



Int. Cl.:	B 29H
	C08J // B 29H

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

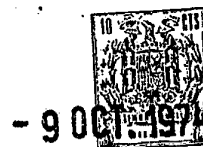
por "UN METODO PARA MEJORAR LA ADHESION ENTRE UNA COMPOSICION ELASTOMERICA VULCANIZABLE Y UNA SUPERFICIE METALICA" a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

- 0 -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la unión de composiciones elastoméricas vulcanizables a metales.

En la producción de artículos de caucho, como por ejemplo, llantas de neumático, correas, cintas transportadoras provistas con elementos metálicos de refuerzo, tubos equipados con cables o alambres de refuerzo y, en general, en la producción de todos los artículos de caucho en donde se refuerza el caucho con metal, es necesario obtener entre el metal y la composición elastomérica una unión fuerte y duradera para asegurar una buena eficacia.



cia y larga vida de los artículos producidos.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que entre las composiciones elastoméricas vulcanizables y los metales se producen uniones excepcionalmente buenas cuando

5. se adiciona a la composición elastomérica vulcanizable un compuesto con actividad desactivante del metal y se vulcanizan luego las composiciones mientras se encuentran en contacto con el metal. Los compuestos particularmente apropiados dentro de esta amplia definición son aquellos que
10. tienen, por lo menos, dos átomos de nitrógeno enlazados directamente entre sí, completándose las exigencias restantes de la valencia de cada átomo de nitrógeno con el enlace a hidrógeno o a un radical orgánico. Al parecer, la actividad de estos compuestos en promover la adhesión puede
15. atribuirse en gran medida a los átomos N-N. Debido a que el radical orgánico parece tener una importancia secundaria, se considera que este invento puede abarcar prácticamente todos los compuestos que contengan -N-N- con eficacia desactivadora de metal independientemente de los radicales orgánicos específicos implicados.
- 20.

Estos compuestos orgánicos que contienen -N-N- son, por ejemplo, hidrazinas alquiladas y/o ariladas, hidrazidas de ácidos carboxílicos y/o ácidos carbónico, hidrazonas de aldehidos y cetonas y sistemas de anillo heterocíclico, que pueden contener otros heteroátomos aparte

25. del grupo -N-N-, por ejemplo, oxígeno o azufre.

Una clase de los compuestos desactivadores de metal de este invento se representa por la fórmula genérica



- tituido por metilo, butilo terciario o grupos octílicos terciarios; o un grupo alcoxfenílico con 7 a 24 átomos de carbono, especialmente 8 a 18, como, por ejemplo, difenilo substituido por metoxilo, propoxilo, butoxilo, hexoxilo,
5. octoxilo, deciloxilo, dodeciloxilo, tetradeciloxilo u octadeciloxilo.

- Ejemplos de radicales aralquílicos o fenílicos representados por R y R', respectivamente, cuyos radicales pueden estar substituidos por uno o dos grupos alquílicos comprendiendo cada uno de 1 a 4 átomos de carbono y/o un grupo hidroxílico son: el radical 4-hidroxi-2-fenil-etílico, 4-hidroxifenílico, 3-tercibutil-4-hidroxi-beta-feniletílico, 3-metil-4-hidroxifenílico, 2-hidroxi-3,5-di-tercibutil-fenílico y el radical 3,5-di-isopropil-4-hidroxi-beta-feniletílico, sin embargo, más concretamente, el radical 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-beta-feniletílico y 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenílico.
- 10.
- 15.

- Cuando en la fórmula I X representa un radical alquilénico con 1 a 8 átomos de carbono, éste puede ser, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno u octileno. Son embargo, X puede representar también un radical fenilénico como el radical 1,3- o 1,4-fenilénico o un radical naftilénico como el radical 2,6- o 1,4-naftilénico.
- 20.

- Los compuestos más preferidos de la fórmula I son aquellos en donde R y R' son idénticos. Los compuestos de la fórmula I particularmente valiosos son aquellos en donde R y R' son idénticos, X es el enlace directo o metileno o n es 0.
- 25.



- Los compuestos asimétricos preferidos de la fórmula I son aquellos en donde R y R' representan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, 3,5-di-terciobutil-4-hidroxi-beta-feniletilo, 3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenilo, fenilo, clorofenilo, diclorofenilo, alquilfenilo con 7 u 8 átomos de carbono, alcoxifenilo con 7 u 8 átomos de carbono o naftilo y X representa el enlace directo o n es 0.
- 5.

- Los compuestos simétricos preferidos de la fórmula I son los compuestos en donde R y R' son idénticos y cada uno representa alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, hidrox-beta-feniletilo o hidroxifenilo di-substituído por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, clorofenilo, diclorofenilo, alquilfenilo con 7 a 12 átomos de carbono, alcoxifenilo con 7 a 12 átomos de carbono o naftilo y X representa el enlace directo o n es 0.
- 10.
- 15.

- Un segundo grupo preferido de los compuestos simétricos utilizable según el invento son los compuestos en donde R y R' son idénticos y cada uno representa alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, hidrox-beta-feniletilo o hidroxifenilo di-substituído por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, clorofenilo, diclorofenilo, alquilfenilo con 7 a 12 átomos de carbono, alcoxifenilo con 7 a 12 átomos de carbono o naftilo y X representa un radical alquilénico con 1 a 8 átomos de carbono.
- 20.
- 25.

Un tercer grupo preferido de compuestos simétricos de la fórmula I son los compuestos en donde R y R'



- son idénticos y cada uno representa alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, hidroxibeta-feniletilo o hidroxifenilo di-substituído por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, clorofenilo, diclorofenilo, alquilfenilo con 7 a 14 átomos de carbono, alooxifenilo con 7 a 18 átomos de carbono o naftilo y X representa fenileno o naftileno.
- 5.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos de la fórmula I utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes :

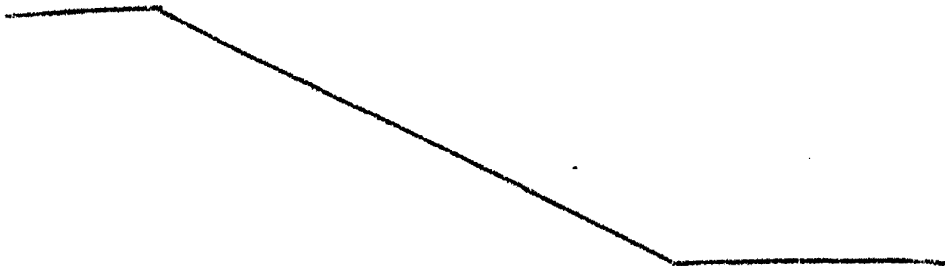
10. dihidrazida de ácido N,N'-di-acetoxi-carbónico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-propioniloxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-butiriloxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-pelargoniloxalico,
15. dihidrazida de ácido N,N'-di-ciclohexaniloxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-fenilacetiloxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-benzoiloxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-alfa-naftoiloxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-*o*-toluoiloxalico,
20. dihidrazida de ácido N,N'-di-*p*-metoxibenzoiloxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-caproiloxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-caprililoxalico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-acetilsuccínico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-acetiladípico,
25. dihidrazida de ácido N,N'-di-propioniladípico,
dihidrazida de ácido N,N'-acetilsebáico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-benzoilsebáico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-beta-naftoilsebáico,
dihidrazida de ácido N,N'-di-propioniltereftálico,

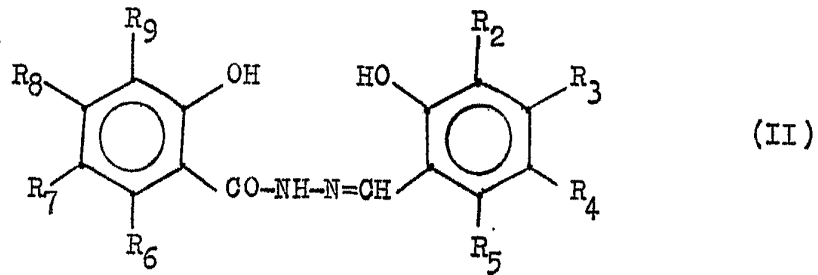


- dihidrazida de ácido N,N'-pelargoniltereftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-di-2-etilhexanoiltereftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-di-lauroiltereftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-estearoiltereftálico,
- 5. dihidrazida de ácido N,N'-di-p-(terci octil)-benzoil-tereftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-di-p-(octoxi)-benzoil-tereftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-di-tridecanoiltereftálico,
- 10. dihidrazida de ácido N,N'-di-palmitoiltereftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-di-valeroiltereftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-di-butiroilisoftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-di-pelargonilisoftálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-di-ciclohexanoilisoftálico,
- 15. dihidrazida de ácido N,N'-di-2-clorobenzoiloxálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-bis-2,4-diclorobenzoil-sebácido,
- dihidrazida de ácido N-benzoil-N'-butiroiloxálico,
- dihidrazida de ácido N-benzoil-N'-pelargoniloxálico,
- dihidrazida de ácido N,N'-bis-(3,5-di-terci butil-4-hidroxi benzoil)-oxálico, y
- 20. dihidrazida de ácido N,N'-bis- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-terci butil-4-hidroxi fenil)-propionil $\sqrt{7}$ -adípico.

Una segunda clase de los compuestos desactivadores de metal de este invento se representa por la fórmula genérica.

25.

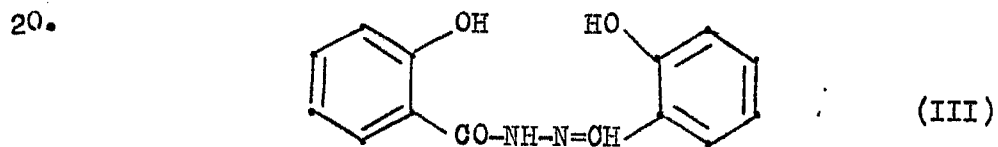




en la que

10. $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ y R_9 representan cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo, especialmente alquilo inferior, conteniendo, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alcoxilo, especialmente alcoxilo inferior, conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, como metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, pentoxilo, hexoxilo, un grupo fenílico, o un halógeno, por ejemplo flúor o cloro.
- 15.

El compuesto preferido de la fórmula II es N-saliciliden-N'-sali cilhidrazida de la fórmula III



25. Los compuestos preferidos de la fórmula II que precede son aquellos en donde los sustituyentes R son alquilo inferior y alcoxilo inferior. Los grupos R pueden ser también halógeno, por ejemplo, flúor, cloro, etc. Cuando se presentan sustituyentes grandes y voluminosos



como los grupos alquílicos terciarios es preferible que éstos no se encuentren sobre átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. Los grupos R en los compuestos de la fórmula II pueden ser alquilo primario, secundario o terciario o grupos alcoxílicos, como propilo, isopropilo, propoxilo, isopropoxilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, butoxilo, isobutoxilo, butoxilo terciario, etc.

5.

Los compuestos de la fórmula II son conocidos, por lo menos en parte. Por ejemplo, el compuesto de la fórmula III es un compuesto conocido y se prepara según métodos conocidos, tal como se describe en la patente estadounidense nº 3.110,696.

10.

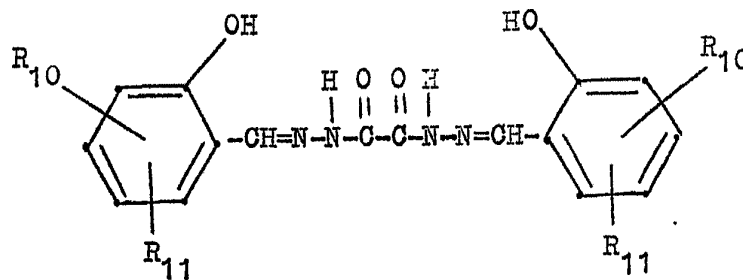
Otros ejemplos son :

hidrazida de N-saliciliden-N'-metilsaliciloilo,
hidrazida de N-hexoxisaliciliden-N'-p-metoxisaliciloilo.

15.

Una tercera clase de compuestos desactivadores de metal de este invento viene representada por la fórmula genérica

20.



25.

en la que

R₁₀ y R₁₁ son, cada uno, hidrógeno, alquilo, cloro, fenilo, o tomados juntos, benzo.

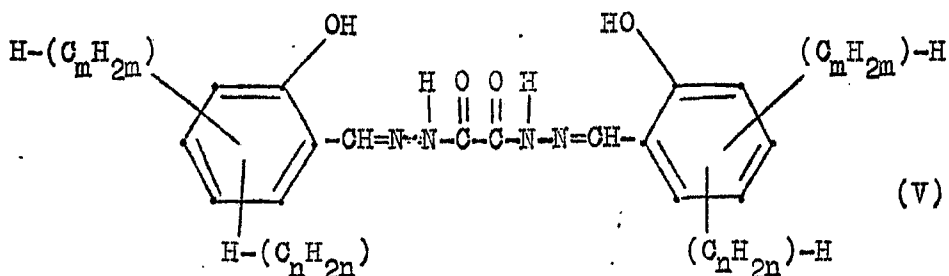
Los compuestos preferidos son simétricos. En los compuestos simétricos R₁₀ representa, de preferencia,



un grupo alquílico y R₁₁ hidrógeno o R₁₀ y R₁₁ representan hidrógeno.

Los compuestos particularmente valiosos abarcados por la fórmula IV incluyen los compuestos de la fórmula

5.



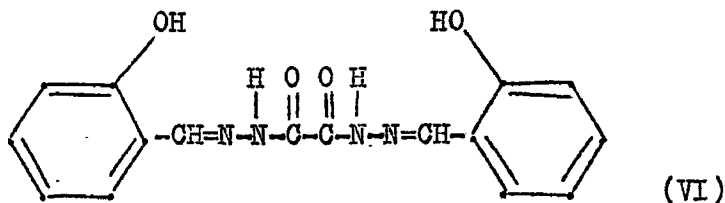
10.

en donde

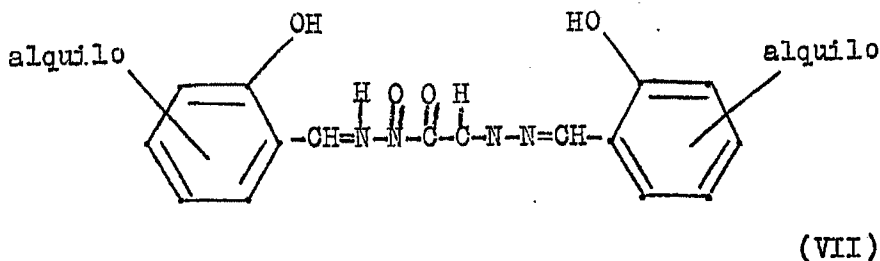
n y m representa cada uno un número entero comprendido entre 0 y 20, especialmente entre 0 y 6.

