

402084

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 605-Sp.

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

402084

25



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la vulcanización de caucho natural y sintético preparado a partir de dienos libres de halógeno.

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, y DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER, entidad alemana, residente en Frankfurt/Main, respectivamente en la República Federal Alemana.

Int. Cl.: C08C/C08D

El objeto de la invención es un procedimiento para vulcanizar cauchos naturales y sintéticos preparados a partir de dienos libres de halógeno, en presencia de azufre y/o donadores de azufre y, especialmente, se relaciona con aceleradores de la vulcanización para di-

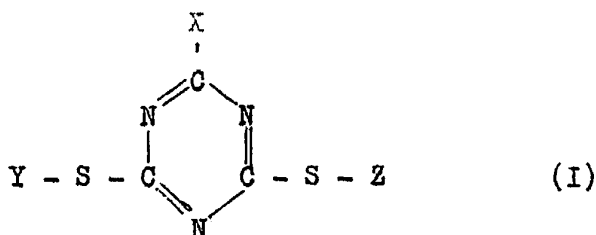
5.

POOR
QUALITY



cho procedimiento.

- Ya se conoce el empleo de los derivados de 1, 3,5-triazina de fórmula general (I) como aceleradores de la vulcanización para la vulcanización con azufre de cauchos diénicos (patente británica 1. 095.219).



10.

- En la fórmula general (I), X significa hidrógeno, restos alquilo, alquilo sustituido, alquenilo, alquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, aralquilo sustituido ó un heteroátomo que está enlazado con uno ó varios de los sustituyentes arriba indicados,

15.

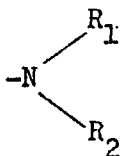
a) hidrógeno

b) el resto -S-R

en el que R significa un resto alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo o un sistema de anillo heterocíclico,

20.

c) el resto



25.

402084

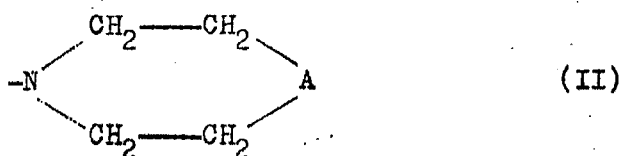


- 3 -

en la que R_1 y R_2 son restos iguales ó diferentes, significando hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo, arilo ó aralquilo

d) un resto de fórmula general (II)

5.



en la que A puede significar $>\text{CH}_2$, $>\text{O}$, $>\text{S}$ ó $>\text{NH}$, pudiendo H estar sustituido.

10.

La 2-dietilamino-4,6-bis-(ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina, que a continuación se denomina como acelerador de triazina B, es especialmente un acelerador de vulcanización adecuado para la vulcanización con azufre de cauchos diénicos que, también en bajas dosificaciones, proporciona elevados módulos en los vulcanizados.

15.

Los derivados de 1,3,5-triazina de fórmula general (I), y especialmente el acelerador B, tienen sin embargo una desventaja cuando se emplean como únicos aceleradores. Debido a que los mismos causan una lenta vulcanización, exigen un tiempo de curación relativamente largo. Su relación tiempo de flujo/tiempo de curado resulta por lo tanto desfavorable.

20.

25.

También es conocido que los aceleradores mercapto (véase S.Boström, Kautschuk-Handbuch, tomo 4, pags. 300 - 307 Stuttgart 1961) tales como disulfuro de diben



- zotiazilo (MBTS), 2-mercaptobenzotiazol (MBT) ó bien la sal de cinc del 2-mercaptobenzotiazol, al ser empleados como únicos aceleradores, dan unos módulos relativamente bajos, especialmente con dosificaciones de azufre bajas (unas 0,6 a 1,5 phr de azufre) tal y como se emplean en los sistemas de vulcanización "efficient" ó bien "semi efficient" para la obtención de vulcanizados resistentes al calor. Como referencia comparativa véase el ejemplo 2 (mezcla 7), en la que el disulfuro de dibenzotiazol (MBTS), en una dosificación de azufre de 1,0 phr, da un módulo relativamente bajo. Los aceleradores arriba mencionados, del grupo de los aceleradores mercapto, no tienen grandes rendimientos y por lo tanto se han de dosificar en una cantidad relativamente alta, especialmente al emplearse cantidades reducidas de azufre.
5. 10. 15.

