

SECCION	CLASIFICACION
CLAS. <u>C08 C08</u>	SUBCLAS. <u>C D</u>

385564

*Memoria Descriptiva*



sobre:

Procedimiento de vulcanización de mezclas de caucho natural y/o sintético.

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en: Leverkusen - Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere al empleo de sulfonamidas sustituidas como retardadores de la vulcanización para la obtención y elaboración de mezclas a base de caucho natural ó sintético.

5. En la preparación y elaboración de mezclas



de caucho, que contienen agentes de vulcanización, por ejemplo, azufre, y aceleradores, se puede presentar, antes de la vulcanización propiamente dicha, una cierta iniciación de vulcanización indeseada que se conoce como pre-vulcanización (véase Bayer-Mitteilungen für die Gummi-Industrie, nº 42 del 1.5. 1968, páginas 3 - 7, especialmente pág. 3, columna izquierda).

5. Una pre-vulcanización de éstas se puede presentar, por ejemplo, en el mezclador o también durante cualquiera de los procesos de elaboración ulteriores, tales como inyección o calandrado.

10.

Ya se ha dado a conocer que mediante adición de N-nitroso-aminas, por ejemplo, N-nitrosodifenilamina, a las mezclas de caucho, se puede reducir el peligro de una prevulcanización (Véase Technische Information R 22 "Kautschuk-Chemikalien" de Imperial Chemical Industries, Manchester, Inglaterra, páginas 1-11, especialmente página 1; Rubber Chemistry and Technology, Vol. 30 (1957), páginas 1291-1346, especialmente página 1302, líneas 3 y 4, Rubber Journal, Marzo 1967, página 11, columna derecha, 2º párrafo, especialmente línea 13 de la columna derecha).

15.

20.

Sin embargo, el empleo de estos retardadores conduce, bajo ciertas circunstancias, y por disociación del grupo nitroso, a la formación de vulcanizados porosos (véase Technische Information R 22 "Kautschuk-Chemikalien" de Imperial Chemical Industries, Manchester, Inglaterra, páginas 1 - 11, especialmente página 2, 2º párrafo).

25.

Además, mediante estos compuestos no solo se influye la pre-vulcanización sino también claramente la terminación de la vulcanización, es decir, el tiempo de vulcanización se prolonga (véase Bayer Mitteilungen fuer die Gummi-Industrie,

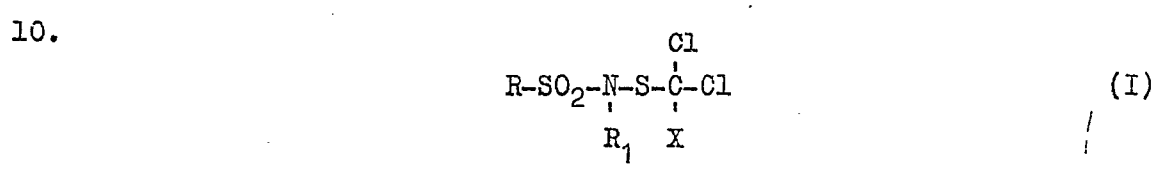
30.



nº 42 de 1.5.1968, páginas 3 - 7, especialmente la página 3, columna derecha, líneas 39 - 45, así como página 3 columna derecha, último párrafo, especialmente las líneas 47, 48, 55 y 56).

5. Para lograr un determinado efecto retardador se necesita, además, una dosificación relativamente alta de N-nitrosoaminas.

Se ha descubierto ahora que las trihalo-metilsulfenil-sulfonamidas sustituidas, de fórmula general:



en la que R significa un resto alquilo, en caso dado sustituido por cloro, un resto cicloalquilo, un resto arilo, en caso

15. dado sustituido por uno o varios grupos alquilo y/o átomos de cloro, un resto aralquilo o un grupo dialquilamino, R<sub>1</sub> significa un resto arilo, en caso dado sustituido por uno o varios grupos alquilo y/o átomos de cloro, y X significa cloro o fluor,

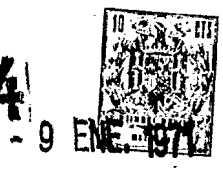
20. son adecuados como retardadores de la vulcanización en la preparación y elaboración efectuada en forma conocida de las mezclas obtenidas de caucho natural o sintético.