Estos compuestos incluidos vienen representados por las tres fórmulas que siguen:

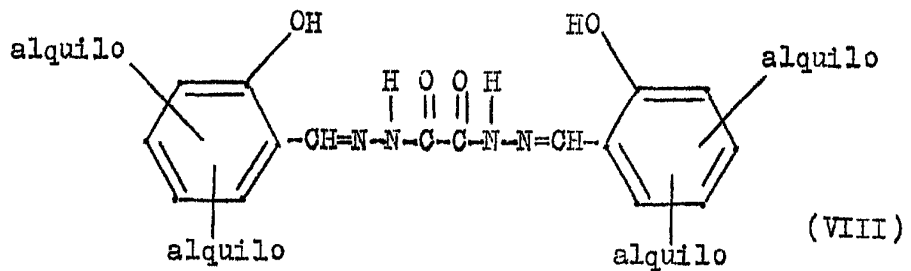
15.



20.



25.



5.

Por el término "alquilo" tal como aquí se utiliza, se entiende un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada conteniendo de uno a 20 átomos de carbono. Así pues, ejemplos representativos de estos grupos, sin que ello implique limitación, son metilo, etilo, propilo, butilo terciario, pentilo, hexilo, octilo, octilo terciario, decilo, tetradecilo, octadecilo, eicosilo y similares.

10.

15.

20.

25.

Una clase preferida de compuestos de la fórmula IV son aquellos que son simétricos, R_{10} y R_{11} representa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, fenilo o cloro. Una clase más preferida de los compuestos de la fórmula IV son aquellos que son simétricos y en donde R_{10} y R_{11} representa hidrógeno o uno de los grupos R_{10} o R_{11} representa metilo, cloro o fenilo.

Los compuestos de la fórmula IV se preparan según los procedimientos descritos en la patente estadounidense n° 3.357.944.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos de la fórmula IV utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes :

- oxalo-bis-(2-hidroxi-benciliden-hidrazida)
- oxalo-bis-(2-hidroxi-5-metilbenciliden-hidrazida)
- oxalo-bis-(2-hidroxi-5-terciobutilbenciliden-hidrazida)
- oxalo-bis-(2-hidroxi-3,6-dimetilbenciliden-hidrazida)



oxalo-bis-(2-hidroxi-5-terciemilbenciliden-hidrazida)

oxalo-bis-(2-hidroxi-3,5-di-terci butil-benciliden-hidra -
cida)

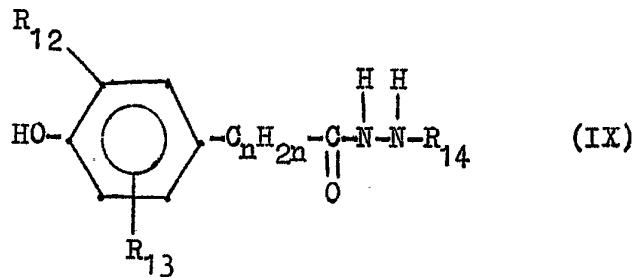
oxalo-bis-(2-hidroxi-5-fenilbenciliden-hidrazida)

5. oxalo-bis-(2-hidroxi-5-clorobenciliden-hidrazida)

oxalo-bis-(2-hidroxi-1-naftiliden-hidrazida).

Una cuarta clase de compuestos desactivadores de metal de este invento viene representada por la fórmula genérica :

10.



15.

en la que

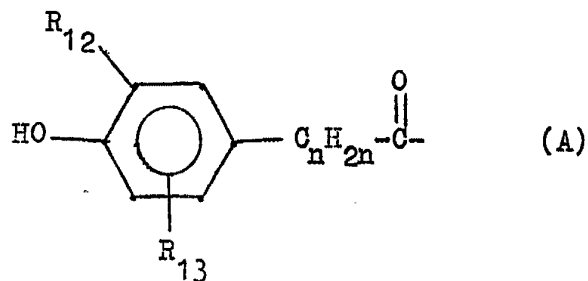
R_{12} es un grupo alquílico inferior conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono,

R_{13} es hidrógeno o un grupo alquílico inferior conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono y

20.

R_{14} es hidrógeno, un grupo alcancílico conteniendo de 2 a 18 átomos de carbono o un grupo representado por la fórmula

25.





y n es un número entero comprendido entre 0 y 5.

En la fórmula IX R_{13} es, de preferencia, hidrógeno o R_{12} y R_{13} son grupos alquílicos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, R_{14} representa hidrógeno, un grupo alcanofílico conteniendo de 2 a 18 átomos de carbono o un radical de la fórmula A y n denota un valor de 0 a 2. Los compuestos simétricos se prefieren cuando R_{14} representa un radical de la fórmula A.

5.

10.

Ejemplos ilustrativos de grupos de alquilo inferior, que están substituidos en la fracción fenólica, son el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terciobutilo, hexilo y similares. Los grupos preferidos son los alquilos terciarios. Ejemplos ilustrativos de grupos alquílicos superiores son el heptilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo y similares, ya sean de cadena lineal como ramificada.

15.

Los compuestos de la fórmula IX se preparan según procedimiento que se describe en la patente estadounidense núm. 3.660,438.

20.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos de la fórmula IX utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes :

25.

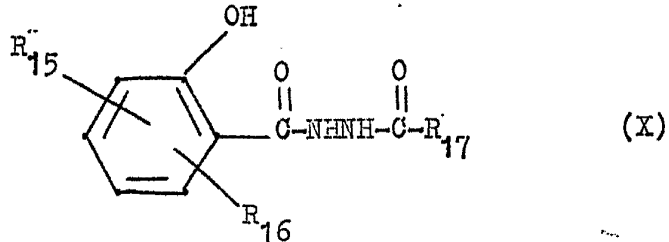
- beta-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi fenil)propionilhidrazida,
- N,N'-bis-beta-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi fenil)-propionilhidrazina,
- N-estearil-N'-[beta-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi fenil)-propionil]-hidrazina,
- N-[beta-(3-etil-4-terciobutil-4-hidroxi fenil)-propionil]-N'-beta-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi fenil)-propionil-



- hidrazina,
- N-β-(3,5-di-terci butil-4-hidroxi fenil) propionil-N'-
- (3,5-di-terci butil-4-hidroxi benzoil)-hidrazina,
- beta-(3,5-di isopropil-4-hidroxi fenil) propionil-hidrazina,
- 5. N-estearoil-N'-β-(3,5-di isopropil-4-hidroxi fenil)-pro-
- pi onil]-hidrazina,
- N'-octanoil-N'-β-(3-metil-5-terci hexil-4-hidroxi fenil)-
- propionil]-hidrazina,
- N,N'-(3,5-di-terci butil-4-hidroxi-benzoil)hidrazina,
- 10. N-acetil-N'-β-(3-terci butil-4-hidroxi fenil)-propionil]-
- hidrazina.

Una quinta clase de compuestos desactivadores de metal de este invento es la representada por la fórmula genérica

15.



20. en la que

R₁₅ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 3 o 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, fenilo, cloro, hidroxilo, alcoxilo con 1 a 18 átomos de carbono, aciloxilo con 2 a 18 átomos de carbono o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono,

25.

R₁₆ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, alquenilo con 3 o 4 átomos de carbono,

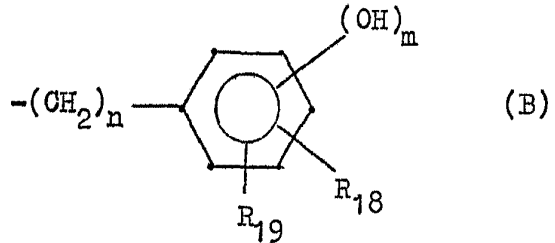


ciclohexilo, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, cloro o hidroxilo,

R₁₇

significa alquilo con 1 a 21 átomos de carbono, ciclohexilo o el radical (B)

5.



10.

m significa 0 o 1 y

n tiene un valor comprendido entre 0 y 2, no siendo inferior a 0 la diferencia entre n-m cuando el grupo OH se encuentra en la posición orto con respecto al grupo $-(CH_2)_n$ y en donde

15.

R₁₈

significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alqueno con 3 o 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, fenilo, cloro, hidroxilo, alcoxilo con 1 a 18 átomos de carbono, aciloxilo con 2 a 18 átomos de carbono o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono y

20.

25.

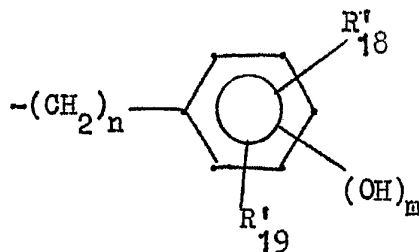
R₁₉

cuando m es 1, significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, alqueno con 3 o 4 átomos de carbono, ciclohexilo, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, cloro o hidroxilo, o



5. R_{19} cuando m es 0, significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, fenilo, cloro, hidroxilo, alcoxilo con 1 a 18 átomos de carbono, aciloxilo con 2 a 18 átomos de carbono o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono.

10. Los compuestos preferidos de la fórmula X son aquellos en donde R_{15} significa hidrógeno, hidroxilo, cloro, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 18 átomos de carbono o acetoxilo, R_{16} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente butilo o cloro y R_{17} significa alquilo con 3 a 17 átomos de carbono.
15. R_{18} , ciclohexilo, bencilo o el radical



20. en la que
 m es 0 o 1,
 n tiene un valor comprendido entre 0 y 2
 y la diferencia entre n-m no es inferior a 0
25. cuando el grupo OH se encuentra en la posición orto con respecto al grupo $-(CH_2)_n-$,
 R_{18} es hidrógeno, hidroxilo, cloro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 16 átomos de carbono y



R_{19} , es hidrógeno, cloro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hexadeciloxilo, acetilamino o bien o-hidroxibenzoilamino.

5. Cuando R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} y/o R_{19} representan grupos alquílicos estos pueden ser, dentro de los límites indicados, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, amilo terciario, amilo secundario, hexilo, iso-heptilo, octilo, octilo terciario, nonilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, o eicosilo. Cuando R_{15} , R_{16} , R_{18} y/o R_{19} son grupos alquénílicos, éstos pueden ser alilo o butenilo.

10. R_{15} , R_{18} y/o R_{19} pueden ser grupos cicloalquílicos con 6 a 8 átomos de carbono, como, por ejemplo ciclohexilo, alfa-metilciclohexilo o ciclooctilo. Cuando R_{15} , R_{16} , R_{18} y/o R_{19} son grupos aralquílicos, éstos pueden ser bencilo o alfa-feniletilo.

15. Cuando R_{15} , R_{18} y/o R_{19} son un grupo alooxílico con 1 a 18 átomos de carbono, éstos pueden ser, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, hexoxilo, octoxilo, deciloxilo, dodeciloxilo, tetradeciloxilo u octadeciloxilo.

20. R_{15} , R_{18} y/o R_{19} pueden ser también un grupo aciloxílico con 2 a 18 átomos de carbono o un grupo acilamínico con 2 a 18 átomos de carbono, siendo "acilo", por ejemplo, un radical acílico de los ácidos siguientes: ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido capríco, ácido 2-etilcapríco, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido oléico, ácido benzoico,

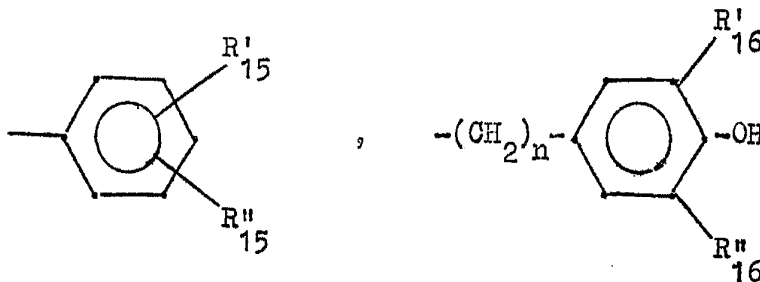
25.



ácido fenilacético y ácido salicílico.

Los compuestos de la fórmula X que son particularmente preferidos son aquellos en donde R₁₅ representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro o alcoxilo con 1 a 12 átomos de carbono, R₁₆ representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cloro y R₁₇ representa alquilo con 1 a 21 átomos de carbono, especialmente 1 a 17 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo o uno de los radicales

10.



15.

en donde

n tiene un valor comprendido entre 0 y 2,

R'15 y R''15 representa, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro o alcoxilo con 1 a 12 átomos de carbono y

20.

R'16 y R''16 representan, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cloro.

25.

Los compuestos de la fórmula X se preparan según procedimientos descritos en la solicitud de patente estadounidense nº 256.969, depositada el 25 de mayo de 1972.

