

336007



PATENTE DE INVENCION

Case 3354/3690-C.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para preparar un elastómero resistente
al ozono"

Solicitante: UNITED STATES RUBBER COMPANY,
entidad norteamericana, residente en
1230 Avenue of the Americas, New York,
New York, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con la pro-
tección de ciertas mezclas elastómeras contra el ata-
que degradador del ozono.

5. Algunos elastómeros (o cauchos, como con-
vencionalmente se denominan también) poseen una inhe-

336007

-2-



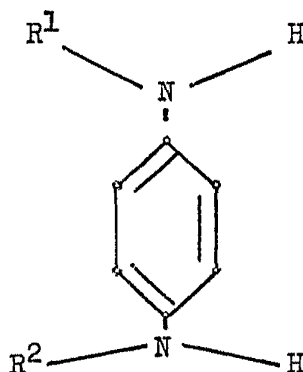
- rente resistencia al ataque del ozono. Entre tales elastómeros resistentes al ozono están los elastómeros copolímeros alfa-monocolefínicos. Sin embargo, para ciertos usos finales, es necesario emplear una mezcla de un elastómero copolímero alfa-monocolefínico
5. (tal como un elastómero copolímero de etileno-propileno) con un elastómero dieno conjugado. Los elastómeros polímeros dienos conjugados poseen una pobre resistencia al ataque del ozono.
10. La resistencia al ozono de un elastómero polímero dieno conjugado puede mejorarse mediante mezcla con ciertos compuestos que han sido propuestos ya como antioxidantes para los elastómeros naturales y sintéticos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta
15. que aunque ciertos compuestos funcionan como antiozonantes y antioxidantes, no parece haber ninguna correlación directa entre protección antiozonante y antioxidante. En cualquier caso, el término "oxidación" se usa para describir el efecto de una amplia variedad de productos químicos sobre elastómeros dienos
20. conjugados.
- En nuestra copendiente solicitud de patente nº 309.995 (Caso 2411), hemos descrito y reivindicado el uso de poli(1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quino-
25. leina) como antiozonizante en combinación con un elastómero copolímero alfa-monocolefínico para proteger las mezclas de elastómero copolímero alfa-monocolefínico/elastómero dieno conjugado contra el ataque del ozono. La protección contra el ozono así obtenida produjo
30. un marcado incremento sobre la combinada protección



que habría cabido esperar del elastómero copolímero alfa-monocolefínico o de la poli(1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinoleína) por sí solos.

5. Hemos descubierto ahora que otros determinados compuestos proporcionan también una protección muy elevada a los elastómeros dienos conjugados contra el ataque del ozono cuando se usan en combinación con un elastómero copolímero alfa-monocolefínico.
10. Esta protección es superior en uno o más aspectos a la conseguida con el uso del polímero de quinoleína antes mencionado, evidenciado por ejemplo por ensayos de agrietamiento estáticos o dinámicos.

15. Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, se establece una composición vulcanizable y curable en un elastómero resistente al ozono, que comprende (1) un elastómero dieno conjugado, tal como aquí se define, y, actuando en combinación como antiozonizante, (2) un elastómero copolímero alfa-monocolefínico, tal como aquí se define, y
20. (3) 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinoleína o una N,N'-disustituída-p-fenilendiamina de fórmula:



(I)

336007

24



-4-

- en la que R^1 representa un grupo fenilo o ciclohexilo o un grupo alquilo de cadena ramificada que contiene de 4 a 8 átomos de carbono y R^2 representa un grupo ciclohexilo o un grupo alquilo de cadena ramificada que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, hallándose presentes dichos compuestos (2) y (3) conjuntamente en una cantidad suficiente para resistir el ataque del ozono sobre el elastómero dieno conjugado.
- 5.
10. Las N,N'-sustituídas-p-fenilendiaminas, particularmente preferidas, incluyen a la N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-sec.-butil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis-(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis-(1-etil-3-metil-pentil)-p-fenilendiamina y N,N'-bis-(1-metil-heptil)-p-fenilendiamina.
15. Parece existir una cooperación sinérgica entre los compuestos (2) y (3), ya que se consigue una protección muy acentuada contra el ozono mediante el uso de los compuestos (2) y (3) conjuntamente, en comparación con el uso de los mismos individualmente.
20. Por el término "elastómero dieno conjugado" (1) queremos indicar no sólo los homopolímeros de dienos conjugados, tales como butadieno o isopreno, sino también copolímeros de ellos con una proporción menor de un monómero copolimerizable y etilénicamente insaturado.
25. Generalmente, no habrá más del 25% en peso, aproximadamente, de unidades del monómero etilénicamente insaturado en el elastómero dieno conjugado.
- 30.