Sorprendentemente, las trihalometil-sulfenilsulfonamidas muestran un efecto considerablemente superior a las N-nitrosoaminas conocidas por el actual estado de la técnica. Además,

25. no dan vulcanizados porosos y, al emplearse en cantidades adecuadas, tienen una influencia más reducida sobre la velocidad de terminación de la vulcanización que las N-nitrosoaminas.

Ejemplos de los restos R en la fórmula (I) son: los grupos alquilo sin ramificar ó ramificados con 1 - 6 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos por cloro, tales como,

30.



- metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc.butilo, n-pentilo, n-hexilo, clorometilo, cloroetilo, 1-cloro-n-propilo, 2-cloro-n-propilo, 1-cloro-isopropilo ó 2-cloro-isopropilo; grupos cicloalquilo, tales como el grupo ciclopentilo, ciclohexilo o metilciclohexilo; grupos aralquilo, tales como el grupo bencilo, feniletilo, fenilpropilo o fenilisopropilo. Como restos arilo R en caso dado sustituidos por grupos alquilos sean mencionados: fenilo,  $\alpha$ -naftilo,  $\beta$ -naftilo, metilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo ó terc. butilfenilo, pudiéndose encontrar los grupos alquilo mencionados en cada caso en posición orto, meta ó para del resto fenilo, además, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 2,3-dietilfenilo, 2,4-dietilfenilo, 2,5-dietilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 3,4-dietilfenilo, 3,5-dietilfenilo, 2-metil-3-etilfenilo, 2-metil-4-etilfenilo, 2-metil-5-etilfenilo, 2-metil-6-etilfenilo, 3-metil-2-etilfenilo, 3-metil-4-etilfenilo, 3-metil-5-etilfenilo, 4-metil-2-etilfenilo, 4-metil-3-etilfenilo, 5-metil-2-etilfenilo, 2,3,4-metilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,5-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3-dimetil-4-etilfenilo, 2,3-dimetil-5-etilfenilo, 2,3-dimetil-6-etilfenilo, 2,4-dimetil-3-etilfenilo, 2,4-dimetil-5-etilfenilo, 2,4-dimetil-6-etilfenilo, 2,5-dimetil-3-etilfenilo, 2,5-dimetil-4-etilfenilo, 2,5-dimetil-6-etilfenilo, 2,6-dimetil-3-etilfenilo, 2,6-dimetil-4-etilfenilo, 3,4-dimetil-2-etilfenilo, 3,4-dimetil-5-etilfenilo, 3,4-dimetil-6-etilfenilo, 3,5-dimetil-4-etilfenilo, 3,5-dimetil-6-etilfenilo, 4-metil-2,3-dietilfenilo, 5-metil-2,3-dietilfenilo, 6-metil-2,3-dietilfenilo, 3-metil-2,4-dietilfenilo, 5-metil-2,4-dietilfenilo, 6-metil-2,4-dietilfenilo, 3-metoxi-2,5-dietilfe-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



nilo, 4-metil-2,5-dietilfenilo, 6-metil-2,5-dietilfenilo, 3-metil-2,6-dietilfenilo, 4-metil-2,6-dietilfenilo, 2-metil-3,4-dietilfenilo, 5-metil-3,4-dietilfenilo, 6-metil-3,4-dietilfenilo, 4-metil-3,5-dietilfenilo, 6-metil-3,5-dietilfenilo, 2,3,4-trietilfenilo, 2,3,5-trietilfenilo, 2,3,6-trietilfenilo, 2,4,5-trietilfenilo, 2,4,6-trietilfenilo ó 3,4,5-trietilfenilo.