- También se conoce el empleo de sulfenamidas de 2-mercaptobenzotiazol (véase Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición tomo 9, pag. 386. Verlag Urban & Schwarzenberg, München - Berlin 1957). Como se puede apreciar por el ejemplo 1, el representante de estas sulfenamidas más empleado en la práctica, la N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), no alcanza el rendimiento de los aceleradores de triazina B. Una dosificación de solo 0,5 phr de acelerador de triazina B proporciona prácticamente el mismo módulo máximo que una do
20. 25.

402084



- 5 -

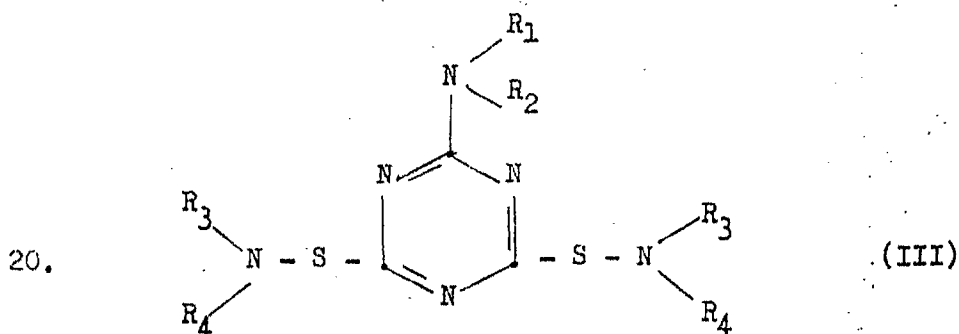
sificación 2 veces más alta de CBS (1,0 phr).

El cometido de la invención era encontrar una mezcla de aceleradores de vulcanización que eliminen la desventaja del tiempo de curado largo, sin influenciar la ventaja de los elevados módulos.

Este cometido se solucionó hallándose una mezcla de aceleradores especiales para la vulcanización.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para vulcanizar cauchos naturales y sintéticos preparados a partir de dienos libres de halógeno, en presencia de azufre y/o donadores de azufre y aceleradores de la vulcanización, caracterizado porque como acelerador de la vulcanización se emplean combinaciones de

a) compuestos de 2,4,6-triazina de fórmula general III



en la que los restos R_1 y R_2 son iguales ó diferentes y significan hidrógeno, grupos alquilo rectos ó ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, grupos fenilo, ó R_1 y R_2 forman juntos un anillo de 5 a 7 miembros, que en caso dado contiene, como ulterior heteroátomo, un átomo



de oxígeno; donde R_3 y R_4 son restos alquilo iguales ó diferentes, de cadena recta ó ramificada, con 1 a 6 átomos de carbono, donde además los restos R_3 y R_4 pueden formar juntos un anillo de 5 a 7 miembros, que en caso dado pueden contener, como heteroátomo, un átomo de oxígeno y donde, además, uno de los restos R_3 ó R_4 también puede significar hidrógeno.

5. b) un acelerador de la vulcanización del grupo de los aceleradores tiazólicos y, en caso dado,
10. c) un acelerador de la vulcanización del grupo de los aceleradores tiurámicos.

El objeto de la invención son, además, las mezclas de los aceleradores de la vulcanización así como sus mezclas con cauchos naturales y sintéticos preparados a partir de dienos libres de halógeno.

15. Preferentemente se emplea, como acelerador de la vulcanización, una mezcla compuesta de 2-dietilamino-4,6-bis-(ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina (véase grupo a), disulfuro de dibenzotiazilo ó N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (véase grupo b) y, en caso dado, disulfuro ó monosulfuro tetrametiltiurámico (véase grupo c).