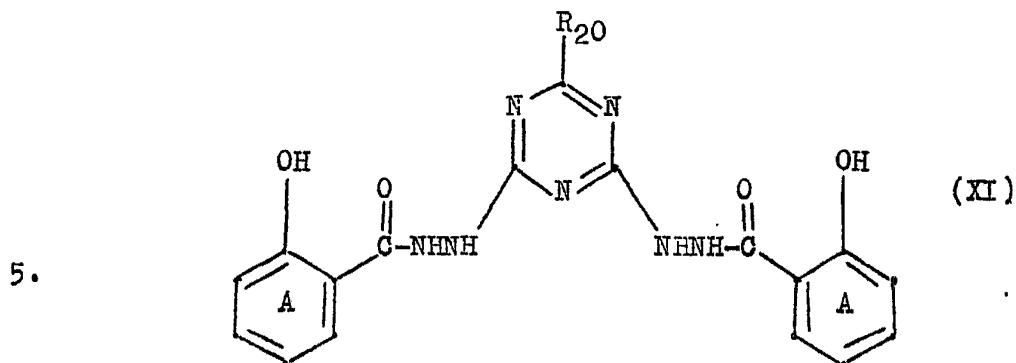
Ejemplos ilustrativos de los compuestos de la fórmula X utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes :

N-saliciloil-N'-estearoil-hidrazina,



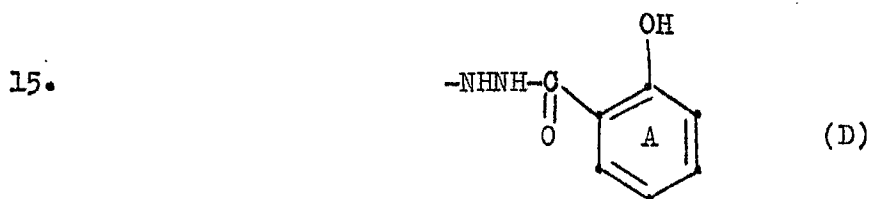
- N-(5-terci butil-sali ciloil)-N'-estearoil-hidrazina,
N-(3,5-di-terci butil-sali ciloil)-N'-estearoil-hi-
dracina,
5. N-sali ciloil-N'-(4-metoxibenzoil)-hidrazina,
N-sali ciloil-N'-(4-terci butil-benzoil)-hidrazina,
N-sali ciloil-N'-(4-acetilaminobenzoil)-hidrazina,
N-sali ciloil-N'-fenilacetil-hidrazina,
N-(5-clorosali ciloil)-N'-lauroil-hidrazina,
N-sali ciloil-N'-(4-sali ciloilaminobenzoil)-hidra-
10. zina,
N-sali ciloil-N'-(3,4-diterci butil-4-hidroxi-ben-
zoil)-hidrazina,
N-sali ciloil-N'-(4-terci butil-benzoil)hidrazina,
N-sali ciloil-N'-2-etilhexil-hidrazina,
15. N-sali ciloil-N'-lauroil-hidrazina,
N-sali ciloil-N'-(3,5-di-hexadeciloxi-benzoil)-
hidrazina,
N-sali ciloil-N'-(3,4-dimetilbenzoil)-hidrazina,
N-(4-octoxisali ciloil)-N'-estearoil-hidrazina,
20. N-(4-metoxisali ciloil)-N'-(4'-metoxibenzoil)-hi-
dracina,
N-sali ciloil-N'-beta-(3,5-diterci butil-4-hidro-
xifenil)-propionil-hidrazina.
N-(5-octadecilaminosali coil)-N'-lauroil-hi dra-
25. zina,

Una sexta clase de compuestos desactivadores de metal de este invento viene representada por la fórmula genérica

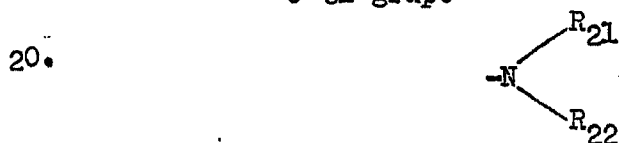


en la que

10. R_{20} representa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 18 átomos de carbono, fenilo insustituído, fenilo sustituido por grupos de alquilo inferior, grupos de alcoxilo inferior, halógeno y/o grupos hidroxílicos, el grupo



o el grupo



25. R_{21} y R_{22} significan, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo insustituído o fenilo sustituido por 1 o 2 grupos alquílicos conteniendo cada uno de 1 a 8 átomos de carbono, o

R_{21} y R_{22} conjuntamente, con la inclusión del átomo de



5. nitrógeno, representa un anillo heterocíclico pentagonal o heptagonal y los anillos A están insubstituidos o substituidos por 1 o 2 grupos alquílicos comprendiendo cada uno 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxílico con 1 a 18 átomos de carbono, especialmente 1 a 4 átomos de carbono y/o 1 a 3 átomos de cloro.

10. En la fórmula XI, R_{20} significa, por ejemplo, un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo, un grupo alcoxílico con 1 a 18 átomos de carbono, como metoxilo, propoxilo, butoxilo, hexoxilo, octoxilo, deciloxilo, dodeciloxilo, hexadeciloxilo u octadeciloxilo, o un grupo fenílico que puede estar substituido por alquilo inferior, como metilo, etilo, propilo o butilo, por grupos de alcoxilo inferior, como metoxilo, etoxilo, propoxilo o butoxilo, por halógeno, como cloro o bromo y por un grupo hidroxílico,
15. hallándose este último, de preferencia, en la posición orto. En la descripción los grupos de alquilo o alcoxilo inferiores denotan grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono. R_{20} puede ser un grupo amínico insubstituido, monosubstituido o disubstituido, en donde el substituyente o substituyentes pueden ser alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, pentilo, hexilo, octilo, octilo terciario, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo.
- 20.
- 25.

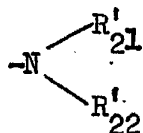


Cuando R_{20} es un fenilo substituido por 1 o 2 grupos alquílicos, estos grupos alquílicos contienen de 1 a 8 átomos de carbono y son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, amilo, hexilo, octilo u isooctilo.

5. R_{20} puede ser también un grupo heterocíclico de cinco a siete miembros conteniendo nitrógeno en el núcleo, el cual se enlaza a través de un átomo de nitrógeno al anillo triarínico del compuesto de la fórmula XI, por ejemplo, la piperidina o el grupo morfolínico. El núcleo A en la fórmula XI puede estar substituido, por ejemplo, por uno o dos grupos alquílicos idénticos o diferentes con 1 a 18 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, pentilo, hexilo, octilo, octilo terciario, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo o un grupo alcoxílico con 1 a 18 átomos de carbono como metoxilo, propoxilo, butoxilo, hexoxilo, deciloxilo, dodeciloxilo, hexadeciloxilo u octadeciloxilo.
- 10.
- 15.

Los compuestos preferidos de la fórmula XI son aquellos en donde R_{20} denota un grupo alquílico con 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alcoxílico con 2 a 4 átomos de carbono, especialmente 3 y 4, o el grupo

20.



25. en donde R'_{21} y R'_{22} representan, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo o fenilo o bien R'_{21} y R'_{22} con la inclusión del átomo de nitrógeno,

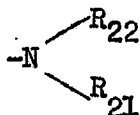


forman el radical de pirrolidina, piperidina, morfolina o hexametenimina, y

R_{21}' y R_{22}' juntos contienen 1 a 8 átomos de carbono.

5. Se prefieren, en particular, los compuestos en donde R_{21}' y R_{22}' significan, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo y R_{21}' y R_{22}' juntos contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

10. Los compuestos más preferidos son aquellos en donde R_{20} es hidrógeno, alcoxilo conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, especialmente aquellos en donde R_{20} significa el grupo de la fórmula D o el grupo



15. Los compuestos particularmente preferidos son aquellos en donde R_{20} significa alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, el grupo



o el grupo



R_{21} y R_{22} significan, independientemente, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo o fenilo, por lo que R_{21} y R_{22} no pueden ser ambos fenilo, o R_{21} y R_{22} juntos, con la inclusión del átomo de nitrógeno, deno-

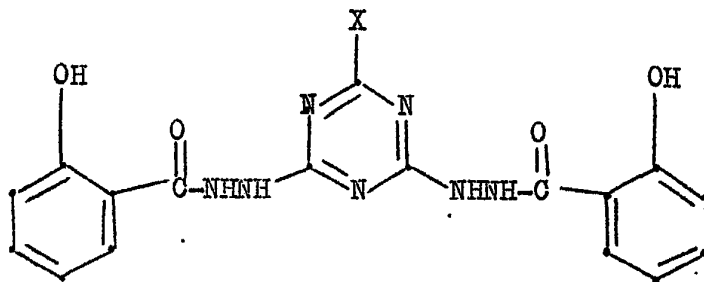


tan un anillo piperidínico o morfolínico y los anillos A están insubstituidos o substituidos por 1 o 2 grupos alquílicos con 1 a 8 átomos de carbono cada uno, un grupo alcohílico con 1 a 18 átomos de carbono y/o un cloro.

5. Los compuestos de la fórmula XI se preparan según procedimientos descritos en la solicitud de patente estadounidense nº 150.757, depositada el 7 de junio de 1971.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos de la fórmula XI utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes :

10.



15.

X = n-propoxilo, morfolina, n-octilamina, n-propilo, fenilo o fenilamina

20. 2-(octadecilamino)-4,6-di-salicilhidrazino-s-triazina,

2-propoxi-4,6-di-salicilhidrazino-s-triazina,

2-(di-2-etilhexilamino)-4,6-bis-(2-hidroxi-5-terciobutilbenzoidhidrazino)-s-triazina,

25. 2-di octadecilamino-4,6-bis-(2-hidroxi-5-terciobutilbenzoidhidrazino) -s-triazina,

2-di octadecilamino-4,6-bis-(2-hidroxi-4-oxo-benzoidhidrazino)-s-triazina,

2-(di-2-etilhexil-amino)-4,6-bis-(2-hidroxi-4-butoxi-benzoidhidrazino) -s-triazina,



2-(di-isopropilamino)-4,6-bis-(2-hidroxi-4-octoxi-benzoilhidrazino)-s-triazina,

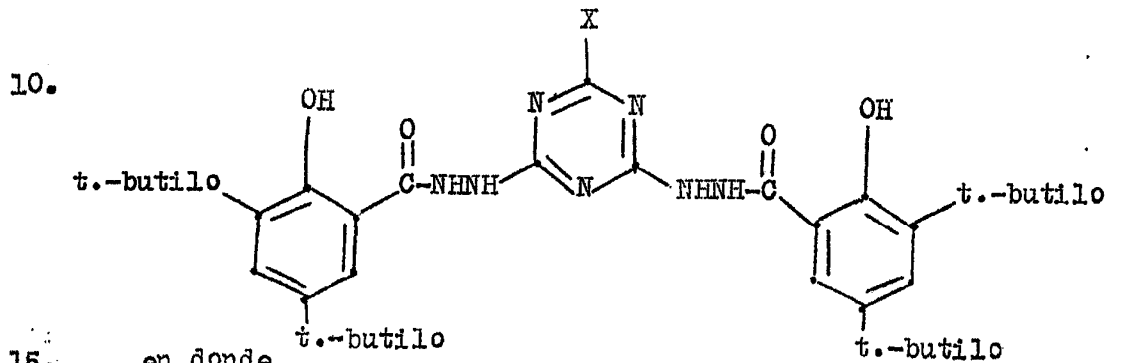
2-morfolino-4,6-disalicilhidrazino-s-triazina,

2,4,6-tris-(2-hidroxi-4-octoxi-benzoilhidrazino)-s-

5. -triazina,

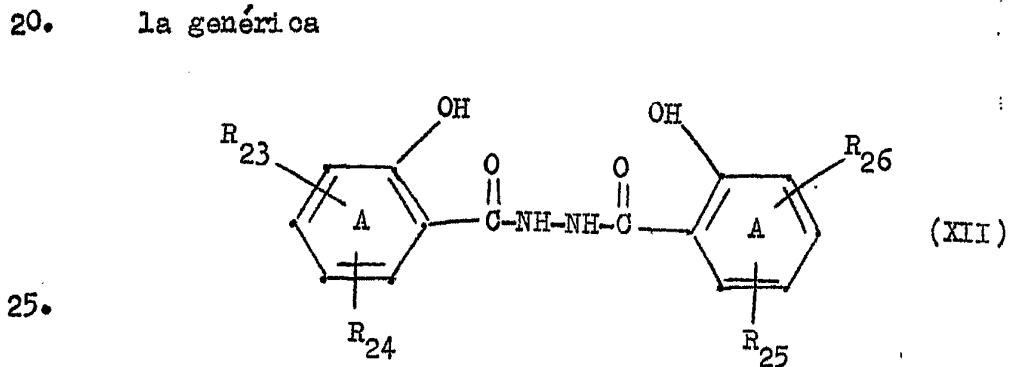
2-propoxi-4,6-bis-(2-hidroxi-4-octoxibenzoilhidrazino)-s-triazina,

y los compuestos de la fórmula



X significa los radicales de propilo, propoxilo, dodecilamina, morfolina, fenilo, fenilamina.

Una séptima clase de compuestos desactivadores de metal de este invento viene representada por la fórmula genérica



en la que

R₂₃, R₂₄, R₂₅ y R₂₆ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 1 a 18



5. átomos de carbono, especialmente 1 a 6, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, grupos alcoólicos con 1 a 18 átomos de carbono, éstos últimos, de preferencia, solo como substituyentes de R_{23} y R_{25} fenilo y cloro, y R_{23} y R_{25} pueden significar también, independientemente, hidroxilo, aciloxilo con 2 a 18 átomos de carbono o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono.
- 10.

Los compuestos más preferidos son aquellos que son simétricos, aunque también los compuestos asimétricos se encuentran fácilmente disponibles.

15. En la fórmula XII, R_{23} , R_{24} , R_{25} y R_{26} significan, por ejemplo, un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, butilo, butilo secundario, butilo terciario, n-amilo, amilo secundario, amilo terciario, hexilo terciario, isooeptilo, octilo, isooctilo, octilo terciario, decilo, undecilo, dodecilo, dodecilo terciario, tetradecilo u octadecilo, un grupo alquénico con 3 ó 4 átomos de carbono, como alilo o butenilo, un grupo cicloalquílico con 6 a 8 átomos de carbono como ciclohexilo o ciclooctilo, un grupo aralquílico con 7 a 9 átomos de
20. carbono, como bencilo, alfa-metilbencilo o alfa, alfa-dimetilbencilo o un grupo alcoólico con 1 a 18 átomos de carbono, como un grupo metoxílico, propoxílico, butoxílico, octoxílico, deciloxílico, dodeciloxílico, tetradeciloxílico u octadeciloxílico.
- 25.



- Los substituyentes R_{23} y R_{25} cuando significan grupos de aciloxilo o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono pueden ser derivados acílicos de ácidos carboxílicos, como por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido 2-etilcaproico, ácido láurico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido oleico, ácido benzoico y ácido fenilacético.
- 5.
10. Entre los compuestos de la fórmula XII se prefieren aquellos en donde R_{23} , R_{24} , R_{25} y R_{26} significan, independientemente, hidrógeno, grupos alquílicos con 1 a 12 átomos de carbono, especialmente de 1 a 6 y más preferentemente 1 a 4, grupos cicloalquílicos con 6 ó 7 átomos de carbono, fenilo y cloro y R_{23} y R_{25} representa, asimismo, independientemente, grupos alcoxílicos con 1 a 18 átomos de carbono, especialmente 1 a 12, grupos aciloxílicos con 2 a 18 átomos de carbono y grupos acilamínicos con 2 a 18 átomos de carbono.
- 15.
20. Entre los compuestos de la fórmula XII se prefieren aquellos en donde R_{23} , R_{24} , R_{25} y R_{26} significan, independientemente, hidrógeno, grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alfa-metilbencilo, alfa, alfa-dimetilbencilo y cloro y R_{23} y R_{25} significan también, independientemente, grupos alcoxílicos con 1 a 12 átomos de carbono, o aquellos en donde R_{23} y R_{25} significan, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, hidroxilo, cloro, alfa-metilbencilo, alcaniloxilo
- 25.



con 2 a 18 átomos de carbono o alcanoilamino con 2 a 18 átomos de carbono, R_{23} puede significar también alooxilo con 9 a 17 átomos de carbono y R_{24} y R_{26} significan, independientemente, hidrógeno, butilo terciario o metoxilo.