Ejemplos de adecuados monómeros copolimerizables y etilénicamente insaturados incluyen al estireno, acrilonitrilo y vinilpiridina.

5. El elastómero dieno conjugado empleado en la invención es preferiblemente SBR, es decir el caucho copolímero de estireno-butadieno, o el caucho homopolímero de polibutadieno (BR) (butadieno polimerizado en solución de elevado contenido cis o caucho de butadieno polimerizado en emulsión). Pueden emplearse también (frecuentemente en mezcla con SBR ó BR) otros elastómeros dienos conjugados, tales como poliisopreno (caucho natural o caucho poliisoprenico sintético) o copolímeros de butadieno o dienos conjugados similares con otros monómeros copolimerizables y monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo o vinilpiridina.
- 10.
- 15.

20. Por el término "elastómero copolímero alfa-monocolefínico" queremos indicar no sólo copolímeros elastómeros saturados de dos o más alfa-monocolefinas, sino también copolímeros, por ejemplo terpolímeros, de ellos con dienos copolimerizables conjugados o no conjugados.

25. La gran mayoría de copolímeros alfa-monocolefínicos comercialmente obtenibles se basan en un sistema etileno-propileno y en consecuencia la invención se describirá principalmente con referencia a tales materiales. Sin embargo, pueden emplearse también otras alfa-monocolefinas, tales como el 1-buteno ó 4-metil-1-penteno.

30. El componente dieno del elastómero copo-

336007

-6-



- límero alfa-monocolefínico, cuando esté presente, puede ser conjugado o no conjugado, pero preferiblemente será un dieno no conjugado, tal como un dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno, metil norborneno ó 1,5-ciclooctadieno. Ejemplos de elastómeros copolímeros alfa-monocolefínicos se indican en la patente británica nº 880.904; en las patentes estadounidenses números 2.933.480; 3.000.866 y 3.241.600 y en las patentes belgas Nos. 623.698 y 623.741. El componente diénico
5. proporciona un terpolímero, insaturado y vulcanizable con los habituales sistemas vulcanizadores para cauchos insaturados, incluyendo los basados en azufre, y que usan aceleradores de vulcanización de azufre. El elastómero copolímero alfa-monocolefínico
10. empleado puede ser un elastómero diluido con aceite, por ejemplo con 15 a 100 partes en peso de aceite o asfalto por 100 partes en peso de elastómero copolímero alfa-monocolefínico.
- 15.

- La proporción de compuesto antiozonizante
20. (3) requerida en la composición vulcanizable dependerá de la proporción de elastómero copolímero alfa-monocolefínico (2) empleado y de la susceptibilidad del elastómero dieno conjugado (1) al ataque del ozono. Ambos compuestos (2) y (3) sirven para mejorar la resistencia del dieno-elastómero (2) al ozono,
25. pero el compuesto (2) puede hallarse también presente en proporciones muy considerables a fin de modificar las características físicas del producto vulcanizado obtenido.

30. Usando el contenido elastómero total como

336007 24



-7-

- base, pueden mezclarse preferiblemente de 5 a 40 partes en peso del elastómero copolímero alfa-monocolefínico (2) con 95 a 60 partes en peso, correspondientemente, del elastómero dieno conjugado (1) y por lo menos 1 parte en peso del compuesto (3). La proporción de N,N'-sustituída-p-fenilendiamina usada se calculará preferiblemente por este método. Se utilizarán preferiblemente mayores cantidades de la diamina, por ejemplo 1,5 ó 2 a 4 partes en peso. También pueden emplearse incluso mayores proporciones, por ejemplo 5 ó 6 partes en peso por 100 partes en peso de elastómeros.

- Usando la cantidad de elastómero dieno conjugado (1) como base, se mezclan preferiblemente 100 partes en peso del elastómero dieno conjugado (1) con 5 a 50 partes en peso de elastómero copolímero alfa-monocolefínico (2) y de 0,5 a 5 partes en peso del compuesto (3). La proporción de compuesto quinoleina (3) empleada se calcula preferiblemente por este método.