Como restos arilo R, en caso dado sustituidos por uno ó varios átomos de cloro, sean mencionados: 4-clorofenilo, 2-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 3,4-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo,

10. 3-clorofenilo, 2-metil-4-clorofenilo, 4-metil-2-clorofenilo, 4-metil-3-clorofenilo, 2-etil-4-clorofenilo, 4-etil-2-clorofenilo, 2-metil-4,6-diclorofenilo, 2,4-dimetil-6-clorofenilo, 4-metil-2,6-diclorofenilo, 2,6-dimetil-4-clorofenilo, 2,5-dimetil-4-clorofenilo, 2,5-dimetil-3-clorofenilo, 2,4-dietil-6-clorofenilo,

15. 2,6-dietil-4-clorofenilo, 2,5-dietil-4-clorofenilo, 2,5-dietil-3-clorofenilo, 2-metil-4-etil-6-clorofenilo, 4-metil-2-etil-6-clorofenilo, 2-metil-5-etil-4-clorofenilo. Como grupos dialquilamino R entran en consideración: el grupo dimetilamino, dietilamino, d-n-propilamino, diisopropilamino,

20. di-n-butilamino, di-terc.butilamino, metil-etilamino, metil-n-propilamino, metil-isopropilamino, metil-n-butilamino, metil-terc.butilamino, etil-n-propilamino, etil-isopropilamino, etil-n-butilamino, etil-terc.butilamino, n-propil-n-butilamino, n-propil-terc.butilamino, isopropil-n-butilamino y el grupo

25. isopropil-terc.butilamino. Como restos arilo R<sub>1</sub> en caso dado sustituido por grupos alquilo y/o átomos de cloro entran en consideración los grupos ya mencionados para el grupo R.

Como ejemplos de los compuestos utilizables según la presente invención sean mencionados en detalle:

30. N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-bencenosulfonamida



- N-o-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-bencenosulfonamida  
N-p-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-bencenosulfonamida  
N-m-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-bencenosulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-metilsulfonamida
5. N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-clorometilsulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-N',N'-dimetilsulfamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-ciclohexilsulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-p-toluenosulfonamida  
N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-N',N'-dimetilsulfamida
10. N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-bencenosulfonamida  
N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-metilsulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-etilsulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-n-propilsulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-isopropilsulfonamida
15. N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-etilsulfonamida  
N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-n-propilsulfonamida  
N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-isopropilsulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-n-butilsulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-terc.butilsulfonamida
20. N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-n-butilsulfonamida  
N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-terc.butilsulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-N',N'-dietilsulfamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-N',N'-di-n-propilsulfamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-N',N'-diisopropilsulfamida
25. N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-N',N'-dietilsulfamida  
N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-N',N'-di-n-propilsulfamida  
N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-N',N'-diisopropilsulfamida  
N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-bencenosulfonamida  
N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-bencenosulfonamida
30. N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-metilsulfonamida



- N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-metilsulfonamida
- N-o-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-metilsulfonamida
- N-p-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-metilsulfonamida
- N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-o-toluenosulfonamida
- 5. N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-p-toluenosulfonamida
- N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-ciclohexilsulfonamida
- N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-ciclohexilsulfonamida
- N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-ciclohexilsulfonamida
- N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-metilciclohexilsulfonamida
- 10. N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-metilciclohexilsulfonamida
- N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-metildiciclohexilsulfonamida
- N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-metilciclohexilsulfonamida
- N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-cloroetilsulfonamida
- N-fenil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-cloroetilsulfonamida
- 15. N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-cloroetilsulfamida
- N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-cloroetilsulfamida
- N-o-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-cloroetilsulfonamida
- N-p-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-cloroetilsulfonamida
- N-o-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-N',N'-dimetilsulfonamida
- 20. N-p-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-N',N'-dimetilsulfonamida
- N-o-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-N',N'-dietilsulfamida
- N-p-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-N',N'-dietilsulfamida
- N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-N',N'-dimetilsulfamida
- N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-N',N'-dimetilsulfamida
- 25. N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-N',N'-dietilsulfamida
- N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-N',N'-dietilsulfamida
- N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-etilsulfonamida
- N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-etilsulfonamida
- N-o-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-etilsulfonamida
- 30. N-p-tolil-N-(triclorometilsulfenil)-etilsulfonamida