5. Los compuestos de la fórmula XII se preparan según procedimientos descritos en la solicitud de patente estadounidense n^o 186.393, depositada el 4 de octubre de 1971.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos de la fórmula XII utilizables en el presente invento son los com-

10. puestos siguientes :

N,N'-bis-salicyloil-hidrazina,

N,N'-bis-(2-hidroxi-5-terciobutilbenzoil)-hidrazina,

15. zina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-5-terciocetilbenzoil)-hidrazina,

N,N'-bis-(2-hidroxi-3,5-di-terciobutilbenzoil)-hidrazina,

N,N'-bis-(2-hidroxi-5-metilbenzoil)-hidrazina,

N,N'-bis-(2-hidroxi-5-clorobenzoil)-hidrazina,

20. N,N'-bis-(2-hidroxi-3,5-diclorobenzoil)-hidrazina,

N,N'-bis-(2-hidroxi-5-terciododecilbenzoil)-hidrazina,

N,N'-bis-(2-hidroxi-4,5-dimetilbenzoil)-hidrazina,

25. zina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-5-secubutilbenzoil)-hidrazina,

N,N'-bis-(2-hidroxi-5-secuoctilbenzoil)-hidrazina,

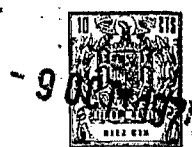
N,N'-bis-(2-hidroxi-5-secunonilbenzoil)-hidrazina,

N,N'-bis-(2-hidroxi-5-ciclohexilbenzoil)-hidra-



- zina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-5-ciclooctilbenzoi1)-hidra-
zina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-5-alfa-metilbenzoi1)-hidra-
5. zina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-metoxibenzoil)-hidrazina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-etoxibenzoil)-hidrazina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-butoxibenzoil)-hidrazina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-dodecilbenzoil)-hidrazina,
10. zina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-octadeciloxibenzoil)-hidra-
zina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-acetoxibenzoil)-hidrazina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-lauroilbenzoil)-hidrazina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-estearoiloxibenzoil)-hidra-
15. zina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-octoxibenzoil)-hidrazina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-5-octoxibenzoil)-hidrazina,
N-(2-hidroxi-4-octoxibenzoil)-N'-(2-hidroxi-5-ter-
ciocetilbenzoil)-hidrazina,
20. N-(2-hidroxi-4-octoxibenzoil)-N'-(2-hidroxi-5-hexadeciloxi-
benzoil)-hidrazina,
N-(2-hidroxi-4-octoxibenzoil)-N'-(2-hidroxi-5-esteariloxi-
benzoil)-hidrazina,
N-(2-hidroxi-4-octoxibenzoil)-N'-(2-hidroxi-5-butoxibenzoil)-
25. -hidrazina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-esteariloxibenzoil)-hidrazina,
N,N'-bis-(2-hidroxi-4-(estearoilamida)-benzoil)-
hidrazina.

Una octava clase de los compuestos desactivadores



de metal de este invento se representa por la fórmula genérica



XIII

en la que

- 5. R_{27} y R_{28} significan, independientemente, el grupo fenílico, insustituído, un grupo fenílico sustituido por un grupo hidroxílico en la posición meta o para por uno o dos grupos alquílicos conteniendo cada uno de 1 a 4 átomos de carbono, por uno o dos grupos alquénílicos conteniendo cada uno 3 o 4 átomos de carbono, por uno o dos grupos cicloalquílicos conteniendo cada uno de 6 a 8 átomos de carbono, por uno o dos átomos de cloro,
- 10.
- 15. por uno o dos grupos alcoxílicos conteniendo cada uno de 1 a 18 átomos de carbono, por uno o dos grupos aciloxílicos conteniendo cada uno de 2 a 18 átomos de carbono, por un grupo acilamínico con 2 a 18 átomos de carbono
- 20. o por un grupo amínico en la posición orto, o un radical piridílico o R_{28} significa también hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo o bencilo.

Ahora se ha descubierto que son especialmente

- 25. valiosos los compuestos de la fórmula XIII



(XIII)

en donde

R_{27} y R_{28} representan, independientemente, el grupo fenílico insustituído, un grupo fenílico subs -



5. tituido por un grupo hidroxílico en la posición meta o para, por uno o dos grupos alquílicos conteniendo cada uno de 1 a 4 átomos de carbono, por uno o dos átomos de cloro, por uno o dos grupos alooxílicos conteniendo cada uno de 1 a 18 átomos de carbono, por uno o dos grupos aciloxílicos conteniendo cada uno de 2 a 18 átomos de carbono, por un grupo acilamínico con 2 a 18 átomos de carbono o por un grupo amínico en la posición orto o un radical piridílico o R_{28} significa también hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo o bencilo.
- 10.

15. Cuando R_{27} y R_{28} son grupos fenílicos substituidos por grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono cada uno, los grupos alquílicos pueden ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario o butilo terciario. Cuando se trata de grupos fenílicos substituidos por alquenilo, R_{27} y R_{28} pueden ser, por ejemplo, alilfenilo o butenilfenilo. Cuando los substituyentes de los grupos fenílicos R_{27} y R_{28} son grupos ciclohexílicos comprendiendo cada uno de 6 a 8 átomos de carbono, éstos substituyentes pueden ser ciclohexilo, alfa-metilciclohexilo o ciclooctilo. Cuando R_{27} y R_{28} significan grupos fenílicos substituidos por grupos alooxílicos conteniendo cada uno de 1 a 8 átomos de carbono, los grupos alooxílicos pueden ser metoxilo, etoxilo, propoxilo, iso-propoxilo, butoxilo, butoxilo secundario, butoxilo terciario, pentoxilo, pentoxilo terciario, hexoxilo, isheptoxilo, octoxilo o 1,1,3,3-tetrametilbutoxilo, undeciloxilo, dodeciloxi-
- 20.
- 25.



- lo, hexadeciloxilo u octadeciloxilo. R_{27} y R_{28} pueden ser también radicales fenílicos substituídos por grupos aciloxílicos o acilamínicos, conteniendo cada uno de 2 a 18 átomos de carbono, en cuyo caso "acilo" puede ser, por ejemplo, el radical acílico de los ácidos siguientes: ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido 2-etil-caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido laurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido benzoico o ácido fenilacético. El radical acílico preferido es el radical del ácido benzoico. Cuando R_{27} significa un grupo fenílico substituído, R_{28} puede ser también un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, iso-heptilo, octilo, nonilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo.

- Los compuestos preferidos de la fórmula XIII son aquellos en que R_{27} y R_{28} significan, independientemente, un grupo fenílico substituído por un grupo hidroxílico en la posición meta o para por uno o dos grupos alcoxílicos conteniendo cada uno de 1 a 18 átomos de carbono y en particular, de preferencia, de 1 a 16, por un grupo acilamino con 2 a 7 átomos de carbono, o por un grupo amino en la posición orto o si R_{27} representa un grupo acilaminofenílico con 2 a 7 átomos de carbono, en el radical acílico, R_{28} significa también alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, especialmente de 1 a 8, hidrógeno o ciclohexilo.

Los compuestos de la fórmula XIII se preparan según procedimientos descritos en la patente estadounidense n^o 307.269 depositada el 16 de noviembre de 1972.

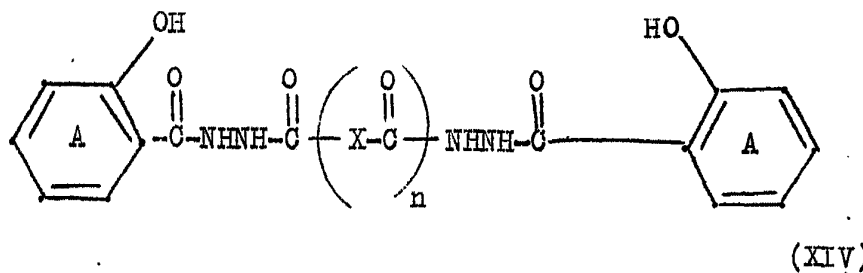


Ejemplos ilustrativos de los compuestos de la fórmula XIII utilizables en el presente invento son los compuestos que siguen:

- 5. N,N'-bis-(alfa-piridincarboxi)-hidrazina,
- N,N'-bis-(3,5-dimetoxibenzoil)-hidrazina,
- N,N-bis-(4-octiloxibenzoil)-hidrazina,
- N-(4-benzoilaminobenzoil)-N'-benzoil-hidrazina,
- N-(4-acetilaminobenzoil)-N'-acetil-hidrazina,
- N,N'-bis-(2-aminobenzoil)-hidrazina,
- 10. N,N'-bis-(3,5-hexadecoxibenzoil)-hidrazina,
- N,N'-bis-(4-acetilaminobenzoil)-hidrazina,
- N,N'-bis-(3-hidroxi benzoil)-hidrazina.

Una novena clase de los compuestos desactivados de metal de este invento se representa por la fórmula genérica

15.



20.

en la que

- 25. X representa un enlace directo, un radical alquilénico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical fenilénico o un radical naftilénico y
- n significa 0 o 1, y

los anillos A están insustituídos o un anillo A o ambos anillos A están sustituidos por grupos alquílicos, grupos alquénílicos, grupos cicloalquílicos, grupos aralquí-



- 3 OCT 1974

- licos, grupos hidroxílicos adicionales, grupos alooxílicos, grupos aciloxílicos, grupos acilamino, o halógeno, de preferencia 1 o 2 grupos alquílicos con 1 a 18 átomos de carbono, 1 o 2 grupos alquenílicos con 3 o 4 átomos de carbono, 1 o 2 grupos cicloalquílicos con 6 a 8 átomos de carbono, 1 o 2 grupos bencílicos, 1 o 2 grupos alfa-metilbencílicos, un grupo hidroxílico adicional, un grupo alooxílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo aciloxílico con 2 a 18 átomos de carbono o un grupo acilamínico con 2 a 18 átomos de carbono y 1 o 2 átomos de cloro.

- En la fórmula XIV, X puede ser, por ejemplo, un radical alquilénico con 1 a 8 átomos de carbono, como metileno, etileno, propileno, butileno, trimetilbutileno, pentileno, hexileno u octileno. Puede también representar un radical fenilénico, tal como el radical 1,3 o 1,4-fenilénico o un radical naftilénico, como el radical 2,6- o 1,4-naftilénico. Los anillos A pueden estar substituidos, cada uno, por 1 o 2 grupos alquílicos con, preferentemente, 1 a 8 átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo propilo, iso-propilo, butilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, amilo terciario, amilo secundario, hexilo, iso-heptilo, octilo, octilo terciario, nonilo secundario y dodecilo. Los anillos A pueden también estar, cada uno, substituidos por 1 o 2 grupos alquenílicos con, de preferencia, 3 o 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, alilo o butenilo, o 1 o 2 grupos cicloalquílicos con, preferentemente, 6 a 8 átomos de carbono como, por ejemplo, ciclohexilo, alfa-metilciclohexilo o ciclooctilo. Cuando el substituyente de los anillos A es un grupo alooxílico con,



- de preferencia, 1 a 18 átomos de carbono, este grupo puede ser, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, hexoxilo, octoxilo, deciloxilo, dodeciloxilo, tetradeciloxilo u octadeciloxilo. Los anillos A pueden estar
5. substituídos además, cada uno, por un grupo aciloxílico, de preferencia con 2 a 18 átomos de carbono, o un grupo acilamínico, de preferencia, con 2 a 18 átomos de carbono, y, por ejemplo, pueden estar implicados los radicales acílicos de los ácidos siguientes: ácido acético,
10. ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido 2-etilcaprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido oléico,
15. ácido benzoico y ácido fenilacético.

- Se prefieren, particularmente, los compuestos de la fórmula XIV en donde X representa el enlace directo, un radical alquilénico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical fenilénico o un radical naftilénico
20. y n significa 0 ó 1 y los anillos A pueden estar insubstituídos o substituídos cada uno por 1 ó 2 grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico con 1 a 18 átomos de carbono o cloro.

- Se prefieren en particular los compuestos de la fórmula XIV en donde X denota un radical alquilénico con 1 a 8 átomos de carbono y n significa 0 ó 1 y los anillos A están insubstituídos o en donde X denota el enlace directo y n significa 1 y los anillos A están substituídos,
- 25.



cada uno, por 1 o 2 grupos alquílicos, con 1 a 4 átomos de carbono, y/o un grupo alooxílico con 1 a 18 átomos de carbono.

5. Los compuestos de la fórmula XIV se preparan según procedimientos descritos en la solicitud de patente estadounidense nº 170.379, depositada el 9 de agosto de 1971.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos de la fórmula XIV utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes :

10. dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-carbónico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-oxálico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-5-terci-
butil-benzoil)-oxálico,
15. dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-4-octoxi-
benzoil)-oxálico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-adípico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-sebácico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-3,5-di-
terci-
20. -terci-
butil-benzoil)-adípico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-3,5-di-
terci-
butil-benzoil)-tereftálico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-5-terci-
butil-benzoil)-tereftálico,
25. dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-4-metoxi-
benzoil)-sebácico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-4-octoxi-
benzoil)-oxálico,
dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-4-octo-



xi-benzoil)-sebáico,

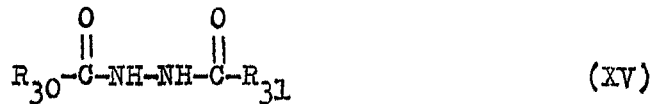
dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-3,5-di-terci-butil-benzoil)-oxálico,

5. dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-4-metoxi-benzoil)-oxálico,

dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-4-metoxi-benzoil)-trimetil-adípico,

dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2-hidroxi-4-acetoxi-benzoil)-adípico.