- La composición vulcanizable puede prepararse usando cualquier método convencional. Los ingredientes pueden mezclarse así de cualquier manera conveniente, por ejemplo en un molino de caucho, y darse a la composición resultante la forma deseada mediante cualquier dispositivo convencional, tal como por cilindrado o moldeo. La mezcla resultante puede vulcanizarse por métodos convencionales. Debe entenderse que pueden hallarse también presentes en la composición cualesquiera ingredientes convenciona-

336007

24



-8-

- les de composición deseados. Estos ingredientes incluirán ordinariamente agentes vulcanizadores, aceleradores, rellenos, antioxidantes, pigmentos, plastificadores y ácidos de elaboración. Los agentes vulcanizadores serán generalmente del tipo de resina fenólica o de azufre, salvo cuando se encuentre presente un elastómero copolímero alfa-monocolefínico saturado, puesto que éstos requieren una cura de peróxido. La composición vulcanizable puede usarse en la producción de una amplia variedad de productos finales, pero es especialmente útil en la preparación de tejidos revestidos y de palas para calzado. Otros usos incluyen neumáticos y partes de ellos (por ejemplo paredes, armazón o banda de rodamiento) y otros artículos mecánicos (por ejemplo, correas o mangueras).
- 5.
- 10.
- 15.

La 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinolina ha sido descrita anteriormente junto con un método para su preparación, en las patentes estadounidenses Nos. 2.000.039 y 2.748.100.

- 20.
- Las N,N'-sustituídas p-fenilendiaminas han sido descritas anteriormente junto con métodos para su producción, en las patentes estadounidenses Nos. 2.256.189 y 2.734.808 y en la patente belga Nº 563.136.

- 25.
- Seguidamente se ilustrará la invención con referencia a los siguientes ejemplos, en los que todas las partes son en peso.

Ejemplo 1 -

- 30.
- Se emplea el siguiente compuesto básico para calzado:

336007

-9-

24



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Caucho natural	80
	SBR	20
5.	EPDM	10 cuando sea indicado
	Antioxidante o antiozonizante (como sea indicado)	4 cuando sea indicado
	Negro de carbono	10
	Blanco	37.5
10.	Oxido de zinc	3.5
	Cera	0.5
	N-fenil-N'-ciclohexil parafenilendiamina	0.4
	Anhídrido ftálico	0.2
15.	Fosfito tri(nonil fenílico)	0.1
	Parafina clorada	0.2
	Sulfuro de 2-benzotiazilo	0.7
	Azufre	1.7

20. En este material, SBR es un caucho copolímero de butadieno-estireno que contiene un 23% de estireno. El EPDM empleado es un terpolímero insaturado y vulcanizable con azufre, que contiene aproximadamente un 60% de etileno, un 35% de propileno y un 5% de diciticlo-pentadieno. Se preparan
25. dos series de materiales (serie A y serie B), en una de las cuales no hay EPDM (serie A) y en la otra se incluyen 10 partes de EPDM (serie B). Todos los materiales fueron curados durante una hora a 144°C. En cada serie se evaluaron varios tipos de compuestos,
30. como se indica en las siguientes tablas, en una

336007



-10-

caja de ozono (50 ppcm/37'8°C) y en exposición exterior en Naugatuck (Connecticut), con los resultados mostrados.

T A B L A I

5. Horas requeridas para agrietarse en caja de ozono a 50 ppcm/37'8°C en compuesto para calzado

		<u>Serie A</u>	<u>Serie B</u>
	<u>Antioxidante o Antiozonizante</u>	<u>Compuesto NR-SBR</u>	<u>Compuesto NR-SBR más 10 partes de EPDM</u>
10.	1. Ninguno (pieza en blanco)	7	13
	2. Cristales de Santoflex	5	16
	3. Octamine	16	16
	4. Aminox	16	11
	5. Betanox Special	11	16
15.	6. Flexamine	5	16
	7. Naugawhite	7	56
	8. 2246	11	13
	9. Santoflex AW	80	Perfectamente al cabo de 272 horas
20.			

En la Tabla I, la invención se representa por el material nº 9 de la serie B, es decir el material que contiene EPDM y Santoflex AW (6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinoleina). Los otros compuestos, que se incluyeron a efectos de comparación, se identifican como sigue:

Octamine - producto de reacción de diisobutileno y difenilamina.