Como ulteriores compuestos adecuados del grupo a) de fórmula general (III) sean mencionados:

25. 2-metilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
2-etilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina

402084

- 7 -



- 2-n-propilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-iso-propilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
5. 2-n-butilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-iso-butilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-dimetilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
10. 2-Di-n-propilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-Di-iso-propilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
15. 2-Di-n-butilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-di-iso-butilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-metilamino-4,6-bis-(N-terc.-butil-sulfenamido)-s-triazina
20. zina
- 2-etilamino-4,6-bis-(N-terc.-butil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-n-propilamino-4,6-bis-(N-terc.-butil-sulfenamido)-s-triazina
25. 2-iso-propilamino-4,6-bis-(N-terc.-butil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-n-butilamino-4,6-bis-(N-terc.-butil-sulfenamido)-s-

402084



- 8 -

- triazina
2-iso-butylamino-4,6-bis-(N-terc.-butyl-sulfenamido)-s-
triazina
2-dimetilamino-4,6-bis-(N-terc.-butyl-sulfenamido)-s-
5. triazina
2-diethylamino-4,6-bis-(N-terc.-butyl-sulfenamido)-s-
triazina
2-Di-n-propilamino-4,6-bis-(N-terc.-butyl-sulfenamido)-
s-triazina
10. 2-Di-iso-propilamino-4,6-bis-(N-terc.-butyl-sulfenamido)-
s-triazina
2-Di-n-butylamino-4,6-bis-(N-terc.-butyl-sulfenamido)-s-
triazina
2-Di-iso-butylamino-4,6-bis-(N-terc.-butyl-sulfenamido)-
15. s-triazina
2-metilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
na
2-etilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
na
20. 2-n-propilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-
triazina
2-iso-propilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-
triazina
2-n-butylamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
25. zina
2-iso-butylamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-

402084



- 9 -

- triazina
- 2-dimetilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-dietilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
5. zina
- 2-Di-n-propilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-Di-iso-propilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
10. 2-Di-n-butilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-Di-iso-butilamino-4,6-bis-(N-morfolinil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-terc.-butilamino-4,6-bis-(N-terc.-butil-sulfenamido)-s-triazina
15. s-triazina
- 2-amino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-morfolino-4,6-bis-(N-piperidino-sulfenamido)-s-triazina
- 2-anilido-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
- 2-difenilamino-4,6-bis-(N-ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina
20. zina

Como aceleradores de la vulcanización del grupo de los aceleradores tiazólicos (grupo b) sean mencionados, por ejemplo:

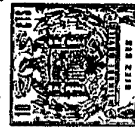
- N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS), disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), sal de cinc del 2-mercaptobenzotiazol, N-terc.-butil-2-
- 25.



- benzotiazol-sulfenamida (TBS) y 4-(benzotiazol-2-sulfenil)-morfolina (OBS). Preferentemente se emplea la N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida y el disulfuro di-benzotiazólico. Como aceleradores de la vulcanización
5. del grupo de los aceleradores tiurámicos (grupo c), que en caso dado se pueden emplear simultáneamente, sean mencionados, por ejemplo:
- Disulfuro tetraetiltiurámico (TETD), monosulfuro tetrametiltiurámico (TNTN), disulfuro dimetildifeniltiurámico y disulfuro tetrametiltiurámico (TNTD). Preferente-
10. mente, se emplea el disulfuro tetrametiltiurámico y el monosulfuro tetrametiltiurámico.

- Mediante el procedimiento de la presente invención se logra eliminar la desventaja de los largos
15. tiempos de curado de los aceleradores de triazina sin reducir desfavorablemente su ventaja principal, que es la de lograr elevar los módulos ya con bajas dosificaciones. Las combinaciones de la presente invención le gran, por lo tanto, con breves tiempos de curado, en
20. pequeñas dosificaciones, unos elevados módulos y por lo tanto trabajan en forma muy económica. No era de prever que mediante la sustitución de una parte del ace lerador triazínico, que usado sólo tiene un alto rendimiento, por un acelerador tiazólico, que empleado sólo
25. tiene un considerable menor rendimiento, se mantuviera el elevado grado de reticulación de los vulcanizados.

402084



- 11 -

Los componentes individuales a, b y c de la com
binación aceleradora de la presente invención se pueden
emplear ventajosamente en las siguientes cantidades (par
tes en peso, referido a 100,0 partes en peso de caucho):

5. Acelerador triazínico, de 0,05 - 3 aproximadamente, pre-
ferentemente 0,1 - 0,5
Acelerador tiazólico, de 0,1 - 4 aproximadamente; prefe-
rentemente 0,1 - 0,5
Acelerador tiurámico, de 0 - 2 aproximadamente, prefe-
10. rentemente 0,01 - 0,5

La cantidad de azufre a emplear asciende a 0,2
- 4 partes en peso. También los donadores de azufre, ta
les como la N,N'-ditiobismorfolina, tetrasulfuro dipen-
tametilentiurámico, N,N'-ditiobishexahidro-2H-azepinona-
15. (2), 2-benzotiazilditio-N-morfolida, pueden ser emplea-
dos.

