

401298

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 652-Sp.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE _____	_____
SubCLASE _____	_____



## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA VULCANIZACION DE CAUCHOS

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

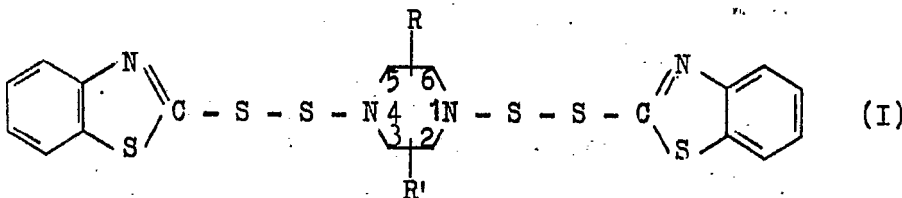
Int. Cl. <sup>a</sup> : 207 D, C08 C
--------------------------------------

El empleo de la 4,4-ditionmorfolina, en caso da do junto con aceleradores de la vulcanización (por ejemplo, sulfenamidas) ya es conocido para la vulcanización de cauchos naturales y sintéticos. La cantidad de azu-  
5. fra empleada se mantiene reducida (0 hasta 1,4 partes en



peso de caucho). La 4,4'-ditiomorfolina es sin embargo poco estable al almacenamiento y se descompone, a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, en el plazo de pocos meses.

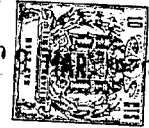
5. La presente invención se basa en el descubrimiento de que las bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazinas de fórmula



10. en la que R y R' son iguales o diferentes, y significan hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, son adecuados como agentes de vulcanización o bien como aceleradores de la vulcanización para cauchos naturales y sintéticos.

15. Tienen preferencia aquellos compuestos de fórmula (I), en las cuales los restos R significan hidrógeno o grupos metilo y se encuentran en la posición 2,5 ó 2,6. Son especialmente adecuados la bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazina; -2,5-dimetil-piperazina; -2,6-dimetil-piperazina.

20. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la vulcanización de cauchos naturales y sintéticos, que se caracteriza porque tales cauchos se calientan en mezcla con 0,4 a 5 partes en peso de un bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazina de fórmula (I),
25. referido a 100 partes en peso de caucho, a temperaturas de unos 100°C a 300°C.



Otro objeto de la presente invención es una mezcla conteniendo un caucho natural o sintético y 0,4 a 5,0 partes en peso de una bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazina de fórmula (I), referido a 100 partes en peso de caucho.

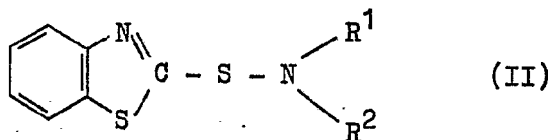
Según la presente invención se pueden emplear especialmente los cauchos libres de halógeno, que contienen enlaces C=C vulcanizables. Son especialmente adecuados el caucho natural, los cauchos diénicos, los cauchos polialquilénicos y los terpolímeros de etileno-propileno. Los cauchos diénicos, en el sentido de la invención, son especialmente los cauchos que se obtienen por polimerización o copolimerización de 1,3-dienos, libres de halógeno, preferentemente con 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, de butadieno, isopreno. Comonómeros adecuados son, por ejemplo, los compuestos aromáticos de vinilo tales como el estireno y los derivados de ácido acrílico o bien ácido metacrílico, tales como el acrilonitrilo o el metacrilonitrilo. Los terpolímeros de etilo-propileno son los cauchos que se han obtenido por polimerización de etileno, propileno y una diolefina no conjugada. La diolefina no conjugada, es decir el ter-componente, se puede presentar en el polímero en cantidades hasta un 20 % en peso. Los cauchos polialquilenameros son cauchos que se obtienen por polimerización abridora de anillo de ciclomonocolefinas con ayuda de catalizadores mixtos organometálicos. Son especialmente adecuados los cis- y trans-polipentenameros, que se forman por polimerización abridora del anillo de ciclopenteno.