30.4 Aminox - producto de reacción a baja temperatura de difenilamina y acetona.

336007

-11-



Flexamine - 65% producto de reacción
diarilamina compleja - cetona y 35% N,N'-difenil-p-
fenilamina diamina.

Naugawhite - bis-fenol alquilado.

5. 2246 - 2,2'-metilen-bis(4-metil-5-terc-
butil-fenol).

Cristales de Santowhite - 4,4'-tio-bis-
(6-terc-butyl-m-cresol).

336007

-12-



T A B L A II

Días precisos para agrietarse al exterior en Naugatuck, en compuesto para calzado

	<u>Series A</u>	<u>Series B</u>
5.		
<u>Antioxidante o Antiozonante</u>	<u>Compuesto NR-SBR</u>	<u>Compuesto NR-SBR más 10 partes de EPRD</u>
1. Ninguno (pieza en blanco)	5	5
2. Cristales de Santowhite	5	16
10. 3. Octamine	5	5
4. Aminox	5	7
5. Betanox special	5	19
6. Flexamine	13	56
7. Naugawhite	5	11
15. 8. 2246	5	11
9. Santoflex AW	41	MMI al cabo de 104 días *

* algún agrietamiento

En la tabla II la invención está repre-

20. sentada por el material 9 de la serie B.

Ejemplo 2 -

Se prepararon los siguientes materiales:



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>			
		<u>2-A</u>	<u>2-B</u>	<u>2-C</u>	<u>2-D</u>
	SBR	100	100	90	90
	EPDM	-	-	10	10
5.	N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina	-	2.0	-	2.0
	Negro de carbono (HAF)	50	50	50	50
	Oxido de cinc	5	5	5	5
	Acido esteárico	2	2	2	2
10.	Plastificador asfáltico	3	3	3	3
	Resina de cumarona-indeno	5	5	5	5
	Sulfuro de mercaptobenzotiazol	0.2	0.2	0.2	0.2
	Mercaptobenzotiazol	1.2	1.2	1.2	1.2
15.	Azufre	1.8	1.8	1.8	1.8

En los anteriores materiales, la invención está representada por el material 2-D; los otros materiales fueron incluidos a efectos de comparación.

20. En estos materiales, el SBR era caucho copolímero de butadieno-estireno que contenía un 23% de estireno. El EPDM era un terpolímero de caucho insaturado de un 60% de etileno, un 35% de propileno y un 5% de dicitlopentadieno. Los cauchos, la N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina y el negro de carbono,
25. por este orden, fueron mezclados conjuntamente en una mezcladora Banbury durante 5 minutos a baja velocidad. Los restantes ingredientes se mezclaron luego, con la excepción del azufre. La carga fué retirada de la mezcladora y enfriada. La carga enfriada se devolvió
30. luego a la mezcladora, se añadió azufre y se mezcló a

33600724 ENC



-14-

baja velocidad para formar la mezcla final.

Los materiales fueron curados en un molde durante 60 minutos a una temperatura de 144°C. Los materiales curados se sometieron a un ensayo de resistencia al ozono especialmente severo mediante exposición en un ozonómetro a 50 partes por cien millones de ozono a 37.8°C, con los siguientes resultados:

5.

10.

<u>Material</u>	<u>Horas precisas para agrietarse</u>
2-A	24
2-B	72
2-C	72
2-D	Perfectamente, al cabo de 7878 horas

15.

Se verá que la combinación de EPDM con N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenileno diamina en el SBR (material 2-D) de acuerdo con la invención produjo un grado de protección contra el ozono muy superior a todo cuanto cabría esperar de los resultados con EPDM solo en el SBR (material 2-C) o con N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina sola en el SBR (material 2-B).

20.

Los materiales fueron expuestos a envejecimiento al exterior en Los Angeles (California), con los siguientes resultados:

25.

<u>Material</u>	<u>Dias precisos para agrietarse</u>
1-A	20
1-B	28
1-C	20
1-D	Perfectamente al cabo de 365 dias

30.

33600724



-15-

De nuevo, se demuestra la mejora hecha posible por la invención (material 2-D).