El procedimiento de la presente invención es
adecuado para la vulcanización de todos los cauchos dié
nicos, con excepción del policloropreno; como ejemplos
20. sean mencionados:

- Caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho natural (NR),
caucho de nitrilo (NBR), polibutadieno (BR), poliisopre-
no(IR), trans-polipentenamero (Trans-PA), (véase caucho
y goma, Kunststoffe 23, 502 ff (1970) Verlag für Radio,
25. Photo und Kinotechnick, Berlin). Preferentemente se em
plean los cauchos de estireno-butadieno.



- También se pueden emplear las mezclas de diferentes cauchos diénicos. Los componentes individuales del sistema acelerador se pueden agregar a los cauchos diénicos ó bien a las mezclas de caucho antes de la vulcanización, bien por separado, ó en forma de una mezcla, ó de una mezcla previa de caucho-acelerador (véase Ullmann's ENcylopädie der technischen Chemie, 3ª edición, Verlag: Urban Schwarzenberg, München-Berlin 1957, tomo 9, pag. 364.
- 5.
10. Los cauchos diénicos pueden contener todos los aditivos usuales, tales como materiales de carga, especialmente negro de humo, aceites minerales, plastificantes, aglutinantes, activadores de la aceleración, especialmente ácido esteárico, cera, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes protectores contra el ozono, agentes de propulsión, colorantes, pigmentos.
- 15.
20. Los materiales de carga, tal y como las diferentes clases de negro de humo empleados en la industria elaboradora del caucho, además el ácido silícico, especialmente el ácido silícico de partícula fina, obtenido en fase gaseosa, así como el ácido silícico hidrofóbico y los óxidos de metales de partícula fina, incluyendo los óxidos mixtos y las mezclas de óxido, son valiosos componentes de mezcla.
25. La vulcanización de los cauchos diénicos se efectúa generalmente a temperaturas entre unos 100°C y unos 300°C, preferentemente a 140°C - 240°C. Para ello se pueden emplear todos los procedimientos de vulcani-

402084

- 13 -



zación usuales en la técnica, tales como calefacción en prensas, calentamiento con vapor vivo, aire caliente, baño de sal, lecho fluido, frecuencia ultra-alta y tubo de vapor.

5. La eficacia de una combinación aceleradora según la presente invención en caucho de estireno-butadieno se muestra por el ejemplo 1. El acelerador de triazina B (mezcla 2) exige largos tiempos de curado (t_{90}). El disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS) sólo (mezcla 4)
10. en la misma dosificación (0,5 phr) proporciona un módulo algo más bajo y necesita asimismo largos tiempos de curado.

- La combinación de la presente invención de 0,25 phr de acelerador de triazina B y 0,25 phr de MBTS
15. (mezcla 3) tiene, sorprendentemente, un tiempo de curado mucho más corto que el MBTS sólo y necesita ante todo solamente un 67% del tiempo de curado de B sólo. El módulo que se obtiene con la combinación es claramente superior al de los dos componentes individuales en igual
20. dosificación total.

- El ejemplo 1 muestra el elevado rendimiento del acelerador de triazina B que, con solo una dosificación de 0,5 phr (mezcla 2), prácticamente alcanza el mismo módulo máximo que con 1,0 phr de N-ciclohexilben-
25. zotiazol-2-sulfenamida (CBS) (Mezcla 1), pero exige sin



embargo un tiempo de curado dos veces más largo (t_{90}). Las combinaciones de acelerador empleadas en la práctica para la vulcanización con azufre de cauchos diénicos se compone de aceleradores mercapto, tales como 2-mercaptobenzotiazol (MBT) ó bien disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS) y difenilguanidina (DPG) (véase S. Boström Kautschuk-Handbuch, tomo 4, Stuttgart 1961, pag. 300 - 304 y pag. 320 - 321).