10. Una décima clase de los compuestos desactivadores de metal de este invento viene representada por la fórmula genérica



15. en la que

R₃₀ y R₃₁ representan, independientemente, alquilo con 1 a 17 átomos de carbono.

Los compuestos de la fórmula XV pueden prepararse siguiendo métodos bien conocidos en el arte.

20. Además de las clases de compuestos antes expuestos, pueden también utilizarse como compuestos promotores de la adherencia del invento los compuestos conteniendo N-N descritos en las patentes que siguen y cuyas descripciones contenidas en estas patentes se suman a la presente.

25. Patente estadounidense nº 3.549,572

Patente estadounidense nº 3.673,152

Patente estadounidense nº 3.560.434

Patente estadounidense nº 3.629.189

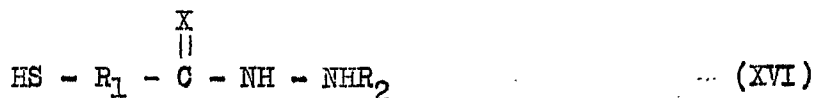
Solicitud de patente alemana 2164234



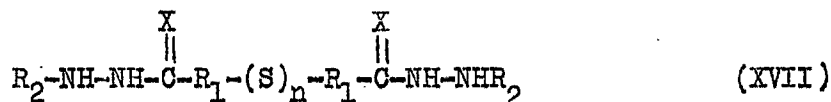
Solicitud de patente alemana 1927447.

En la patente estadounidense n^o 3.560.443 se describe el 3-amino-1,2,4-triazol.

La patente estadounidense n^o 3.549,572 describe hidrazidas de ácidos mercapto-carboxílicos. Una clase preferida de compuestos tiene las fórmulas XVI y XVII



10.



en donde

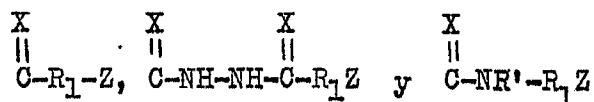
X representa un átomo de oxígeno o de azufre,
n es un número entero comprendido entre 1 y 2,

15.

R₁ es un radical alquilénico conteniendo 1 o 2 átomos de carbono o un radical arilénico conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono y

R₂ significa hidrógeno, fenilo o un radical de la fórmula

20.



en la que

Z representa hidrógeno, hidroxilo y mercapto,

R' representa hidrógeno o un grupo alquílico con -
teniendo de 1 a 4 átomos de carbono y

25.

X y R₁ tienen el significado antes indicado.

X representa, de preferencia, el átomo de oxígeno.

Ejemplos ilustrativos son :

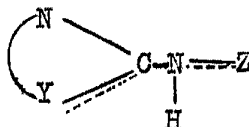


hidrazida de ácido tioglicólico,

N'-(beta-tioproponil)-N'-saliciloil-hidrazida.

En la patente estadounidense nº 3.673.152 se describen derivados amínicos o amídicos de 3-amino-1,2,4-triazol de la fórmula

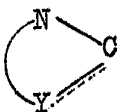
5.



(XVIII)

en donde

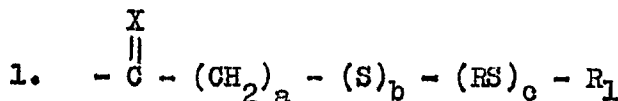
10.



representa un anillo heterocíclico elegido del grupo constituido por 1,2,4-triazol y

Z se elige del grupo constituido por

15.



en la que

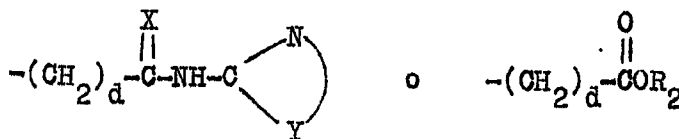
R se elige del grupo constituido por metileno, metileno sustituido por alquilo, metileno sustituido por arilo y arileno,

20.

R₁ se elige del grupo constituido por hidrógeno, alquilo con uno a 18 átomos de carbono,

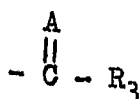
25.

en donde



R₂ es hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o bencilo.

2.



en la que



A se elige del grupo constituido por oxígeno, azufre o dos átomos de hidrógeno y

R₃ se elige del grupo constituido por

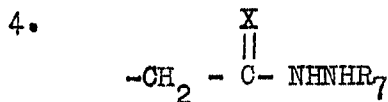


en donde

R₄ se elige del grupo constituido por arilo, o-hidroxiarilo, bencilo y alquilo con uno a 18 átomos de carbono.

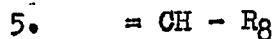
10.

3. Dos radicales R₅ y R₆ en donde R₅ se elige entre hidrógeno, hidroximetilo o hidroxietilo y R₆ se elige entre hidroximetilo, hidroxietilo o un radical de la fórmula



en donde

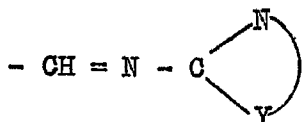
20. R₇ es hidrógeno, alquilo con uno a 18 átomos de carbono, bencilo y arilo,



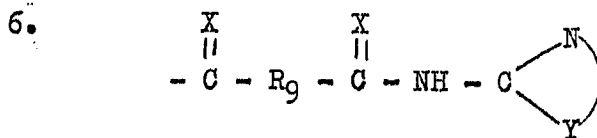
en donde

R₈ se elige del grupo constituido por R₄ y

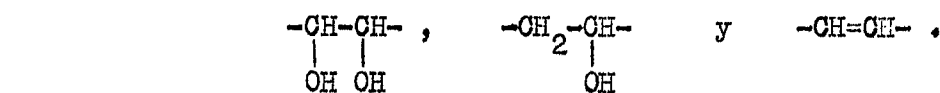
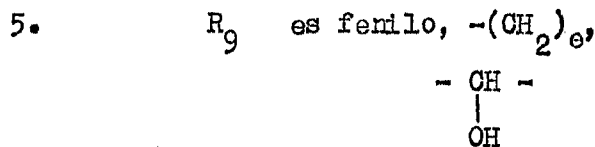
25.



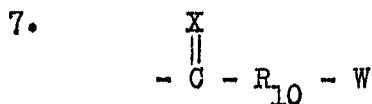
y



en donde



y



en donde

15.

R_{10} es un grupo alquilénico conteniendo de 1 a 17 átomos de carbono o el enlace directo y W es hidrógeno, o

R_{10} es un grupo alquilénico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono o el enlace directo y W es el grupo carboxílico, y

20.

X en cada uno de los radicales anteriores se elige del grupo constituido por oxígeno y azufre y

a en cada uno de los radicales anteriores es 0, 1 o 2,

25.

b es 1 o 2,

c es 0 o 1,

d es 0, 1 o 2 y

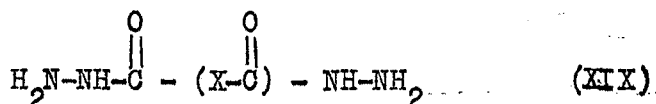
e tiene un valor comprendido entre 0 y 8.



X es de preferencia oxígeno y "e" es un número entero comprendido entre 0 y 6, mientras que Z representa los radicales de 1 a 6.

5. En la solicitud de patente alemana 2.164.234 se describen amidas de ácidos 2-hidroxiaril-carboxílicos y 3-amino-1,2,4-triazol, en donde el ácido y el triazol pueden estar substituidos. Se prefiere el ácido salicílico y derivados substituidos.

10. Una onceava clase de compuestos vienen representados por la fórmula XIX



en la que

15. X representa el enlace directo, el radical fenilénico o naftalínico, que puede estar substituido por alquilo, halógeno, fenilo, alcoxilo o alquilo o un grupo C_nH_{2n} , y

n es un número comprendido entre 1 y 8, especialmente entre 1 y 6.

20. Una doceava clase útil del compuesto tiene la fórmula general XX



en la que

25. R_{32} es bencilo, el grupo fenílico, alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, un grupo fenílico o bencílico substituido por 1 o 2 grupos hidroxílicos, por 1 o 2 grupos alquílicos conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, especialmente de 1 a 4, por 1 o 2 átomos de cloro, por 1 o 2 grupos



5. alcoxílicos, conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, especialmente de 1 a 12, por 1 o 2 grupos aciloxílicos conteniendo cada uno de 2 a 18 átomos de carbono o por un grupo acilamínico con 2 a 18 átomos de carbono.

10. Por consiguiente, según el presente invento se proporciona un método para unir una composición elastomérica vulcanizable a una superficie metálica durante la vulcanización que comprende adicionar a una composición elastomérica vulcanizable un compuesto desactivador de metal, tal como se ha expuesto anteriormente, en una cantidad comprendida entre 0,05 y 10 % en peso basado en el peso del elastómero y, de preferencia, de 0,1 a 5,0 %, y vulcanizar la composición mientras se encuentra en contacto con la superficie metálica para proporcionar una unión fuerte y duradera. Se proporciona además un producto del método descrito en este párrafo.

20. Según el presente invento, se proporciona también una composición que comprende elastómero vulcanizable, un agente de vulcanización, y un compuesto desactivador de metal, tal como se ha expuesto anteriormente, en una cantidad comprendida entre 0,05 y 10 % en peso basado en el peso del elastómero y, de preferencia, del 0,10 al 5,0 %.

25. La composición elastomérica vulcanizable puede producirse mezclando los ingredientes de la composición de forma normal en una mezcladora interna, por ejemplo, una extrusadora, una mezcladora Banbury y/o en un molino de dos rodillos. La composición, después de mezclada, puede aplicarse a una superficie metálica y vulcanizarse. La composición,



después de mezolada, puede aplicarse a una superficie metálica y vulcanizarse. La composición, después de aplicarse a la superficie metálica, se vulcaniza normalmente a una temperatura comprendida entre 140°C y 180°C. El tiempo de vulcanización puede variar según la temperatura de vulcanización y las propiedades que se deseen del vulcanizado, tal como se conoce en la técnica.

Los aditivos de este invento pueden utilizarse con cualquier elastómero vulcanizable. En el presente invento pueden utilizarse todos los cauchos naturales y/o sintéticos. Estos elastómeros comprenden polidienos como polibutadieno y poliisopreno, incluyendo el caucho natural; copolímeros de dienos como butadieno o isopreno con otros monómeros copolimerizables como estireno, alfa-metilestireno, un éster acrílico, metilisopropenilcetona, isobutileno, acrilonitrilo o un ácido carboxílico insaturado; cauchos halogenados como policloropreno o cauchos fluorados; interpolímeros de una o más monocolefinas con un monómero que confiera la insaturación del interpolímero, por ejemplo, un interpolímero de etileno/propileno insaturado, tal como un terpolímero de etileno/propileno/diciclopentadieno; cauchos poliuretánicos vulcanizables por azufre; caucho butílico conteniendo, por lo menos, 0,8% de insaturación; y combinaciones de los elastómeros anteriores, por ejemplo, mezclas de caucho natural/copolímero de butadieno-estireno, una mezcla de un copolímero saturado de etileno y propileno con un interpolímero insaturado de etileno, propileno y un monómero que comprende insaturación en el interpolímero, etc.

Además de los compuestos desactivadores de metal



anteriormente indicados, las composiciones de este invento pueden contener otros aditivos convencionales incluyendo aceleradores, activadores, agentes contra el resquebrajamiento, antioxidantes, antiozonantes, agentes contra el abrasamiento, agentes antiestáticos, agentes dispersantes, extrusionadores, rellenos, lubricantes internos, plastificantes y ablandadores, coadyuvantes de elaboración, retardadores, mordientes, agentes vulcanizantes, pigmentos, etc.

5. Estos ingredientes convencionales y aditivos se incorporan al material elastomérico en cantidades apropiadas y de forma conocida para producir una composición vulcanizable a base del elastómero seleccionado.

10.

Las composiciones vulcanizables que pueden unirse según el método del presente invento, contienen, de preferencia, negro de humo. La cantidad de negro de humo que se incluya dependerá de la naturaleza deseada del producto, puesto que si bien aumenta la dureza con cantidades crecientes de negro de humo, se reduce la elasticidad del caucho cuando se vulcaniza. Sin embargo, la cantidad preferida de negro de humo en el caucho está comprendida entre 25 y 80 partes en peso de negro de humo por 100 partes en peso del elastómero en las composiciones.

15.

20.

Se prefiere el empleo de azufre en calidad de agente vulcanizante, debido a que se sabe que este ingrediente es apto para facilitar la unión entre la composición elastomérica y los metales y, en particular, metales latonados o galvanizados. La cantidad de azufre en la composición de caucho sintético puede oscilar entre 0,1 y 25 partes en peso, de preferencia entre 0,5 y 10 partes

25.



en peso, por 100 partes en peso del elastómero vulcanizable.

El empleo de compuestos según el invento permite un bajo contenido de azufre en la composición de caucho y el caucho reforzado permanece estable aún a temperaturas superiores,

5.

Ejemplos de aceleradores útiles en el invento son mercaptobenzotiazol o N-ciclohexil-benzotiazol-2-sulfonamida que pueden estar presentes en una cantidad comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 6,0 partes en peso por 100 partes en peso de elastómero.

10.

Los metales a los que se une la composición elastomérica incluyen hierro, acero, cobalto, níquel, cobre, zinc, titanio, vanadio, cromo, estaño y las mezclas de estos metales, más concretamente latón y bronce. Los metales preferidos de este invento son el acero o metales latonados, bronceados o galvanizados. No es necesario volver áspera la superficie del metal antes de aplicar la composición debido a que la unión entre la composición y el metal no es mecánica. Sin embargo, se prefiere que la superficie de metal se encuentre exenta de grasa y suciedad antes de aplicar la composición.

15.

20.

Los ejemplos que siguen, los cuales se ofrecen con fines ilustrativos sin que impliquen limitación del invento, ampliarán la naturaleza del mismo.

25.

EJEMPLO 1

Unión de caucho natural a cable de acero latonado

a) - Preparación del caucho natural

Se introdujeron en una mezcladora Banbury precalentada a 43,3° C y con una velocidad del rotor de 116



- rpm. 100 partes de caucho natural (caucho malayo corriente SMR5L, calidad 5L). Después de 0,5 minutos de mezcla, se adicionó 1,00 partes de ácido esteárico más 5,00 partes de mordiente (Piccovar 420, resinas aromáticas mezcladas). Después
5. de mezclar durante un minuto más, se adicionaron 50,00 partes de negro de humo (Continex FEF (N-550) tipo de horno de extrusión rápida) en dos porciones iguales. Las dos porciones se adicionaron al cabo de 1,5 y 2,5 minutos del tiempo de mezcla total. Se adicionó 1,00 partes de óxido de zinc
10. después de 3,5 minutos del tiempo de mezcla total y se barrió la mezcla después de 4,5 minutos del tiempo de mezcla total. Después de mezclar durante 1,5 minutos más para completar un total de 6 minutos, se vació la mezcla a una temperatura de unos 160° C.