Ejemplo 3 -

Se prepararon los siguientes materiales:

5.	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>			
		<u>3-A</u>	<u>3-B</u>	<u>3-C</u>	<u>3-D</u>
	Caucho natural	80	72	80	72
	SBR	20	18	20	18
	EPDM	-	10	-	10
10.	N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina	-	2.4	-	2.4
	Negro de carbono (SRF)	10	10	10	10
	Carbonato cálcico	37.5	37.5	37.5	37.5
	Oxido de cinc	3.5	3.5	3.5	3.5
	Cera	0.5	0.5	0.5	0.5
15.	Anhidrido ftálico	0.2	0.2	0.2	0.2
	Fosfito tri(nonil-fenílico)	0.1	0.1	0.1	0.1
	Parafina clorada	0.2	0.2	0.2	0.2
	Disulfuro de benzotiazilo	0.7	0.7	0.7	0.7
	Azufre	1.7	1.7	1.7	1.7

20. El material 3-D representa a la invención; los otros materiales son a efectos de comparación. Los materiales fueron mezclados y curados como en el Ejemplo 2 y análogamente ensayados en la caja de ozono, con los siguientes resultados:

25.	<u>Material</u>	<u>Horas precisas para agrietarse</u>
	3-A	8
	3-B	24
	3-C	8
	3-D	144

336007

-16-



5. Estos datos muestran la mejora hecha posible mediante la composición de la invención (material 3-D) que contiene EPDM y N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina en la mezcla NR/SBR, en comparación con los resultados obtenidos con la N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina sola (material 3-B) o el EPDM solo (material 3-C).

Ejemplo 4 -

10. Este ejemplo ilustra la práctica de la invención usando una N,N'-bis-alquil-sustituída-p-fenilendiamina simétrica, concretamente la N,N'-bis(1-metil-heptil)-p-fenilendiamina, y compara también los resultados de la invención con los inferiores resultados obtenidos con el uso de una serie de
15. antioxidantes comerciales que no corresponden a la invención. Las formulaciones empleadas en este ejemplo fueron las mismas que se muestran en el ejemplo 3, con la excepción de que los antioxidantes mostrados en la Tabla III son empleados en lugar de la N-fenil-
20. N'-ciclohexil-p-fenilendiamina, en las cantidades indicadas. Los compuestos fueron curados durante 60 minutos a 144°C. La tabla III muestra los resultados de un ensayo de agrietamiento estático efectuado al exterior en Los Angeles (California). La superioridad de la mezcla NR-SBR-EPDM que contiene N,N'-bis-
25. (1-metil-heptil)-p-fenilendiamina es claramente evidente en la tabla III.

336007

-17-



T A B L A III

Días precisos para agrietarse al exterior
en Los Angeles

	Compuesto NR-SBR	Compuesto NR-SBR-EPDM
5. <u>Antioxidante (4,0 partes)</u>		
Ninguno (pieza en blanco)	9	9
Producto de reacción de diisobutileno- difenilamina ("Octamine")	9	9
10. Producto de reacción de difenilamina- acetona ("Aminox")	9	13
Producto de reacción de fenil-beta- naftilamina-acetona ("Betanox Special")	9	13
15. 65% producto reacción de diarilamina compleja - cetona y 35% N,N'-difenil- p-fenilendiamina ("Flexamine")	18	18
Bis-fenol alquilado ("Naugawhite")	7	13
2,2'-metileno bis(4-metil-6-terc- butil fenol) ("2246")	9	13
20. 4,4'-tio bis(6-terc-butyl-m-cresol) ("Santowhite Crystals")	3	13
N,N'-bis(1-metil-heptil)-p-fenilendia- mina	104	Perfectamente, al cabo de 365 días
25. (Ensayo terminado a los 365 días)		

Ejemplo 5 -

Este ejemplo ilustra el uso de N-fenil-
N'-sec-butyl-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,3-dime-
30. til-butyl)-p-fenilendiamina y N,N'-bis(1,4-dimetil-
pentil)-p-fenilendiamina de acuerdo con la inven-
ción y compara su acción con los inferiores resul-
tados obtenidos con otros antioxidantes determinados.

336007 -18-

24 BE



Los compuestos empleados son los mismos del ejemplo 3, con la excepción del empleo de los productos químicos mostrados en la tabla IV en las cantidades mostradas, en lugar de la N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina.