- El ejemplo 1 muestra también la superioridad
10. de una combinación según la presente invención del acelerador de triazina B con disulfuro de dibenzotiazilo, que aquí contiene, como acelerador adicional, disulfuro tetrametiltiurámico (mezcla 5) sobre una combinación usual en la práctica de disulfuro de dibenzotiazilo y di
15. fenilguanidina (mezcla 6). La combinación aceleradora de la presente invención (mezcla 5) se compone de un total de solo 0,3 phr de acelerador en comparación con un total de 1,0 phr de acelerador en la mezcla 6, pero sin embargo la combinación es superior en considerables puntos, dando una mejor estabilidad a la iniciación de la
20. vulcanización, un mayor módulo máximo y prácticamente los mismos tiempos de curado.

- El ejemplo 2 muestra la eficacia de una combinación según la presente invención de disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS) y el acelerador de triazina B (mezcla
- 25.

402084



- 15 -

8) en comparación con el acelerador de triazina sin combinar B (mezcla 9) en cada caso con igual dosificación en una dosificación baja de azufre (1,0 phr), tal y como se puede emplear para la obtención de vulcanizados resistentes al calor.

5. Con ésta baja dosificación de azufre, el disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS) (mezcla 7) proporciona solamente un módulo relativamente bajo. La combinación según la presente invención (mezcla 8) proporciona un módulo considerablemente superior al del MBTS y hasta uno superior al del acelerador de triazina sin combinar B (mezcla 9). El tiempo de calentamiento (t_{90}) es algo más corto que en los productos sin combinar.

10. El ejemplo 3 muestra la eficacia de la combinación aceleradora de la presente invención en el caucho natural. El disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS) solo (mezcla 10) dá un módulo relativamente bajo. Las mezclas 11, 12 y 13, en las cuales se pueden emplear combinaciones de MBTS y el acelerador de triazina B como acelerador de la vulcanización, dan unos módulos claramente superiores que la mezcla 10 y en parte, hasta superiores a los de la mezcla 14 que contiene solamente el acelerador de triazina B. Ante todo exigen sin embargo las mezclas 11, 12 y 13 un tiempo de curado más corto (t_{90}) que las mezclas 10 y 14 con los componentes individuales sin combinar.



- El ejemplo 4 muestra los resultados que se obtienen con la combinación del acelerador de triazina B con N-ciclohexil-benzotiazol-2-sulfenamida (CBS). El CBS solo, (mezcla 15) dá un módulo considerablemente inferior que el acelerador de triazina puro B (mezcla 17). La combinación según la presente invención (mezcla 16) de ambos aceleradores dá prácticamente el mismo módulo como el acelerador de triazina puro con un tiempo de curado más breve que éste.
10. Mediante adición de una cantidad muy pequeña de monosulfuro tetrametiltiurámico (TMTM) se obtiene sin embargo una combinación de mayor rendimiento (mezcla 18). Esta combinación que en total contiene solo 0,47 phr de aceleradores dá la misma estabilidad de iniciación de vulcanización, los mismos módulos y el mismo tiempo de curado como 1,0 phr de CBS (mezcla 15). Esta combinación según la presente invención del acelerador de triazina B, el acelerador de tiazol N-ciclohexil-benzotiazol-2-sulfenamida (CBS) y el acelerador tiurámico, monosulfuro tetrametiltiurámico (TMTM) es, debido a su mayor rendimiento, mucho más económico que la N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS); representa una forma de ejecución preferente el procedimiento de la presente invención.
- 15.
- 20.
25. Los datos indicados en los ejemplos siguientes

402084



- 17 -

se obtuvieron como sigue:

- Con las recetas de ensayo indicadas en la tabla 1 se prepararon, en un mezclador interno mezclas de caucho en la forma usual. El azufre y los aceleradores de vulcanización se mezclaron ulteriormente en un laminador. De las mezclas se prepararon probetas de ensayo de 4 mm de grosor mediante vulcanización a presión (calentamiento gradual a las temperaturas indicadas en los ejemplos). Los distintos datos se obtuvieron mediante los métodos de ensayo mencionados en la tabla 2.