N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-o-toluenosulfonamida  
N-o-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-o-toluenosulfonamida  
N-p-tolil-N-(fluordiclorometilsulfenil)-p-toluenosulfonamida  
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-metilciclohexilsulfonamida

5. Cauchos adecuados para la preparación y la elaboración de mezclas a base de caucho natural y sintético son, por ejemplo, el caucho natural ó los polímeros sintéticos similares al caucho que se obtienen, por ejemplo, de diolefinas conjugadas, tales como butadieno, dimetilbutadieno, isopreno y sus homólogos, ó los copolímeros de tales diolefinas conjugadas con compuestos de vinilo polimerizables, tales como estireno, -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos.
- 10.

- Los retardadores a emplear según la presente invención se pueden incorporar al caucho por mezcla en forma usual, por ejemplo, en un laminador mezclador ó en un mezclador interno; se adicionan preferentemente antes o junto con la adición de los demás componentes. Se pueden, sin embargo, agregar también también como último de los componentes de la mezcla.
- 15.

- La cantidad de los retardadores según la presente invención deberá ascender preferentemente de un 0,05 a un 5,0 % en peso y especialmente a un 0,1 - 1,5 % en peso del caucho.
- 20.

- Las mezclas de caucho tratadas contienen naturalmente los aditivos usuales, necesarios para la vulcanización, tales como agentes de vulcanización y aceleradores. Los agentes de vulcanización, por ejemplo, azufre, se pueden emplear en la cantidad tradicional, por lo general en una cantidad de un 0,2 - 5,0 % en peso del caucho para la vulcanización. Como aceleradores sean mencionados, por ejemplo, los tiazoles, tales como el 2-mercaptobenzotiazol ó el disulfuro di-
- 25.
- 30.



benzotiacílico, las sulfenamidas, tales como la benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida, benzotiazil-2-terc.butilsulfenamida ó benzotiazilsulfenmorfolida, las guanidinas, tales como la difenilguanidina ó di-*o*-tolilguanidina, los ditiocarbamatos, tales como el dietilditiocarbaminato de cinc, y los tiuramos, tales como el disulfuro tetrametiltiurámico ó el monosulfuro tetrametiltiurámico.

5. También se pueden emplear mezclas de los aceleradores. Los aceleradores se emplean generalmente en cantidades de un 0,05 a un 5 % en peso del caucho.

10. La mezcla de caucho puede contener también otros adyuvantes conocidos, por ejemplo, materiales de carga activos ó inactivos, tales como creta y hollín, antioxidantes, antiozonantes, ceras, pigmentos, óxido de cinc, ácidos grasos, tales como ácido esteárico ó aceites de elaboración.

15. La vulcanización del caucho se puede realizar mediante calentamiento a las temperaturas usuales, preferentemente a una temperatura entre 120 y 170°C, pero también se puede trabajar a temperaturas más altas o más bajas.

20. Los compuestos reivindicados por la presente invención se pueden obtener por reacción de perclorometilmercaptano ó cloruro fluordiclorometanosulfénico con *N*-arilsulfonamidas ó bien con *N*-aril-*N'*,*N'*-dialquilsulfamidas.

25. Los ejemplos a continuación explican la invención. Los valores indicados en las tablas son partes en peso, referidas a 100,0 partes en peso de caucho.