5. Los compuestos fueron curados durante 60 minutos a 144°C. La tabla IV muestra los resultados de exposiciones a la caja de ozono y demuestra el efecto del uso de la mezcla de la invención en mezclas de NR-SBR-EPDM.

10.

336007

-19-

24



T A B L A IV

Horas precisas para agrietarse en la caja
de ozono a 50 ppcm/37°8'0"

	Compuesto NR-SBR	Compuesto NR-SBR-EPDM
5. <u>Antioxidante (partes)</u>		
Ninguno (pieza en blanco)	8	8
2,0 N-fenil-N'-sec-butil-p-fenilendia- mina	144	228
10. 4,0 N-fenil-N'-sec-butil-p-fenilendia- mina	144	Perfectamente al cabo de 6708 horas
2,0 N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p- fenilendiamina	8	312
15. 4,0 N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p- fenilendiamina	144	Perfectamente, al cabo de 6708 horas
20. 2,0 N,N'-bis(1,4-dimetil-pentil)-p- fenilendiamina	678	Perfectamente, al cabo de 6708 horas
25. 4,0 N,N'-bis(1,4-dimetil-pentil)-p- fenilendiamina)	4044	Perfectamente, al cabo de 6708 horas
4,0 p(p-tolueno-sulfonil amido)dife- nil-amina ("Aranox")	8	8
30. 4,0 producto condensación difenilamina- acetona ("BLE-25")	8	8

Ejemplo 6 -

- En la tabla V se muestran los resultados de ensayos de agrietamientos estáticos al exterior en Naugatuck (Connecticut) y en Los Angeles (California); usando N-fenil-N'-sec.butil-p-fenilendiamina y N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p-fenilendiamina, de acuerdo con la invención, en contraste con otros antioxidantes y antiozonizantes determinados.

T A B L A V

10.	Dias precisos para abrietarse al exterior estáticamente	<u>En Naugatuck</u>		<u>En Los Angeles</u>	
		<u>NR-SBR</u>	<u>EPDM</u>	<u>NR-SBR</u>	<u>EPDM</u>
15.	(Ninguno) pieza en blanco	100	122	63	76
	2,0 N-fenil-N'-sec.butil-p-fenilendiamina	203	Perfectamente al cabo de 292 días	191	ML al cabo de 278 días
20	2,0 N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p-fenilendiamina	203	MML al cabo de 292 días	162	Perfectamente, al cabo de 301 días
25.	4,0 p(p-tolueno-sulfonil-amido)difenilamina ("Aranox")	100	175	76	76
	4.0 Producto de condensación de difenilamina-acetona ("BLE")	139	158	76	86
30.	(MML quiere decir agrietamiento muy, muy ligero; ML indica agrietamiento muy ligero).				

Ejemplo 7 -

- La Tabla VI muestra resultados obtenidos con mezclas SBR-EPDM que contienen varias N,N'-sustituidas-p-fenilendiaminas de acuerdo con la invención, usando formulaciones de negro de carbono HAF de acuerdo con el ejemplo 2, con la excepción de que los productos químicos mostrados en la Tabla VI son empleados en lugar de la N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenileno diamina del ejemplo 2 en las cantidades mostradas en la Tabla VI. De nuevo, las composiciones fueron curadas durante 60 minutos a 144°C.

T A B L A VI

Días precisos para agrietarse al exterior
en el compuesto Negro HAF-SBR

	<u>En Naugatuck</u>		<u>En Los Angeles</u>	
	<u>Compuesto SBR</u>	<u>Compuesto SBR-EPDM</u>	<u>Compuesto SBR</u>	<u>Compuesto SBR-EPDM</u>
15. Antioxidante (partes)				
Ninguno (pieza en blanco)	19	46	82	65
20. 1,0 N-fenil-N'-sec.butil-p-fenilendiamina	125	Perfectamente, al cabo de 323 días	179	Perfectamente, al cabo de 328 días
1,5 N-fenil-N'-sec.butil-p-fenilendiamina	125	id. id.	257	id. id.
25. 1,5 N,N'-bis(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilendiamina	147	id. id.	224	id. id.
1,0 N,N'-bis(1-etil-3-metil-pentil)-p-fenilendiamina	46	id. id.	62	id. id.

30. La Tabla VI muestra la notable resistencia de las composiciones de la invención al agrietamiento por exposición en exteriores.