15. (b) - Preparación de muestras

- Se cortó el producto obtenido después del mezclado con la mezcladora Banbury para producir muestras más pequeñas de un tamaño comprendido entre 50 y 100 gramos, cuyas muestras se molturaron a continuación en un molino de dos
20. rodillos a 71,1° C durante siete minutos, adicionándose en este período 2,00 partes de azufre, 0,75 partes de acelerador (SANTOCURE NS, N-terciobutil-2-benzazolsulfonamida) y 1,60 partes del compuesto aditivo. Al cabo de 7 minutos de molturación se maminó el producto.

25. Se cortó el producto laminado en tiras de 0,5 x 8,0 pulgadas y se apiló para formar dos tiras con un peso unitario aproximado de 16 gramos. Se refrescaron las tiras (lavado ligero) con n-hexano antes de ser dispuestas en un molde de curado.



5. Se precalentó el molde en una prensa de compresión hidráulica mantenida a $143,3^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo mínimo de tres minutos. Se separó el molde de la prensa y se cargó según la secuencia que sigue: plancha de soporte de latón (8" x 0,5" x 0,062"), tira de caucho, muestra de cable de acero latonado, tira de caucho, plancha de soporte de latón y la tapa del molde. Se curó la muestra durante 23 min. a $143,3^{\circ}\text{C}$ bajo una fuerza de compresión de 10 432,63 kilopondios. Después del tiempo de curado de 23 minutos se separó el molde
10. de la prensa, se separó del molde la muestra de caucho conteniendo las planchas de soporte y el cable y se dejó enfriar a la temperatura del ambiente ($\sim 22^{\circ}\text{F}$).

15. En la norma ASTM D2229-68 se encuentra una descripción del procedimiento de preparación de muestras antes expuesto.

(c) - Método de prueba

20. Después de permanecer a la temperatura del ambiente durante 18-24 horas, se ejerció tracción de los cables insertos en el caucho utilizando una máquina de prueba Instron, siguiendo el procedimiento de prueba expuesto en la norma ASTM 2229-68, pero con las modificaciones descritas en A. E. Hicks y colaboradores en Rubber Chemistry and Technology, 45, 26-48 (1972)

(d) - Resultados de la prueba

25. Los resultados de la prueba que se exponen a continuación se obtuvieron según los procedimientos antes descritos. La fuerza de tracción de la Tabla es la fuerza media requerida para separar por tracción el cable del caucho 1 centímetro. El valor testigo es la fuerza media requerida



para separar por tracción el cable de una formulación que contenga todos los ingredientes excepto el compuesto aditivo. Todas las formulaciones con el mismo número de designación de producto se prepararon a partir del mismo producto de caucho.

5.

TABLA I
Adherencia de caucho natural a cable de
acero latonado

	Compuesto aditivo	Designación del producto	Fuerza de tracción (kp/cm)
10.		1	10,0
15.	valor testigo	1	5,85
20.		2	11,0
	valor testigo	2	7,24
25.		3	12,5



TABLA I (cont.)

	Compuesto aditivo	Designación del producto	Fuerza de tracción (kp/cm)
5.		3	15,0
10.		3	14,6
15.		3	11,05
	valor testigo	3	10,3
20.		4	9,26
25.		4	10,0
	valor testigo	4	7,14



EJEMPLO 2

Unión de copolímero de estireno-butadieno (SBR) a cable de acero latonado

(a) - Preparación de copolímero de estireno-butadieno.

5. Se introdujeron en una mezcladora Banbury de tamaño B, calentada inicialmente a unos 21,1^o C y con una velocidad del rotor de 116 rpm., 150 partes de una carga principal de SBR n^o 1605 (Ashland Chemical) conteniendo 100,00 partes de SBR y 50,00 partes de negro de humo FEF (N-550).
10. Después del mezclado durante 0,5 minutos se adicionaron 2,82 partes de óxido de zinc y 0,71 partes de Resina D Age-Rite (polímeros de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina en calidad de antioxidante) y se mezcló durante 1 minuto más.
15. Luego se adicionó ácido esteárico, 0,71 partes, y se mezcló durante 2,5 minutos adicionales, barriéndose luego y prosiguiéndose el mezclado durante 2 minutos más para completar un tiempo total de mezcla de 6 minutos, después de lo cual se vació la mezcla a una temperatura de unos 173,6^o C.

(b) - Preparación de muestras

20. Se cortó el producto obtenido después del mezclado en la mezcladora Banbury para formar muestras más pequeñas con un peso que osciló entre 50 y 100 gramos. Estas muestras se molturaron a continuación en un molino de dos rodillos a 82,2^o C durante 7 minutos, adicionándose durante este período de tiempo 1,24 partes de azufre, 0,64 partes de Santocure NS, 0,14 partes de monosulfuro de tetrametil-tiuramo y 1,00 partes o 1,60 del compuesto aditivo. Después de 7 minutos de molturación se laminó el producto.
- 25.

El producto laminado se cortó en tiras de 0,5 x



8,0 pulgadas y se apiló para formar dos tiras con un peso unitario aproximado de 16 gramos. Estas tiras, antes de disponerse en el molde de curado se refrescaron (lavado ligero) con n-hexano.

5. Se precalentó el molde en una prensa de compresión hidráulica mantenida a 148,9°C durante un tiempo mínimo de 3 minutos. Se separó el molde de la prensa y se cargó según la secuencia que sigue: plancha de soporte de latón (8" x 0,5" x 0,062"). tira de caucho, muestras de cable de
10. acero latonado, tira de caucho, plancha de soporte de latón y tapa del molde. La muestra se curó durante 24 minutos a 300°F bajo una fuerza de compresión de 10 432,63 kilopondios. Después de 24 minutos de curado se separó el molde de la prensa y se separó del molde la muestra de caucho conteniendo las planchas de soporte y los cables y se dejó que
15. se enfriara a la temperatura del ambiente ($\approx 22^\circ \text{C}$).

En la norma ASTM D2229-68 se encuentra una descripción del procedimiento de preparación de muestras antes expuesto.

20. (c) - Método de prueba

- Después de permanecer a la temperatura del ambiente durante 18 a 24 horas, se separaron por tracción los cables del caucho utilizando una máquina de prueba Instron, según la norma ASTM 2229-68, pero incluyendo las modificaciones descritas por A. E. Hicks y colaboradores en Rubber Chemistry and Technology, 45, 26-48 (1972).
- 25.

(d) - Resultado de la prueba

Los resultados de la prueba que se exponen a continuación se obtuvieron según los procedimientos antes des-



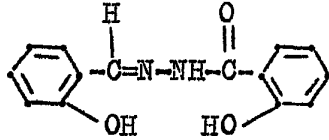
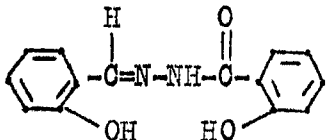
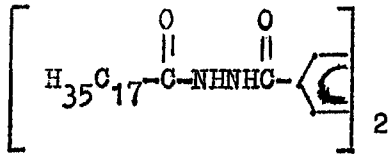
descritos. La fuerza de tracción de la Tabla es la fuerza media requerida para separar por tracción el cable del caucho 1 centímetro. El valor testigo es la fuerza media requerida para separar por tracción el cable de una formulación que contenga todos los ingredientes excepto el compuesto aditivo. Todas las formulaciones con el mismo número de designación de producto se prepararon a partir del mismo producto de caucho.

5.

TABLA II

10.

Adherencia de SBR a cable de acero latonado

	Compuesto aditivo	Concentración phr	Designación del producto	Fuerza de tracción /kg/cm/
15.		1,00	1	12,6
		1,60	1	15,2
20.	valor testigo		1	5,92
25.		1,00	2	8,56
	valor testigo		2	5,98



EJEMPLO 3

Unión de caucho de terpolímero de etileno-propileno (EPDM)
a cable de acero lathado.

(a) - Preparación de caucho de EPDM

5. El producto de caucho de EPDM se preparó introduciendo 100,00 partes de caucho de EPDM (EPSYN 40A de copolímero) en una mezcladora Banbury de tamaño B precalentada a 48,9^o C y con una velocidad de rotor de 116 rpm. Después de mezclar durante 0,5 minuto, se adicionó 1,00 partes de
10. ácido esteárico y se mezcló durante otro 0,5 minuto. Luego se adicionó la mitad de 150,00 partes de negro de humo FEF (N-550) y se mezcló durante 0,5 minuto adicional. Se adicionó luego la mitad restante del negro de humo, 5,00 partes de óxido de zinc y 100,00 partes de aceite de elaboración
15. (Flexon 580, aceites nafténicos), mezclándose el conjunto durante 4,5 minutos más y luego se vertió. El tiempo total del mezclado fué de 6 minutos y la temperatura del vertido fué de unos 167,8^o C.

(b) - Preparación de muestras

20. El producto obtenido en la mezcladora Banbury se cortó en muestras más pequeñas, cuyo peso osciló entre 50 y 100 gramos. Se molieron estas muestras en un molino de dos rodillos a 82,2^o C durante 7 minutos, adicionándose en este período de tiempo 1,50 partes de azufre, 1,50 partes
25. de monosulfuro de tetrametiltiureano, 0,50 partes de mercaptobenzotiazol y 1,00 partes o 1,60 partes del compuesto aditivo. Al cabo de 7 minutos de molienda se laminó el producto.

Se cortó el material laminado en tiras de 0,5 x



8,0 pulgadas y se apiló para formar dos tiras con un peso unitario de 16 gramos, aproximadamente. Se refrescaron las tiras (lavado ligero) con n-hexano antes de ser dispuestas en un molde de curado.

5. Se precalentó el molde en una prensa de compresión hidráulica mantenida a 300° C durante un tiempo mínimo de tres minutos. Se separó el molde de la prensa y se cargó según la secuencia que sigue: plancha de soporte de latón (8" x 0,5" x 0,062"), tira de caucho, muestras de cable de acero latonado, tira de caucho, planta de soporte de latón y la tapa del molde. Se curó la muestra durante 32 minutos a 300° C bajo una fuerza de compresión de 10 432,63 kilopondios. Después del tiempo de curado de 32 minutos se separó el molde de la prensa, se separó del molde la muestra de caucho conteniendo las planchas de soporte y el cable y se dejó enfriar a la temperatura del ambiente (~ 22°F).
- 10.
- 15.

20. En la norma ASTM D2229-68 se encuentra una descripción del procedimiento de preparación de muestras antes expuesto.

(c) - Método de prueba.

25. Después de permanecer a la temperatura del ambiente durante 18-24 horas, se ejerció tracción de los cables insertos en el caucho utilizando una máquina de prueba Instron, siguiendo el procedimiento de prueba expuesto en la norma ASTM 2229-68, pero con las modificaciones descritas en A. E. Hicks y colaboradores en Rubber Chemistry and Technology, 45, 26-48 (1972).

(d) - Resultados de la prueba.



Los resultados de la prueba que se exponen a continuación se obtuvieron según los procedimientos antes descritos. La fuerza de tracción de la Tabla es la fuerza media requerida para separar por tracción el cable de caucho 1 centímetro. El valor testigo es la fuerza media requerida para separar por tracción el cable de una formulación que contenga todos los ingredientes excepto el compuesto activo. Todas las formulaciones con el mismo número de designación de producto se prepararon a partir del mismo producto de caucho.

TABLA III

Adherencia de caucho de EPDM a cable de acero latonado

	Compuesto aditivo	Concen- tración phr	Designación del producto	Fuerza de tracción (kp/cm)
15.		1,00	1	5,72
20.		1,60	1	5,63
	valor testigo		1	1,14
25.		1,00	2	2,59
	valor testigo		2	1,07



EJEMPLO 4

Unión de caucho butílico a cable de acero latonado

(a) - Preparación de caucho butílico

5. El producto de caucho butílico se preparó introduciendo 100,00 partes de caucho butílico (ENJAY 365) y 1,00 partes de ácido esteárico en una mezcladora Banbury de tamaño B a la temperatura del ambiente (22°C) y con una velocidad del rotor de 155 rpm. Después del mezclado durante 0,5 minuto se adicionó la mitad de 50,00 partes de negro de humo FFF (N-550) y se mezcló durante otros 3 minutos. Se adicionó la mitad restante del negro de humo, junto con 5,00 partes de óxido de zinc y se mezcló luego durante otros 3 minutos. Se barrió la mezcla, se mezcló durante 2 minutos más y luego se vació, después de un tiempo de mezcla total de 8,5 minutos, a una temperatura de unos 171,1°C.
- 10.
- 15.

(b) - Preparación de las muestras

20. Se cortó el producto obtenido después del mezclado con la mezcladora Banbury para producir muestras más pequeñas cuyo peso osciló entre 50 y 100 gramos. Estas muestras se molieron a continuación en un molino de dos rodillos a 65,6°C durante 8 minutos, adicionándose en este período de tiempo 0,50 partes de azufre, 1,00 parte o 1,60 partes del compuesto aditivo y el sistema acelerador constituido por 3,00 partes de Ethyl Tellurac y 1,00 parte de MBT (Thiofide). El producto se laminó después de 8 minutos de molienda.
- 25.

Se cortó el producto laminado en tiras de 0,5 x 8,0 pulgadas y se apiló para formar dos tiras con un peso unitario aproximado de 16 gramos. Se refrescaron las tiras



(lavado ligero) con n-hexano antes de ser dispuestas en un molde de curado.

5. Se precalentó el molde en una prensa de compresión hidráulica mantenida a 316°F durante un tiempo mínimo de tres minutos. Se separó el molde de la prensa y se cargó según la secuencia que sigue: plancha de soporte de latón (8" x 0,5" x 0,062"), tira de caucho, muestras de cable de acero, tira de caucho, plancha de soporte de latón y tapa del molde. Se curó la muestra durante 22 minutos a
10. 157,9°C bajo una fuerza de compresión de 10 432,63 kilopondios. Después del tiempo de curado de 22 minutos se separó el molde de la prensa, se separó del molde la muestra de caucho conteniendo las planchas de soporte y el cable y se dejó enfriar a la temperatura del ambiente ($\sim 22^\circ \text{C}$).