Los métodos de ensayo se definen como sigue: (Véase también Kautschuk und Gummi; Kunststoffe 20, nº 3/1967, página 126 - 134, especialmente páginas 127 y 133).

385564



- Tiempo de pre-vulcanización: En analogía al Mooney-Scorch-time (véase DIN 53524) el tiempo determinado por la curva de valor de tensión-tiempo de calentamiento hasta aumentar el valor de tensión, con un alargamiento de un 300 %, en 20 puntos sobre el mínimo (vulcanización escalonada a 110°C)
- 5.
10. M 300 : Valor de tensión ( $\text{kp/cm}^2$ ) con un alargamiento de un 300 % según DIN 53 504, hoja 2.
- F : Resistencia a la tracción ( $\text{kp/cm}^2$ ) según DIN 53504, hoja 1, anillo normalizado R I.
15. D : Alargamiento a la rotura (%) según DIN 53 504, hoja 1, anillo normalizado R 1.
- H : Dureza (Shore A), DIN 53 505, zona A, probetas 4 mm.
- 20.
- Tiempo terminación vulcanización : Tiempo hasta alcanzar el 90 % del valor de tensión máximo (con un 300 % de alargamiento) a 140°C

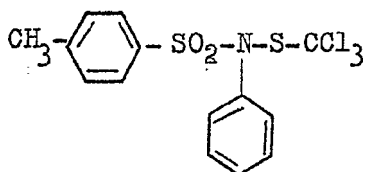
385564



Ejemplo 1

- 49 g (0,2 moles) de anilida de ácido p-toluenosulfónico se disuelven en 500 cc de tolueno. Se agregan 25 g de trietilamina y a 10-15° se gotea bajo agitación y enfriamiento una solución de 37 g (0,2 moles) de cloruro triclorometilsulfenilico en 50 cc de tolueno. Se agita entonces aún durante una hora a 15°C, el hidrocioruro de trietilamina precipitado se separa por succión y el disolvente se separa por destilación en vacío. El residuo cristalino se suspende en bencina ligera y se aspira. Para su limpieza se suspende el producto en metanol, se aspira y se lava con metanol. Se obtienen 59 g de cristales incoloros del p.f. 121 - 122°C.

15.



Análisis:	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}_2$	(396,5)
Calculado:	C 42,4    H 3,0    N 3,5	
Hallado :	C 43,1    H 3,3    N 3,9	

20.

- Empleando en lugar de anilida de ácido p-toluenosulfónico las amidas mencionadas bajo A en la tabla I a continuación y en lugar de cloruro triclorometilsulfenilico los cloruros sulfénicos mencionados bajo B se obtienen los productos de reacción C.

25.

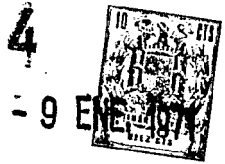







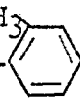

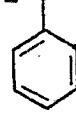





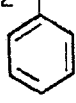





TABLA I

A	B	C	Fp .
$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-NH-}$ 	$\text{Cl-S-CCl}_3$	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-N-S-CCl}_3$ 	$110\text{-}112^\circ$
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-NH-}$ 	$\text{Cl-S-CCl}_3$	$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-N-S-CCl}_3$ 	$130\text{-}131^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-NH-}$ 	$\text{Cl-S-CCl}_3$	 $\text{-SO}_2\text{-N-S-CCl}_3$ 	$111\text{-}112^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-NH-}$ 	$\text{Cl-S-CCl}_3$	 $\text{-SO}_2\text{-N-S-CCl}_3$ 	$108\text{-}110^\circ$
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-SO}_2\text{-NH-}$ 	$\text{Cl-S-CCl}_3$	$\text{CH}_3$  $\text{-SO}_2\text{-N-S-CCl}_3$  $\text{CH}_3$	$104\text{-}105^\circ$
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-SO}_2\text{-NH-}$ 	$\text{Cl-S-CFCl}_2$	$\text{H}_3\text{C}$  $\text{-SO}_2\text{-N-S-CFCl}_2$  $\text{H}_3\text{C}$	$105^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-NH-}$ 	$\text{Cl-S-CFCl}_2$	 $\text{-SO}_2\text{-N-S-CFCl}_2$ 	$128\text{-}130^\circ$