336007-22-

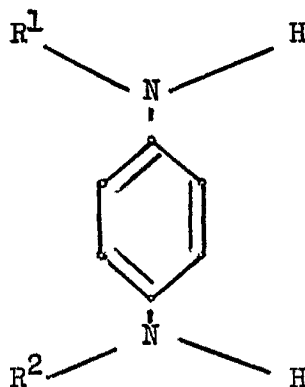


N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de

5. modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica números 522.363 de 24 de enero de 1.966 y 529.672 de 24 de febrero de 1.966 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ELASTOMERO RESISTENTE AL OZONO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

20. 1ª - Procedimiento para preparar un elastómero resistente al ozono, caracterizado porque comprende mezclar un elastómero dieno conjugado, con un elastómero copolímero alfa-monocolefínico antiozonizante, y con 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinoleína o con una p-fenilendiamina N,N'-disustituída de fórmula



(I)

336007₂₃₋



- en la que R^1 representa un grupo fenilo o ciclohexilo o un grupo alquilo de cadena ramificada que contiene de 4 a 8 átomos de carbono y R^2 representa un grupo ciclohexilo o un grupo alquilo de cadena ramificada que contiene de 4 a 8 átomos de carbono.
5. 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el elastómero dieno conjugado contiene poliisopreno natural o sintético.
10. 3ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el elastómero dieno conjugado contiene un copolímero de un dieno conjugado con una proporción menor de un monómero copolimerizable y etilénicamente insaturado.
15. 4ª - Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el monómero etilénicamente insaturado es acrilonitrilo de estireno.
20. 5ª - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el elastómero dieno conjugado contiene caucho copolímero de estireno y butadieno o caucho homopolímero de polibutadieno.
25. 6ª - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el elastómero copolímero alfa-monocolefínico es un copolímero de etileno-propileno.
30. 7ª - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el elastómero copolímero alfa-monocolefínico es un terpolímero que incorpora unidades de un dieno copolimerizable.

336007

-24-



- 8^a - Procedimiento, según la reivindicación 7^a, caracterizado porque el dieno no es conjugado.
5. 9^a - Procedimiento, según la reivindicación 8^a, caracterizado porque el dieno no conjugado es dicitlopentadieno; 1,4-hexadieno; norborneno metílico ó 1,5-ciclooctadieno.
10. 10^a - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el elastómero copolímero alfa-monocolefínico es un elastómero diluido con aceite.
15. 11^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque el antiozonante es N-fenil-N'-ciclohexil-p-feilendiamina.
- 12^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque el antiozonante es N-fenil-N'-sec.butil-p-fenilendiamina.
20. 13^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque el antiozonante es N-fenil-N'-(1,3-dimetil-n-butil)-p-fenilendiamina.
25. 14^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque el antiozonante es N,N'-bis-(1,4-dimetil-n-pentil)-p-fenilendiamina.
30. 15^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a. caracterizado porque el antiozonante es N,N-bis-(1-etil-3-metil-n-

336007

-25-



pentil)-p-fenilendiamina.

5. 16ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el antiozonante es N,N'-bis-(1-metil-n-heptil)-p-fenilendiamina.
10. 17ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende mezclar de 5 a 40 partes en peso del elastómero copolímero alfa-monocolefínico, con 95 a 60 partes en peso del elastómero dieno conjugado y por lo menos con 1 parte en peso del compuesto antiozonante.
15. 18ª - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se adicionan hasta 6 partes en peso del compuesto por 100 partes en peso de compuestos elastómeros.
20. 19ª - Procedimiento, según la reivindicación 18ª, caracterizado porque se adicionan de 1,5 a 4 partes en peso del compuesto por 100 partes en peso de compuestos.
25. 20ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizado porque se adicionan 100 partes en peso de elastómero dieno conjugado, de 5 a 50 partes en peso de elastómero copolímero alfa-monocolefínico y de 0,5 a 5 partes en peso de compuesto antiozonizante.
30. 21ª - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se adiciona también un agente vulcanizador, acelerador, rellenaador, antioxidante, pigmento o plastificador.

336007 -26-



22ª - Procedimiento para preparar un elastómero resistente al ozono, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 24 DE 1937

UNITED STATES RUBBER COMPANY,
J. GÓMEZ ACEDO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Ruiz