Las bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazinas de fórmula (I) son nuevas. Se pueden obtener por reacción de



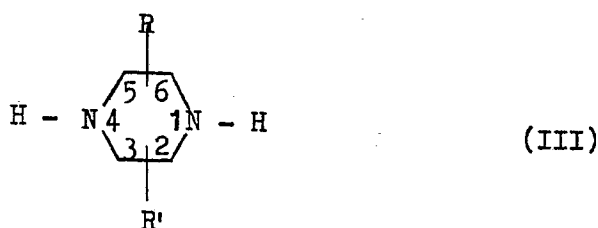
benzotiazol-2-sulfenamidas con azufre y una piperazina.

Benzotiazol-2-sulfenamidas, especialmente adecuadas, son los compuestos de fórmula



5. en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono.

Ejemplos de tales compuestos son el 2-amino-tio-  
 -benzotiazol, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-me-  
 10. til-2-benzotiazol-sulfenamida, N-etil-2-benzotiazol-sulfe-  
 namida, N,N'dimetil-2-benzotiazol-sulfenamida, N,N'dietil-  
 -2-benzotiazol-sulfenamida, N-isopropil-2-benzotiazol-sul-  
 fenamida, N,N'dipropil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-terc.bu-  
 til-2-benzotiazol-sulfenamida y benzotiacil-2-sulfenmorfo-  
 15. lido. Piperazinas adecuadas tienen la fórmula



en la que R y R' son iguales o diferentes y significan hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

Especialmente adecuada es la piperazina, la 2,5-  
 20. dimetilpiperazina y la 2,6-dimetilpiperazina. También se  
 pueden emplear mezclas de éstos compuestos.

Como disolventes para la reacción sirven, por ejemplo, los alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol,



isopropanol, butanol, isobutanol así como hidrocarburos tales como benceno, tolueno, xileno, dioxano, tetrahidrofurano y anisol.

5. La reacción se puede efectuar como está descrita, por ejemplo, en el ejemplo 5.

Las bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazinas de fórmula (I) poseen una elevada eficacia como agente de vulcanización. Se pueden emplear, por lo tanto, por sí solas. Se forman vulcanizados estables al envejecimiento con una deformación permanente baja.

Igualmente es posible emplear adicionalmente azufre en la vulcanización, no utilizándose preferentemente más de 1,5 partes en peso de azufre, referido a 100 partes en peso de caucho.

15. Las bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperazinas se mantienen estables, también después de varios meses de almacenamiento, a temperatura más elevada. No se presenta ninguna descomposición o disminución de la eficacia (véase ejemplo 3). Además los materiales mantienen su constitución pulverulenta durante el almacenamiento. No se presenta ninguna aglutinación, aglomeración u olor a amina. Una referencia de la buena estabilidad es, por ejemplo, en el caso de la bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperazina (insustituida) el punto de fusión extraordinariamente alto para un compuesto sulfenamida, de 187 - 188°C.

Los compuestos de la presente invención son, además, relativamente poco sensibles a los ácidos y se pueden por lo tanto emplear también en presencia de componentes de mezcla ácidos, sin que se presente ningún

30.



efecto adverso sobre su actividad.

- Una ventaja especial de las bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazinas es que no actúan solo como agentes de vulcanización sino simultáneamente también como aceleradores de la vulcanización. También es posible emplear, junto con las bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazinas, aceleradores de la vulcanización adicionales. Para ello son adecuados, especialmente, los aceleradores de vulcanización usuales del grupo de los compuestos tiazólicos. Ejemplo de ello son la N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida, N-terc.butil-2-benzotiazil-sulfenamida, 2-benzotiazol-tio-morfolina y 2-mercaptobenzotiazol. Además se puede emplear también la sal de cinc del 2-mercaptobenzotiazol y el disulfuro de dibenzotiazilo. También se pueden emplear aceleradores de vulcanización adicionales del grupo de los aceleradores tiurémicos, por ejemplo, disulfuro tetrametil-tiurémico, monosulfuro tetrametil-tiurémico o disulfuro dimetil-difenil-tiurémico.