385564



385564

En un laminador se prepararon las siguientes mezclas:

Nº de mezcla	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Caucho natural Smoked Sheets	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Acido esteárico	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Reblandecedor de aceite mineral aromático	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Hollín de estufa altamente resis- tente a la abrasión	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Reblandecedor de aceite mineral nafténico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Azufre	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfe- namida	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
N-nitrosodifenilamina (como comparación)	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- metilsulfonamida	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- clorometilsulfonamida	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- bencenosulfonamida	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-
N-o-tolil-N-(triclorometilsulfenil)- bencenosulfonamida	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- p-toluenosulfonamida	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- N',N'-dimetilsulfamida	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
N-fenil-N-(fluordiclorometilsul- fenil)-N',N'-dimetilsulfamida	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2

Las mezclas obtenidas se vulcanizan a presión a partir de 4 mm de grosor efectuándose los calentamientos escalonados a 110°C y 140°C. Se obtuvieron los resultados que se representan en la tabla II.

385564

En un laminador se prepar

Nº de mezcla	1	2	3	4
Caucho natural Smoked Sheets	100,0	100,0	100,0	100,0
Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0	5,0
Acido esteárico	3,0	3,0	3,0	3,0
Reblandecedor de aceite mineral aromático	2,5	2,5	2,5	2,5
Hollín de estufa altamente resis- tente a la abrasión	45,0	45,0	45,0	45,0
Reblandecedor de aceite mineral nafténico	2,5	2,5	2,5	2,5
Azufre	2,3	2,3	2,3	2,3
N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfe- namida	0,5	0,5	0,5	0,5
N-nitrosodifenilamina (como comparación)	-	0,6	-	-
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- -metilsulfonamida	-	-	0,2	-
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- -clorometilsulfonamida	-	-	-	0,2
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- -bencenosulfonamida	-	-	-	0,2
N-o-tolil-N-(triclorometilsulfenil)- -bencenosulfonamida	-	-	-	0,2
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- -p-toluenosulfonamida	-	-	-	0,2
N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)- N',N'-dimetilsulfamida	-	-	-	0,2
N-fenil-N-(fluordiclorometilsul- fenil)-N',N'-dimetilsulfamida	-	-	-	-

Las mezclas obtenidas se vulcanizan a presión a temperaturas de 4  
escalnados a 110°C y 140°C. Se obtuvieron los resultados que se

38 5564



prepararon las siguientes mezclas:

	4	5	6	7	8	9
100	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
50	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
30	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
25	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
45	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
25	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
23	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
-	0,2	-	-	-	-	-
-	0	0,2	-	-	-	-
-	-	-	0,2	-	-	-
-	-	-	-	0,2	-	-
-	-	-	-	-	0,2	-
-	-	-	-	-	-	0,2

as de 4 mm de grosor efectuándose los calentamientos que se representan en la tabla II.

38 F 564

39 55 64



TABLA II

Nº de la mezcla	Retardador de vulcanización	Tiempo de vulcanización a 110°C (min)	Tiempo de vulcanización a 140°C (min)	F (kg/cm <sup>2</sup> )	D (%)	M300 H (kp/cm <sup>2</sup> )	Valores mecánicos correspondientes al tiempo de vulcanización (Shore A)
1	Sin	62	22,0	244	540	114	62
2	N-nitrosodifenilamina (como comparación)	85	28,0	228	550	105	60
3	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-metilsulfonamida	88	26,3	237	544	110	61
4	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-clorometilsulfonamida	93	26,5	201	470	111	62
5	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-bencenosulfonamida	83	26,0	240	542	112	62
6	N-o-tolil-N-(triclorometil-sulfenil)-bencenosulfonamida	79	25,3	240	550	112	61
7	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-p-toluenosulfonamida	82	25,3	239	552	108	61
8	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-N',N'-dimetilsulfamida	79	25,2	235	545	110	61
9	N-fenil-N-(fluoroclorometil-sulfenil)-N',N'-dimetilsulfamida	84,5	25,5	242	540	113	62