Tabla 1

Componentes de mezcla (phr)	Recetas de ensayo	
	(Ejemplo 1, 2, 4)	(Ejemplo 3)
Caucho de estireno-butadieno	100,0	-
Caucho natural (Smoked Sheets)	-	100,0
Negro de humo de horno altamente resistente a la abrasión (N 330, HAF)	45,0	-
Negro de humo N 220, ISAF	-	42,0
óxido de cinc	5,0	5,0
Aceite mineral aromático	4,0	3,0
aceite mineral nafténico	4,0	-
ácido esteárico	1,5	3,0
fenil- ψ -naftilamina	0,5	1,0
N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina	1,5	1,5
Azufre	} como se ha indicado en los ejemplos.	
Acelerador		



Tabla 2

Métodos de ensayo y abreviaciones

- 1) tiempo de iniciación de la vulcanización En analogía al Mooney-scorch-time (véase DIN 53,524) determinado de la curva de módulo-tiempo de curado. Aumento del módulo con un alargamiento de un 300% en 20 puntos sobre el mínimo (calentamiento gradual)
- 2) M 300, M 400 Módulo a 300 % ó bien 400 % de alargamiento (kp/cm²), DIN 53 504, hoja 2
- 3) Tiempos de curado t₉₀ - (minutos) Tiempo hasta alcanzar un 90% del módulo máximo con un alargamiento de 300 ó bien 400 %, a las temperaturas indicadas.

Ejemplo 1

Caucho de estireno-butadieno 1,8 phr azufre
(receta de ensayo I, véase tabla 1)

Mezcla nº	Acelerador de la vulcanización	Dosificación (phr)	Tiempo de iniciación de la vulcanización a 130°C (Min).	M 300 ²) Máximo de valor de tensión ²) a 150°C	Tiempo de calentamiento a 150°C (Min)
1	CBS	1,0	35	99	24
2	B	0,5	43	98	54
3	{ B MBTS	0,25 0,25	38	113	36
4	MBTS	0,5	35	95	45
5	{ B MBTS TMTD	0,1 0,1 0,1	23	94	24
6	{ MBTS DPG	0,6 0,4	20	88	23

402084



- 19 -

Ejemplo 2

Caucho de estireno-butadieno 1,0 phr azufre

(receta de ensayo I véase tabla 1)

Mezcla nº	Acelerador de la vulcanización	Dosificación. (phr)	Tiempo de iniciación de la vulcanización a 130°C (Min)	M 300 ²) Máximo de valor de tensión ²) a 150°C	Tiempo de calentamiento a 150°C (Min)
7	MBTS	0,5	45	90	41
8	{ B MBTS	0,25 0,25	43	112	38
9	B	0,5	53	104	40

Ejemplo 3

Caucho natural 2,35 phr azufre

(receta de ensayo II, véase tabla 1)

Mezcla nº	Acelerador de la vulcanización	Dosificación. (phr)	Tiempo de iniciación de la vulcanización a 130°C (Min).	M 300 ²) Máximo de valor de tensión ²) a 150°C	Tiempo de calentamiento a 150°C (Min)
10	MBTS	0,5	18	88	12
11	{ B MBTS	0,125 0,375	20	98	10,5
12	{ B MBTS	0,25 0,25	25	105	10
13	{ B MBTS	0,375 0,125	35	108	10,5
14	B	0,5	53	102	16

Ejemplo 4

Caucho de estireno-butadieno, 1,8 phr azufre

(receta de ensayo I, véase tabla 1)

Mezcla nº	Acelerador de la vulcanización	Dosificación (phr)	Tiempo de iniciación de la vulcanización a 130°C (Min).	M 300 ²) Máximo de valor de tensión ²) a 150°C	Tiempo de calentamiento a 150°C (Min).
15	CBS	1,0	40	96	24
16	{ B CBS	0,5 0,5	53	120	28
17	B	1,0	55	121	36
18	{ B CBS TMTM	0,2 0,2 0,07	40	97	24

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, corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 26 de abril de 1.971, bajo el número 21 20 288.0, acogéndose por 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 PARA LA VULCANIZACION DE CAUCHO NATURAL Y SIN
15. TETICO PREPARADO A PARTIR DE DIENOS LIBRES DE HALÓGENO;