15. En la norma ASTM D2229-68 se encuentra una descripción del procedimiento de preparación de muestras antes expuesto.

(c) - Método de prueba.

20. Después de permanecer a la temperatura del ambiente durante 18-24 horas, se ejerció tracción de los cables insertos en el caucho utilizando una máquina de prueba Instron, siguiendo el procedimiento de prueba expuesto en la norma ASTM 2229-68, pero con las modificaciones descritas en A. E. Hicks y colaboradores en Rubber Chemistry and Technology, 45, 26-48 (1972).
- 25.

(d) - Resultados de la prueba.

Los resultados de la prueba que se exponen a continuación se obtuvieron según los procedimientos antes descritos. La fuerza de tracción de la Tabla es la fuerza me-



5. día requerida para separar por tracción el cable del caucho 1 centímetro. El valor testigo es la fuerza media requerida para separar por tracción el cable de una formulación que contenga todos los ingredientes excepto el compuesto aditivo. Todas las formulaciones con el mismo número de designación de producto se prepararon a partir del mismo producto de caucho.

TABLA IV

Adherencia de caucho butílico a cable de acero latonado

10.	Compuesto aditivo	Concentración phr	Designación del producto	Fuerza de tracción (kp/cm)
15.		1,00	1	3,85
20.	valor testigo		1	2,62

25.

EJEMPLO 5

Adherencia de caucho natural a cable de acero latonado

(a) - Preparación de la mezcla básica de caucho natural

Fórmula :



	SMR 5L (Caucho malayo corriente de calidad 5L)	100,0 partes
	Philblack N 550 (negro de humo)	60,0 partes (Phi- lips Petroleum)
5.	óxido de zinc	5,0 partes
	ácido esteárico	1,0 parte
	Naftolen ZD (aceite aromático)	5,0 partes (Metall- gesellschaft AG)
	azufre	1,2 partes
	Vulkacit OZ (acelerador)	0,8 partes (Bayer)
10.	Vulkacit Thiuram (acelerador)	0,4 partes (Bayer)

La mezcla se preparó en una mezcladora interna de laboratorio (tipo LH 1, Werner & Pfleiderer) bajo las condiciones siguientes: factor de volumen 1,1, temperatura de la cámara amasadora 40°C, velocidad 70 rpm.

15.	Programa de mezclado :	Tiempo (en min.)
	1. masticación del caucho	1,0
	2. incorporación de ácido esteárico	
	1/3 de negro de humo y 1/3 de aceite	2,0
	3. incorporación de óxido de zinc,	
20.	1/3 de negro de humo y 1/2 de aceite	2,0
	4. incorporación de 1/3 de negro de humo y 1/3 de aceite	2,0
	5. mezcla final	0,5

El tiempo total de mezclado fué de 7,5 minutos y la temperatura final de la mezcla de 125°C-130°C.

La combinación del sistema de vulcanización se llevó a cabo en un molino de rodillos del tipo WNU 3 (Troester) (tamaño del rodillo: 200 x 450 mm) a una temperatura de 40°C y una fricción de 1:1,25 (relación de veloci -



dad: 20:25).

Se homogeneizó durante 2 minutos en la laminadora la mezcla obtenida de la mezcladora interna y se incorporó luego el sistema de vulcanización según el ciclo de mezclado que sigue:

	tiempo (en minutos)
1. laminado hasta la formación de una lámina sobre los rodillos	3,0
2. incorporación de Vulkacit CZ/C y Vulkacit Thiurem	2,0
3. 4 mezclas cruzadas en ambos laterales	1,0
4. incorporación de azufre	1,5
5. 4 mezclas cruzadas en ambos laterales, con 5 desplazamientos a través de estrecho espacio, y expulsión de la lámina	<u>3,0</u>
Tiempo total de la mezcla	10,5 minutos

(b) - Preparación de las muestras de prueba

La mezcla obtenida después de la incorporación del sistema de vulcanización se dividió en muestras de 86,7 g. Se combinó 1,0 g del aditivo en un molino de rodillos, con una temperatura del rodillo de 40°C (tamaño de rodillo: 100 x 200 mm), correspondiente a una concentración de 2,0 partes por 100 partes de caucho. De estas mezclas se cortaron dos tiras de 0,5 x 8,0 pulgadas y con un peso unitario de unos 16 g. Se lavó en diclorometano, durante 30 minutos, el cable de acero latonado (construcción 5 x 0,22 mm, 68,0% de cobre; NV-Bekaert SA) poco antes de su empleo



- y se secó a continuación durante 20 minutos. Se precalentó el molde de vulcanización en una prensa calefactora hidráulica durante 3 minutos, por lo menos, a 150° C y luego se cargó con la secuencia siguiente: plancha de refuerzo de latón (8" x 0,5" x 0,062"), mezcla de caucho, cable de acero latonado, mezcla de caucho, plancha de refuerzo de latón y tapa del molde. Las muestras se vulcanizaron durante 7 u 8 minutos a 150° C. Los tiempos de vulcanización individual resultaron de T_{95} de las curvas del reómetro de Monsanto (tiempo tomado para obtener el 95% del par de torsión máximo) - estos tiempos estuvieron comprendidos entre 5 y 6 minutos - más una tolerancia de 1/3 de T_{95} . Una vez completada la vulcanización, se separaron las muestras del molde y se almacenaron a la temperatura del ambiente.

La preparación de las muestras se describe de la norma ASTM D 2229-73.

(c) - Método de prueba.

- Las muestras de prueba se almacenaron a la temperatura del ambiente durante 18 a 24 horas. Luego se ejerció tracción de los cables insertos en el bloque de caucho utilizando una máquina de prueba universal RK 1000 (Roell & Korthaus KG), de conformidad con la norma ASTM D 2229-73 y teniendo en cuenta las modificaciones descritas por A.E. Hicks en Rubber Chemistry and Technology, 45, págs. 26-48 (1972).

(d) - Resultados de la prueba.

Los resultados que siguen se obtuvieron llevando a cabo las pruebas según los métodos antes expuestos. La

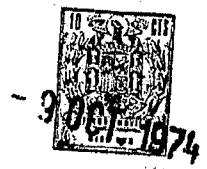


5. fuerza de tracción es la fuerza media necesaria para separar por tracción el cable del bloque de caucho 1,0 cm y se indica en kp/cm. El valor testigo es la fuerza media necesaria para separar por tracción los cables 1,0 cm del grueso bloque de caucho que contiene todos los componentes de la mezcla a excepción del aditivo. Los resultados se exponen en la Tabla V.

TABLA V

Adherencia de caucho natural a cable de acero latonado

10.	Compuesto aditivo (concentración 2%)	Fuerza de tracción (Kp/cm)	Factor
	Valor testigo	3,0	1,0
	N-saliciliden-N'-salicilohidrazida	8,1	2,7
15.	di-hidrazida de ácido N,N'-di- -estearoil-oxálico	4,2	1,9
	di-hidrazida de ácido N,N'-di- -acetilsuccínico	3,7	1,2
	di-hidrazida de ácido N-butiroil- -N'-benzoiloxálico	3,4	1,1
20.	di-hidrazida de ácido N,N'-di- $\sqrt{2}$ - -(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi- -fenil)propionil/adipico	4,7	1,6
	N-2-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi- -fenil)-propionil-N'-estearoil- -hidrazida	8,0	2,7
	N,N'-di- $\sqrt{2}$ -(3,5-di-terciobutil-4- -hidroxi fenil)-5,6-propionil/ -hidrazida	5,6	1,9
25.	N,N'-di-(3,5-di-terciobutil-4-hi- droxi-benzoil)-hidrazida	4,8	1,6
	N'-(3,5-di-terciobutil)-saliciloil- -N'-estearoil-hidrazida	5,9	2,0
	N-(5-cloro)saliciloil-N'-tri-deca noil-hidrazida	5,2	1,7



	N-[(5-octoxi)saliciloil]-N'-este- aroil-hidrazida	5,5	1,8
	N-(4-tercibutil)benzoil-N'-sali- ciloil-hidrazida	4,0	1,3
	2-n-propil-4,6-di-saliciloilhi dra- zino-s-triazina	5,2	1,7
5.	2-n-propoxi-4,6-di-saliciloilhi - drazino-s-triazina	5,0	1,6
	2-morfolino-4,6-di-saliciloilhi - drazino-s-triazina	11,6	3,8
	2-fenil-4,6-di-saliciloilhi drazi- no-s-triazina	3,4	1,1
10.	2,4,6-tris-(4-n-octoxi-saliciloil)- hidrazino-s-triazina	5,6	1,9
	N,N'-bis-(5-n-octoxi-saliciloil)- hidrazina	4,1	1,4
	N,N'-bis-(3,5-di-tercibutil-sali- ciloil)-hidrazina	4,2	1,4
15.	N,N'-bis-(3,5-hexadecoxi-benzoil)- hidrazina	6,1	2,0
	N,N'-bis-(3-hidroxi benzoil)-hi drazi- na	3,5	1,2
	dihidrazida de ácido N,N'-bis-sali- ciloil-adípico	4,2	1,4
	3-(aminosaliciloil)-1,2,4-triazol	6,1	2,0
20.	S-bis-√2-propionil(1,2,4-triazol-3- -amida)√	5,1	1,7
	dihidrazida de ácido N,N'-isopropi- liden-adípico	3,2	1,1
	N-saliciliden-N'-(2-carboxi-pirroli- din-5-on)-hidrazina	3,2	1,1
	dihidrazida de ácido tioglicólico	3,3	1,1
25.	dihidrazida de ácido N,N'-bis-benci- liden-oxálico	7,8	2,6
	dihidrazida de ácido N,N'-bis-(metil- -hexil-metiliden)oxálico	4,5	1,5
	dihidrazida de ácido N,N'-ciclohexi- liden-oxálico	4,5	1,5



- | | | |
|----|---|-----|
| 4. | incorporación de 1/3 de negro de humo y 1/3 de aceite | 1,5 |
| 5. | mezcla final | 0,5 |

El tiempo total de mezclado fué de 5,5 minutos y la temperatura final de la mezcla de 125° C.

La combinación del sistema de vulcanización se llevó a cabo en un molino de rodillos del tipo WNU 3 (Troster) (tamaño del rodillo: 200 x 450 mm) a una temperatura de 40° C y una fricción de 1:1,25 (relación de velocidad: 20:25).

Se homogeneizó durante 2 minutos en la laminadora la mezcla obtenida de la mezcladora interna y se incorporó luego el sistema de vulcanización según el ciclo de mezclado que sigue:

		tiempo (en minutos)
15.	1. laminado hasta la formación de una lámina sobre los rodillos	2,0
	2. incorporación de Vulkacit CZ/C y Vulkacit Thiuram	2,0
20.	3. 4 mezclas cruzadas en ambos laterales	1,0
	4. incorporación de azufre	1,5
25.	5. 4 mezclas cruzadas en ambos laterales, con 5 desplazamientos a través de estrecho espacio, y expulsión de la lámina	3,0
	Tiempo total de la mezcla	9,5 min.

(b) - Preparación de las muestras de prueba

La mezcla obtenida después de la incorporación



- del sistema de vulcanización se dividió en muestras de 82,5 g. Se combinó 1,0 g o 1,5 g del aditivo en un molino de rodillos, con una temperatura del rodillo de 50° C (tamaño de rodillo: 100 x 200 mm), correspondiente a una concentración de 1,0, 2,0 o 3,0 partes por 100 partes de caucho. De estas mezclas se cortaron dos tiras de 0,5 x 8,0 pulgadas y con un peso unitario de unos 16 g. Se lavó en diclorometano, durante 30 minutos, el cable de acero latonado (construcción 5 x 0,22 mm, 68,0 % de cobre; NV-Beka - ert SA) poco antes de su empleo y se secó a continuación durante 20 minutos. Se precalentó el molde de vulcanización en una prensa calefactora hidráulica durante 3 minutos, por lo menos, a 150° C y luego se cargó con la secuencia siguiente: plancha de refuerzo de latón (8" x 0,5" x 0,062"), mezcla de caucho, cable de acero latonado, mezcla de caucho, plancha de refuerzo de latón y tapa del molde. Las muestras se vulcanizaron entre 25 y/o 35 minutos a 150° C. Los tiempos de vulcanización individual resultaron de T_{95} de las curvas del reómetro de Monsanto (tiempo tomado para obtener el 95% del par de torsión máximo) - estos tiempos estuvieron comprendidos entre 5 y 6 minutos - más una tolerancia de 1/ de T_{95} . Una vez completada la vulcanización se separaron las muestras del molde y se almacenaron a la temperatura del ambiente.
5. 10. 15. 20. 25.
- La preparación de las muestras se describe en la norma ASTM D 2229-73.
- (c) - Método de prueba

Las muestras de prueba se almacenaron a la temperatura del ambiente durante 18 a 24 horas. Luego se



ejerció tracción de los cables insertos en el bloque de caucho utilizando una máquina de prueba universal RK 1000 (Roell & Korthaus KG), de conformidad con la norma ASTM D 2229-73 y teniendo en cuenta las modificaciones descritas por A.E. Hicks en Rubber Chemistry and Technology, 45, págs. 26-48 (1972).

(d) - Resultados de la prueba:

Los resultados que siguen se obtuvieron llevando a cabo las pruebas según los métodos antes expuestos. La fuerza de tracción es la fuerza media necesaria para separar por tracción el cable del bloque de caucho 1,0 cm y se indica en kp/cm. El valor testigo es la fuerza media necesaria para separar por tracción los cables 1,0 cm del grueso bloque de caucho que contiene todos los componentes de la mezcla a excepción del aditivo. Los resultados se exponen en la Tabla VI.

TABLA VI

Adherencia de SBR a cable de acero latonado

20.	Compuesto aditivo (concentraciones al 1, 2 y 3%)	Sin envejecer			Envejecido (7 días/100°C)		
		Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor)			Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor % de retención)		
		1%	2%	3%	1%	2%	3%
	valor testigo	3,0			3,5 (1,0/116)		
	N-salicylidene-N'-salicyloyl-hidrazida	6,4 (2,1)	15,0 (5,0)	21,0 (7,0)	8,1 (2,3/127)	12,3 (3,5/82)	17,3 (4,9/82)
25.	dihidrazida de ácido N,N'-bis-estearoil-oxálico	7,2 (2,4)	7,5 (2,5)	-	5,0 (1,4/70)	5,5 (1,6/73)	-
	dihidrazida de ácido N-butyroil-N'-benzoyl-oxálico	4,3 (1,4)	8,1 (2,7)	-	4,9 (1,4/114)	6,0 (1,7/74)	-



TABLA VI (cont.)