- Otros aceleradores de la vulcanización adicionales adecuados son las tioureas, tales como la difeniltiourea, etilentiourea, dietiltiourea y dibutiltiourea.

- Por lo general se emplean para la vulcanización de cauchos las bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazinas de fórmula (I) en cantidades de aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 5,0 partes en peso por 100 partes de caucho.

Los ulteriores aceleradores o bien agentes de vulcanización se pueden emplear en las siguientes cantidades:

- Acelerador tiazólico, hasta en 2 partes en peso por 100 partes en peso de caucho;



Acelerador tiurámico, hasta en 1 parte en peso por 100 partes en peso de caucho;

Tioureas, hasta en 1 parte en peso por 100 partes en peso de caucho;

5. Azufre, hasta en 2,5 partes en peso por 100 partes en peso de caucho; y, para vulcanizados especialmente estables al envejecimiento, hasta en 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de caucho.

10. El procedimiento de vulcanización se realiza generalmente adicionando las bis-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazinas, y en caso dado los ulteriores aceleradores o bien agentes de vulcanización, a la mezcla de caucho por separado o en forma de una mezcla. La vulcanización se realiza por lo general a temperaturas de 120 hasta 15. unos 300°C, preferentemente 140 hasta 240°C. Para ello se pueden emplear todos los dispositivos de vulcanización usuales en la industria.

Los cauchos pueden contener los aditivos usuales, tales como materiales de carga, especialmente negros de humo, aceites minerales, plastificantes, aglutinantes, 20. aceleradores, activadores, especialmente ácido esteárico, ceras, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes protectores contra el ozono, agentes de propulsión, colorantes o pigmentos.

25. El procedimiento de vulcanización de la presente invención se explica mediante los ejemplos siguientes. Los métodos de comprobación empleados y las abreviaciones se han resumido en la tabla 1. La tabla 2 refleja la receta de ensayo empleada.



T a b l a 1

Métodos de ensayo

5. 1)  $t_i$  = Tiempo de iniciación de la vulcanización Determinado en analogía al Mooney-Scorchtime" (véase DIN 53 524) de la curva del valor de tensión - tiempo de calentamiento. Aumento del valor de tensión con una dilatación de un 200 % en 20 puntos sobre el mínimo (calentamiento por etapas)
10. 2)  $M_{300-max.}$  = Máximo del valor de tensión Valor de tensión máximo con una dilatación de un 300 % (kp/cm<sup>2</sup>), DIN 63 504, hoja 2
- 3)  $t_{90}$  = Tiempo de terminación de la vulcanización Tiempo hasta alcanzarse un 90 % del valor de tensión máximo con una dilatación de un 300 % a 15°C (calentamiento por etapas)
- 4) F = Resistencia a la rotura (kp/cm<sup>2</sup>), DIN 53 504, anillo normalizado R I
15. 5) D = Alargamiento a la rotura (%), DIN 53 540, hoja 1, anillo normalizado R I
- 6) H = Dureza (Shore a), DIN 53 505, zona A, probetas de 4 mm
- 7) E = Elasticidad de rebote (%), DIN 53 512, probetas de 4 mm
20. 8) Compression-set (%) = Según DIN 53 517; deformación constante de cilindros de 10 mm de altura, 10 mm  $\phi$ , tiempo: 22 hora/70°C o bien 70 horas/100°C.

Abreviaturas

25. CBS = N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
- OBS = 4-(benzotiazol-2-sulfenil-morfolino
- TBS = N-terc.butil-2-benzotiacil-sulfenamida
- MBT = 2-mercaptobenzotiazol
- ZMBT = sal de cinc del 2-mercaptobenzotiazol
- MBTS = disulfuro dibenzotiacílico

TMTD = disulfuro tetrametil-tiurámico  
 TMTM = monosulfuro tetrametil-tiurámico  
 MDS = 4,4'ditiomorfolino