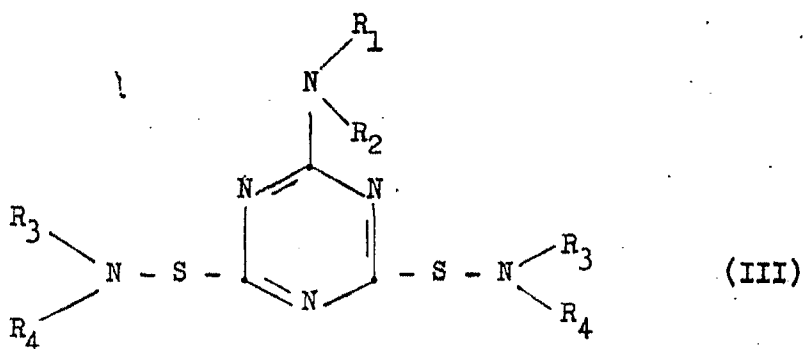
MCE



caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la vulcanización de caucho natural y sintético preparado a partir de dienos libres de halógeno, en presencia de azufre y/o donadores de azufre y aceleradores de la vulcanización, caracterizado porque se emplean a) compuestos de 2,4,6-triazina de fórmula general (III),

10.



15.

- en la que los restos R_1 y R_2 son iguales ó diferentes y significan hidrógeno, grupos alquilo rectos ó ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, grupos fenilo, ó R_1 y R_2 forman juntos un anillo de 5 a 7 miembros, que en caso dado contienen como ulterior heteroátomo un átomo de oxígeno; donde R_3 y R_4 son restos de alquilo iguales ó diferentes, de cadena recta ó ramificada, con 1 a 6 átomos de carbono, donde además los restos R_3 y R_4 pueden formar juntos un anillo de 5 a 7 miembros, que en caso dado puede contener como heteroátomo un átomo de oxígeno

ME

402084



- 22 -

no y donde además uno de los restos R_3 ó R_4 también puede significar hidrógeno,

b) un acelerador de la vulcanización del grupo de los aceleradores tiazólicos y, en caso dado,

5. c) un acelerador de la vulcanización del grupo de los aceleradores tiurámicos.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como acelerador de la vulcanización se emplea una mezcla de

10. a) un compuesto de 2,4,6-triazina de fórmula general (III) en la que los restos R_1 a R_4 tienen el significado arriba indicado,
- b) un acelerador de la vulcanización del grupo de los aceleradores tiazólicos, compuesto de disulfuro de dibenzotiazilo, 2-mercapto-benzotiazol, sal de cinc del 2-mercaptobenzotiazol, N-ciclohexil-benzotiazol-2-sulfenamida, N-terc.-butil-benzotiazol-2-sulfenamida, 4-(benzotiazil-2-sulfenil)-morfolina,
15. c) en caso dado un acelerador de vulcanización del grupo de los aceleradores tiurámicos, compuesto de disulfuro tetrametiltiurámico, disulfuro tetraetiltiurámico, monosulfuro tetrametiltiurámico, disulfuro dimetildifeniltiurámico.
- 20.

- 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como acelerador de la vulcani
- 25.

ME

40208425 ABR 1972



- 23 -

zación se emplea una mezcla compuesta de 2-dietilamino-4,6-bis-(ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina, disulfuro de dibenzotiasilo y en caso dado disulfuro tetrametil-tiurámico.

5. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como acelerador de la vulcanización se emplea una mezcla compuesta de 2-dietilamino-4,6-bis-(ciclohexil-sulfenamido)-s-triazina, N-ciclohexil-benzotiazol-2-sulfenamida y en caso dado monosulfuro tetrametiltiurámico.

10. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque como acelerador de la vulcanización se emplea una mezcla que contiene 0,05 - 3 partes en peso de un compuesto mencionado bajo a), 0,1 - 4,0 partes en peso de un compuesto mencionado bajo b) y en caso dado hasta 2,0 partes en peso de un compuesto mencionado bajo c), referido a 100 partes en peso de caucho.

20. 6ª.- Procedimiento para la vulcanización de caucho natural y sintético preparado a partir de dienos libres de halógeno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

25 ABR. 1972

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, y
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHETDEANSTALT
J. GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ
VORMALS ROESSLER; ~~de la Fábrica de Goma Farafar~~

mg