub>3</sub>-.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones  
 1 y 2, caracterizado porque los compuestos de dimercapto-  
 triazina son utilizados en cantidades entre 0,3 y 6,0,  
 20 preferiblemente entre 0,5 y 4,0, partes en peso por cada  
 100 partes en peso de caucho.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones  
 1 a 3, caracterizado porque el sistema de vulcanización  
 24 contiene hasta 6 partes en peso de azufre por cada 100

321087

24 FEB 1966



partes en peso de caucho.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones  
1 a 4, caracterizado porque se utilizan ambos componentes  
del sistema de vulcanización en cualesquiera proporcio-  
5 nes, pero preferiblemente altas proporciones de compues-  
tos de dimercaptotriazina con limitadas proporciones de  
azufre o a la inversa.

6.- Un procedimiento para vulcanizar caucho o  
polímeros cauchóides.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y pa-  
ra los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 FEB 1966

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.



Fig: 1

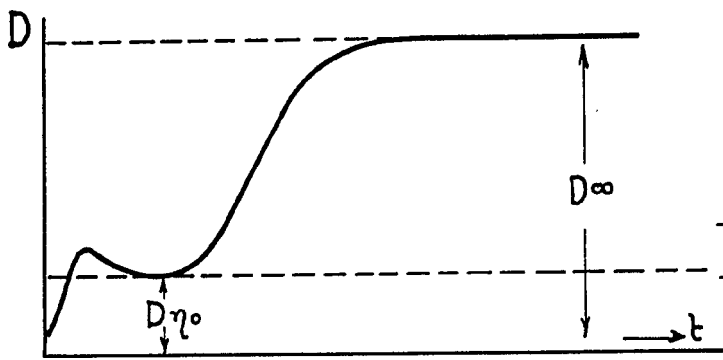
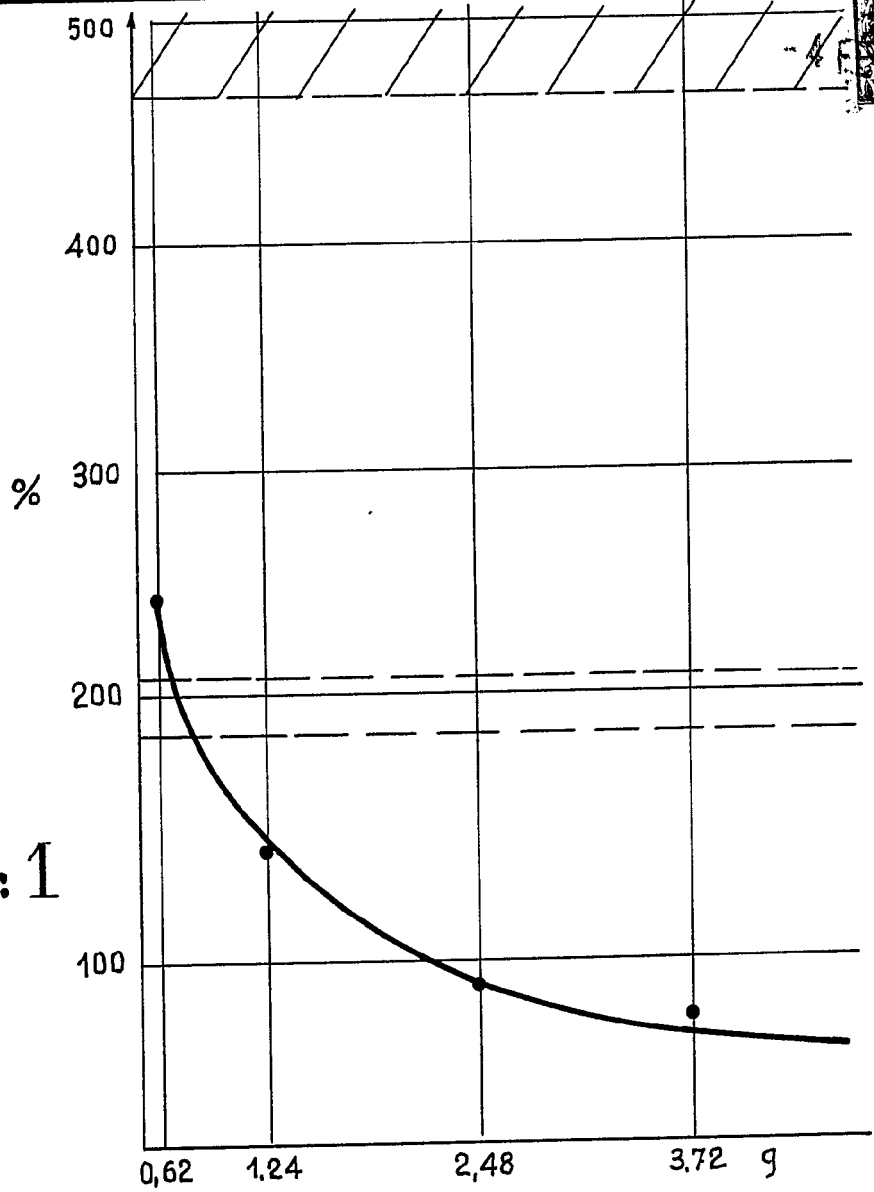


Fig: 2

ESCALA VARIABLE

Albert ...  
 F.M.F. ...