T a b l a 2

5.	Receta de ensayo	Partes en peso (phr)
	Caucho natural (smodek shets)	100,0
	Hollin N (ISAF)	42,0
	Oxido de cinc	5,0
	Acido esteárico	3,0
10.	Plastificante de aceite mineral aromático	3,0
	Parafina	1,0
	Fenil-β-naftilamina	1,0
	N-fenil-N-isopropil-p-fenilendiamina	1,5

15. El ejemplo 1 muestra la superioridad de la bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperazina de la presente invención sobre la 4,4'-ditiomorfolina mencionada como comparación (Nº 1, 3, 5). En la misma dosificación dá la bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperazina (Nº 2, 4, 6) unos máximos de valor de tensión considerablemente superiores, unos tiempos de terminación de calentamiento más breves ( $t_{90}$ ) y unos valores mecánicos más favorables. Sin embargo, la sustancia según la presente invención posee una estabilidad a la reversión considerablemente superior.

25. El ejemplo 2 muestra la eficacia de la bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperazina (mezcla 8) como acelerador de la vulcanización. La sustancia según la presente invención dá, con igual dosificación (0,4 phr), un valor de tensión considerablemente superior, unos valores mecá-



nicos claramente mejores, especialmente, sin embargo, una resistencia a la tracción (F) y un " Compresión set" que la 4,4'-ditiomorfolina mencionada como comparación. Además del mayor valor de tensión, la sustancia de la presente invención también tiene en este caso la ventaja de un tiempo de terminación de la vulcanización ( $t_{90}$ ) claramente más corto que la sustancia comparativa 4,4'-ditiomorfolino (mezcla 7) mencionada.

El ejemplo 3 muestra la superior estabilidad al almacenamiento de la bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperizina, que después de almacenarse durante 3 meses a 50°C, no mostraba ninguna disminución de su eficacia (mezcla 11 y 12) en comparación con la 4,4'-ditiomorfolina, que después del mismo tiempo de almacenamiento muestra una clara disminución de eficacia (mezcla 9 y 10).

El ejemplo 4 muestra la influencia de las tioureas como aceleradores adicionales sobre la 4,4'-ditiomorfolina o bien bis-(2-benzotiazol-ditio)-piperazina. Al comparar las mezclas 13 y 14 se aprecia que la bis-(2-benzotiazol-ditio)-piperazina (mezcla 14) con difeniltiourea adicional ofrece una mejor estabilidad a la iniciación de la vulcanización, un valor de tensión más elevado, mejor resistencia a la tracción y una estabilidad a la reversión considerablemente mejor que la 4,4'ditiomorfolina (mezcla 13). También al emplear etilentioureas (mezclas 15 y 16) dá la bis-(2-benzotiazol-ditio)-piperazina (mezcla 16) mejor estabilidad a la reversión y resistencia a la tracción que la 4,4'ditiomorfolina (mezcla 15).

32-8-75

401298

29 MAR 1972



Ejemplo 1

(Caucho natural, receta de ensayo véase tabla 2)

Todas las indicaciones de peso en phr

Mezcla N.º:	1	2	3	4	5	6
4,4'-ditiomorfolino:	3,8	-	1,5	-	0,5	-
bis-(2-benzotiacil-ditio)-N,N'-piperazina :	-	3,8	-	1,5	-	0,5
CBS:	0,5	0,5	-	-	-	-
CBS:	-	-	0,6	0,6	0,5	0,5
Azufre:	-	-	0,6	0,6	1,35	1,35
Tiempo de iniciación de vulcanización a 130° (min.)	30	30	28	23	24	20
Máximo de valor de tensión (M <sub>300</sub> ) a 150°C (kp/cm <sup>2</sup> )	90	105	90	97	98	103
Tiempo de terminación del calentamiento t <sub>90</sub> a 150°C (min)	13	12	10	8,0	9,5	9,0
Estabilidad a la reversión después de 30 min./170°C (%)	67	84	67	82	67	72
F después de t <sub>90</sub> + 10 min./150°C	230	230	245	245	245	260
D	530	520	560	560	550	560
H	59	65	58	61	60	61
E	51	53	50	52	50	52

véase tabla 1



Ejemplo 2

Gaúcho natural, 42 phr hollín N 220 (ISAF)