395564

TABLA II

Nº de la mezcla	Retardador de vulcanización	Tiempo de vulcanización a 110°C (min)
1	Sin	62
2	N-nitrosodifenilamina (como comparación)	85
3	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-metilsulfonamida	88
4	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-clorometilsulfonamida	93
5	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-bencenosulfonamida	83
6	N-o-tolil-N-(triclorometil-sulfenil)-bencenosulfonamida	79
7	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-p-toluenosulfonamida	82
8	N-fenil-N-(triclorometil-sulfenil)-N',N'-dimetilsulfamida	79
9	N-fenil-N-(fluorclorometil-sulfenil)-N',N'-dimetilsulfamida	84,5

385564



Tiempo de vulcanización a 140°C (min).	Valores mecánicos correspondientes al tiempo de vulcanización.			
	F (kg/cm <sup>2</sup> )	D (%)	M300 (kp/cm <sup>2</sup> )	H (Shore A)
22,0	244	540	114	62
28,0	228	550	105	60
26,3	237	544	110	61
26,5	201	470	111	62
26,0	240	542	112	62
25,3	240	550	112	61
25,3	239	552	108	61
25,2	235	545	110	61
25,5	242	540	113	62



Como se aprecia corresponden los nuevos retardadores en una dosificación de un 0,2 % en peso por 100,0 partes en peso de caucho en su efecto retardador a la N-nitrosodifenilamina si ésta se emplea en una dosificación de un 0,6 % en peso.

5. Resulta por lo tanto que el nuevo retardador tiene una eficacia tres veces mayor en comparación con la N-nitrosodifenilamina, en parte se obtienen eficacias aún mayores (véase la tabla II).

El tiempo para la terminación de la vulcanización es, con las mezclas preparadas según la presente invención, por lo general más reducido que en las mezclas preparadas con N-nitrosodifenilamina. Se aprecia por lo tanto la muy favorable influencia de los compuestos a emplear según la presente invención sobre las características de vulcanización.

10.

15.-

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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 15 de noviembre de 1969, número P 19 57 484,6, acogiéndose 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, sobre: Procedimiento de vulcanización de mezclas de caucho natural y/o sintético; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30.

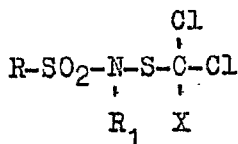
1.- Procedimiento de vulcanización de mezclas de

385564 9 ENE 1971



caucho natural y/o sintético, caracterizado porque comprende incorporar en dicha mezcla de caucho, como retardador de la vulcanización un compuesto de fórmula:

5.



10.- en la que R significa un resto alquilo, en caso dado sustituido por cloro, un resto cicloalquilo, un resto arilo, en caso dado sustituido por uno o varios grupos alquilo y/o átomos de cloro, un resto aralquilo ó un grupo dialquilamino, R<sub>1</sub> significa un resto arilo, en caso dado sustituido por uno ó varios grupos alquilo y/o átomos de cloro, y X significa cloro ó fluor.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como retardador de la vulcanización se incorpora N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-metilsulfonamida.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como retardador de la vulcanización se incorpora N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-clorometilsulfonamida.

25.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como retardador de la vulcanización se incorpora N-fenil-N-(triclorometilsulfenil)-bencenosulfonamida.  
5.- Procedimiento de vulcanización de mezclas de caucho natural y/o sintético, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 9 ENE. 1971

FABRIK FÜR KUNSTGUMMI BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmado: F. Hernández Ruiz