Receta de ensayo véase tabla 2

(adicionalmente azufre: 2,35 phr, y GBS : 0,5 phr)

	Nº 7	Nº 8
	0,4 phr 4,4'-ditio- morfolina	0,4 phr bis- -(2-benzotia- zol-ditio)-pi- perazina
Tiempo de iniciación de vulcanización a 120°C (min.)	80	35
Tiempo de iniciación de vulcanización a 130°C (min.)	33	16
Máximo de valor de tensión (M <sub>400</sub> ) a 150°C (kp/cm <sup>2</sup> )	120	142
Tiempo de terminación del calentamiento t <sub>90</sub> a 150°C	29	13
Estabilidad a la reversión después de 30 minutos/170°C (%)	63	63
F después de t <sub>90</sub> + 10 min./150°C	170	235
D	530	560
H	52	60
E	42	46
Compression set		
22h/70°C etapa de calentamiento 20 minutos/150°C	41	26
30 minutos/150°C	37	22
70h/100°C etapa de calentamiento 20 minutos/150°C	92	68
30 minutos/150°C	88	56

} véase  
tabla 1

401298



Ejemplo 3

Ensayo de almacenamiento durante 3 meses a 50°C

Receta de ensayo véase tabla 2, adicionalmente CBS: 0,5 phr

Agente de vulcanización	Dosificación (phr)	M <sub>300</sub> -max a 150°C	F D H E				
			a 150°C/30 min.				
Nº 9 4,4'-ditiomorfolina	3,8	100	240	530	62	50	Material fresco, p.f.: 122°C
Nº 10 4,4'-ditiomorfolina <sup>1)</sup>	3,8	72  72 %	180	630	56	42	Después de almacenar 3 meses a 50°C  Valor de tensión residual en % del valor inicial
Nº 11 Bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperazina	3,8	118	255	535	63	52	Material fresco p.f.: 187 - 188°C
Nº 12 Bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperazina <sup>2)</sup>	3,8	117  99 %	250	530	63	52	Después de almacenar 3 meses a 50°C  Valor de tensión residual en % del valor inicial

- 1) Después de almacenar durante 3 meses está el material aglutinado, pegajoso, huele a amina, p.f. 110 - 118°C (sinteriza a partir de 95°C)
- 2) Después de un almacenamiento de 3 meses está el material pulverulento, seco, sin olor, p.f. 187 - 188°C.

401298

- 14 -

## Ejemplo 4

Caucho natural, componentes de mezcla véase

tabla 2, en cada caso 0,6 phr OBS

Agente de vulcanización (phr)	Thiourea (phr)	Azulfre (phr)	Tiempo de inicio de la vulcanización a 120°C (min.)	Máximo del valor de tensión (M <sub>300</sub> ) a 150°C (kp/cm <sup>2</sup> )	Estabilidad a la reversión después de 30' a 170°C (%)	F D H E		
No 13 4,4'-ditiomorfolina	difenil tio- urea 0,5	0,6	16	94	71	255	56	51
						a 90/150°C véase tabla 1		
No 14 bis-(2-benzotiazol-ditio)-piperazina	difenil tio- urea 0,5	0,6	22	100	81	270	59	52
						a 90/150°C véase tabla 1		
No 15 4,4'-ditiomorfolina	etilen- tio- urea 0,5	0,6	24	101	72	245	57	51
						a 90/150°C véase tabla 1		
No 16 bis-(2-benzotiazol-ditio)-piperazina	etilen- tio- urea 0,5	0,6	23	102	83	270	60	51
						a 90/150°C véase tabla 1		

401298

POOR  
QUALITY

401298

- 14 -

Ejemplo 4

Caucho natural, componentes de mezcla véase  
tabla 2, en cada caso 0,6 phr OBS

Agente de vulcanización (phr)	Tiourea (phr)	Azufré (phr)	Tiempo de iniciación de la vulcanización a 120°C (min.)	Máximo del valor de tensión (M <sub>300</sub> ) a 150°C (kp/cm <sup>2</sup> )	Tiempo de terminación de la vulcanización a 150°C (min.)	Estado de revulsión de 170 (
Nº 13 4,4'-ditiomorfolina	1,5	difenil tio- urea 0,5	0,6	16	94	9
Nº 14 bis-(2-benzotiazol-ditio)-piperazina	1,5	difenil tio- urea 0,5	0,6	22	100	8
Nº 15 4,4'-ditiomorfolina	1,5	etilen- tio- urea 0,5	0,6	24	101	9,5
Nº 16 bis-(2-benzotiazol-ditio)-piperazina	1,5	etilen- tio- urea 0,5	0,6	23	102	8,5



401298

.empo : ter- lnación e la alcani- ación 150°C (min.)	Estabili- dad a la reversion después de 30'/ 170°C (%)	F D H E			
		a $t_{90}/150^{\circ}\text{C}$ véase tabla 1			
9	71	255	570	56	51
8	81	270	590	59	52
9,5	72	245	570	57	51
8,5	83	270	590	60	51

POOR  
QUALITY

401298



Ejemplo 5

Obtención de bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-  
-piperazina.

5. 45,5 g (0,25 moles de 2-aminotiobenzotiazol se agitan con 8 g (0,25 gr-átomo) de azufre y 10,75 g (0,125 moles) de piperazina anhidra en 250 cc de isopropanol durante 2 horas a temperatura ambiente, después se calienta lentamente, en el plazo de 30 minutos, a 50°C y se agita durante 3 horas a esta temperatura. Se
10. enfría a 0°C, se separa mediante filtración por succión y el residuo se lava dos veces con 50 cc de isopropanol. A continuación se seca el producto en vacío a 50°C. Se obtienen 54 g de un polvo blando del p.f. 180 a 183°C. Después de recristalizar en dioxano, funde la bis-(2-benzotiazol-ditio)-N,N'-piperazina a 187 - 188°C.
- 15.

N O T A

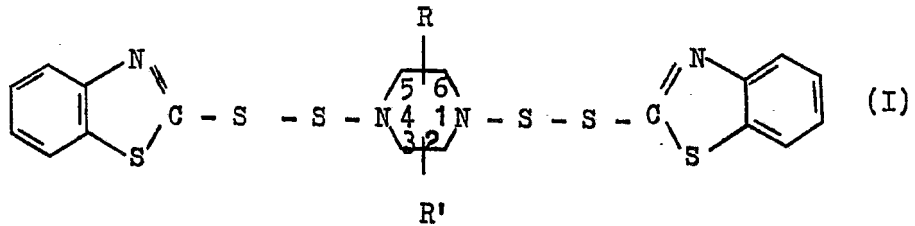
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 21 15 294.3 de 30 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo
25. tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA VULCANIZACION DE CAUCHOS; caracterizándose por lo si-

401298



guiente:

- 1.- Procedimiento para la vulcanización de cauchos, naturales y/o sintéticos, caracterizado porque comprende agregar al caucho una bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazina de fórmula I



- 10. en la que R y R', que son iguales o diferentes, significan hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y calentar a temperaturas comprendidas entre 120 y 300°C aproximadamente dicha mezcla.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-piperazina.

- 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-2,5-dimetilpiperazina.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona bis-2-benzotiazol-ditio-N,N'-2,6-dimetilpiperazina.

- 20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se agregan adicionalmente compuestos conocidos que actúan como aceleradores de la vulcanización.

- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado porque a los cauchos se agregan adicionalmente materiales de carga, aceites minerales, plastificantes, aglutinantes, activadores, ceras, agentes contra el envejecimiento, agentes protectores contra el ozono, propulsantes y/o colorantes o pigmentos.

5.

7.- Procedimiento para la vulcanización de cauchos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara..

10.

Madrid,

28 MAR. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODER  
p.p. Firmado: F. Hernández Rada