	Sin envejecer			Envejecido (7 días/100°C)		
	Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor)			Fuerza de tracción (kp/cm) (factor/% de retención)		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
5.	dihidrazida de ácido N,N'-bis-2-(3,5-di-terci butil-4-hidroxi fenil)propi onil-adi pico					
	5,4 (1,8)	6,1 (2,0)	6,6 (2,2)	6,7 (1,9/124)	6,0 (1,7/98)	6,7 (1,9/102)
10.	dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2,4-di clo robenzoi l)-seba ci co					
		5,4 (1,8)			5,0 (1,4/93)	
	N,N'-bis-(3,5-di-terci butil-4-hi droxi benzoi l)-hi drazi da					
		5,8 (2,2)			6,1 (1,7/105)	
15.	N,N'-bis-2-(3,5-di-terci butil-4-hi droxi fenil)-propi o nil-hi drazi da					
	5,7 (1,9)	9,8 (3,3)	19,4 (6,5)	4,6 (1,3/81)	7,6 (2,2/78)	14,4 (4,1/74)
	N-2-(3,5-di-terci bu-til-4-hi droxi fenil)propi onil-N'-este a roil-hi drazi da					
		7,0 (2,3)			7,3 (2,1/104)	
20.	N-(3,5-di-terci butil-sali ci loil-N'-este a roil-hi drazi da					
	6,2 (2,1)	6,1 (2,1)	10,0 (3,3)	6,5 (1,9/104)	5,5 (1,6/90)	9,9 (2,8/99)
	N-(5-octoxi-sali ci-loil)-N'-este a roil-hi drazi da					
	6,1 (2,0)	10,5 (3,5)		6,1 (1,7/100)	9,0 (2,6/86)	
25.	N-(5-clorosali ci loil)-N'-lauroil-hi drazi da					
		17,7 (5,9)			12,7 (2,9/56)	
	N-sali ci loil-N'-(4-terci butil-benzoi l)-hi drazi da					
	6,8 (2,3)	16,6 (5,5)		5,3 (1,5/78)	10,8 (3,1/65)	



TABLE VI (cont.)

Compuesto aditivo (concentraciones al 1, 2 y 3%)	Sin envejecer			Envejecido (7 días/100°C)		
	Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor)			Fuerza de tracción (kp/cm) (factor/% de retención)		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
5. 2-(n-propil)-4,6-di- -sali ciloilhidrazi- no-s-triazina		3,0 (1,0)			2,9 (0,9/97)	
2-(n-propoxi)-4,6-di- -sali ciloilhidrazi- no-s-triazina		5,1 (1,7)			4,1 (1,2/80)	
10. 2-morfolino-4,6-di- -sali ciloilhidrazi- no-s-triazina		7,0 (2,3)			7,2 (2,1/103)	
2-fenil-4,6-di-sali- ciloilhidrazino-s- -triazina		1,5 (0,5)			1,2 (0,3/79)	
15. 2,4,6-tris-(4-octoxi- -sali ciloilhidrazi- no)-s-triazina	4,1 (1,3)	7,3 (2,4)	5,6 (1,8)	4,8 (1,4/117)	6,7 (1,9/92)	5,0 (1,4/93)
N,N'-bis-(4-n-octoxi- sali ciloil)-hidrazi- na		6,3 (2,1)			3,8 (1,1/60)	
20. N,N'-bis-sali ciloil- -hidrazina	4,5 (1,5)	9,9 (3,3)	5,4 (1,8)	4,0 (1,2/89)	8,4 (2,4/85)	6,8 (2,0/126)
N,N'-bis-(3,5-di-ter- cibutil-sali ciloil)- -hidrazina	5,3 (1,8)	5,6 (1,9)	6,0 (2,0)	4,9 (1,4/92)	5,1 (1,5/91)	5,7 (1,6/95)
25. N,N'-bis-(3-hidroxi- -benzoi)-hidrazina		4,2 (1,4)			7,0 (2,0/167)	
N,N'-bis-(3,5-hexade- coxi-benzoi)-hidra- zina		4,3 (1,4)			5,6 (1,6/132)	



TABLA VI (cont.)

Compuesto aditivo (concentraciones al 1, 2 y 3%)	Sin envejecer			Envejecido (7 días/100°C)		
	Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor)			Fuerza de tracción (kp/cm) (factor/% de retención)		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
5. N,N'-bis-(4-acetoxi- amino-benzoil)-hi- drazida	5,5 (1,8)	7,5 (2,5)	5,4 (1,8)	5,6 (1,6/102)	6,0 (1,7/80)	5,4 (1,6/100)
dihidraza de ácido N,N-bis-salicilil- -ácipico	3,7 (1,2)	2,9 (1,0)	4,0 (1,3)	3,7 (1,1/100)	0,8 (0,3/28)	3,6 (1,0/90)
10. dihidraza de ácido N,N'-bis-(5-metilsa- licilil)-oxálico		2,1 (0,8)			2,8 (0,8/133)	
3-(aminosalicilil)- -1,2,4-triazol	4,4 (1,5)	7,4 (2,5)	5,4 (1,8)	4,6 (1,3/105)	6,1 (1,7/82)	5,4 (1,5/102)

15.

EJEMPLO 7

Adherencia de terpolímero de etilen-propileno (EPDM) a ca-
ble de acero latonado

a) Preparación de la mezcla básica de EPDM

Fórmula:

20.	EPDM Keltan 520	100,0 partes (DSM)
	Philblack N 550 (negro de humo)	120,0 partes (Philips Petroleum)
	óxido de zinc	5,0 partes
	ácido esteárico	1,0 "
	circosol 42XH (aceites nafténicos)	60,0 " (Sun Oil Company)
25.	azufre	1,5 partes
	Vulkacit Mercapto (acelerador)	0,6 " (Bayer)
	Vulkacit Thiuram (acelerador)	0,5 " "
	Robac ZBUD	2,0 " (Robinson Brothers Ltd)



La mezcla se preparó en una mezcladora interna de laboratorio (tipo LH, 1 Werner & Pfleiderer) bajo las condiciones siguientes: factor de volumen 1,1, temperatura de la cámara amasadora 60° C, velocidad 70 rpm.

5.	Programa de mezclado :	Tiempo (en min.)
	1. masticación del caucho	0,5
	2. incorporación de ácido esteárico, 1/3 de negro de humo y 1/3 de aceite	1,5
	3. incorporación de óxido de zinc, 1/3 de negro de humo y 1/3 de aceite	1,5
10.	4. incorporación de 1/3 de negro de humo y 1/3 de aceite	1,5
	5. mezcla final.	0,5

15. El tiempo total de mezclado fué de 5,5 minutos y la temperatura final de la mezcla de 150° C.

20. La combinación del sistema de vulcanización se llevó a cabo en un molino de rodillos del tipo WNU 3 (Troester) (tamaño del rodillo: 200 x 450 mm) a una temperatura de 60° C y una fricción de 1:1,25 (relación de velocidad: 20:25).

Se homogeneizó durante 2 minutos en la laminadora la mezcla obtenida de la mezcladora interna y se incorporó luego el sistema de vulcanización según el ciclo de mezclado que sigue :

25.		Tiempo (en min.)
	1. laminado hasta la formación de una lámina sobre los rodillos	2,0
	2. incorporación de Vulkacit CZ/C y Vulkacit Thiuram	3,0



- 3. 4 mezclas cruzadas en ambos laterales 1,0
- 4. incorporación de azufre 2,0
- 5. 4mezclas cruzadas en ambos laterales, con 5 desplazamientos a través de estrecho espacio, y expulsión de la lámina 3,0
- tiempo total de la mezcla 11 minutos

(b) - Preparación de las muestras de prueba

- 10. La mezcla obtenida después de la incorporación del sistema de vulcanización se dividió en muestras de 87,2 g. Se combinó 0,3, 0,5 y 1,5 g del aditivo en un molino de rodillos, con una temperatura del rodillo de 60°C (tamaño del rodillo: 100 x 200 mm), correspondiente a una concentración de 1,0, 2,0 y 5,0 partes por 100 partes de caucho.
- 15. De estas mezclas se cortaron dos tiras de 0,5 x 8,0 pulgadas y con un peso unitario de unos 16 g. Se lavó en diclorometano, durante 30 minutos, el cable de acero latonado (construcción 5 x 0,22 mm, 68,0% de cobre; NV-Bekaert SA) poco antes de su empleo y se secó a continuación durante 20 minutos.
- 20. Se precalentó el molde de vulcanización en una prensa calefactora hidráulica durante 3 minutos, por lo menos, a 160°C y luego se cargó con la secuencia siguiente: plancha de refuerzo de latón (8" x 0,5" x 0,062"), mezcla de caucho, cable de acero latonado, mezcla de caucho, plancha de refuerzo de latón y tapa del molde.
- 25. Las muestras se vulcanizaron durante 42 minutos a 160°C. Los tiempos de vulcanización individual resultaron de T₉₅ de las curvas del reómetro de Monsanto (tiempo tomado para obtener el 95% del



par de torsión máximo) - estos tiempos estuvieron comprendidos 5 y 6 minutos - más una tolerancia de 1/5 de T_{95} . Una vez completada la vulcanización, se separaron las muestras del molde y se almacenaron a la temperatura del ambiente.

5.

La preparación de las muestras se describe en la norma ASTM D 2229-73.

(c) - Método de prueba

Las muestras de prueba se almacenaron a la temperatura del ambiente durante 18 a 24 horas. Luego se ejerció tracción de los cables insertos en el bloque de caucho utilizando una máquina de prueba universal RK 1000 (Roell & Korthaus KG), de conformidad con la norma ASTM 2229-73 y teniendo en cuenta las modificaciones descritas por A.E. Hicks en Rubber Chemistry and Technology, 45, págs. 26-48 (1972).

15.

(d) - Resultados de la prueba

Los resultados que siguen se obtuvieron llevando a cabo las pruebas según los métodos antes expuestos. La fuerza de tracción es la fuerza media necesaria para separar por tracción el cable del bloque de caucho 1,0 cm y se indica en kg/cm. El valor testigo es la fuerza media necesaria para separar por tracción los cables 1,0 cm del grueso bloque de caucho que contiene todos los componentes de la mezcla a excepción del aditivo. Los resultados se exponen en la TABLA VII.

20.

25.



TABLA VII

Adherencia de EPDM a cable de acero latonado

5.	Compuesto aditivo (concentraciones al 1, 2 y 5%)	Sin envejecer			Envejecido (7 días/100°C)		
		Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor)			Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor/% de retención)		
		1%	2%	5%	1%	2%	5%
	valor testigo	1,2 (1,0)			1,2 (1,0/100)		
	N-salici dilen-N'-sa- licil oil-hidrazida	4,5 (3,7)	2,4 (2,0)	4,9 (4,1)	6,3 (5,2/140)	2,8 (2,3/117)	7,1 (5,9/145)
10.	dihidrazida de ácido N,N'-bis-estearoil- -oxálico		2,2 (1,8)			1,8 (1,5/82)	
	dihidrazida de ácido N-butiroil-N'-ben- zoil-oxálico		2,2 (1,8)			3,1 (2,1/144)	
15.	dihidrazida de ácido N,N'-bis-acetoil- -adípico	3,9 (3,2)	2,6 (2,2)	5,0 (4,2)	7,0 (5,8/180)	2,9 (2,4/111)	6,8 (5,6/136)
	dihidrazida de ácido N,N'-bis-(3,5-terci- butil-4-hidroxi ben- zoil)-oxálico		1,3 (1,1)			1,5 (1,3/116)	
20.	dihidrazida de ácido N,N'-bis-2-(3,5-di- -terci butil-4-hi- droxi fenil)propi onil -adípico		2,5 (2,1)			2,5 (2,1/100)	
25.	dihidrazida de ácido N,N'-bis-(2,4-di clo- robenzoil)-sebáico	3,1 (2,6)	2,3 (1,9)	2,8 (2,3)	4,4 (3,7/142)	2,4 (2,0/104)	3,4 (2,8/121)
	N,N'-bis-(3,5-di-ter- ci butil-4-hidroxi- benzoil)-hidrazida		2,2 (1,8)			2,5 (2,1/114)	



TABLA VII (cont.)

	Compuesto aditivo (concentraciones al 1, 2 y 5%)	Sin envejecer			Envejecido (7 días/100°C)		
		Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor)			Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor/% de retención)		
		1%	2%	5%	1%	2%	5%
5.	N,N'-bis-2-(3,5-di- -terci butil-4-hi- droxi fenil)-propi o- nil-hidrazi da	3;3 (2,7)	3;3 (2,7)	3;3 (2,7)	4;7 (3,9/142)	3,6 (3,0/109)	5,1 (4,2/154)
10.	N-2-(3,5-di-terci bu- til-4-hidroxi fenil) propi onil-N-estea- roil-hidrazi da	1;6 (1,3)	3;2 (2,7)	3;1 (2,7)	2;3 (1,9/144)		5,4 (4,5/177)
	N-(3,5-di-terci butil -sali cil oil-N'-es- tear oil-hidrazi da	1;4 (1,2)	1,8 (1,5)	3;8 (3,2)	2;0 (1,6/139)	1,5 (1,2/83)	5,4 (4,5/142)
15.	N-(5-octoxi-sali ci- -oil)-N'-estear oil -hi drazi da		1,2 (1,0)			1,2 (1,0/100)	
	N-(5-clorosali cil oil) -N'-lauroil-hidra- zi da	3;0 (2,5)	2,2 (1,8)	2;6 (2,2)	4;4 (3,6/147)		4,0 (3,3/154)
20.	N-sali cil oil-N'-(4- -terci butil-benzoil) -hi drazi da		3,1 (2,6)			3,1 (2,6/100)	
	2-(n-propil)-4,6-di- -sali cil oil hi drazi- no-s-triazina		3;3 (2,7)			3,5 (2,9/106)	
25.	2-(n-propoxi)-4,6-di- -sali cil oil-hi drazi no-s-triazina		2;3 (1,9)			2,3 (1,9/100)	
	2-morfolino-4,6-di- -sali cil oil hi drazi- no-s-triazina		2;4 (2,0)			2,7 (2,2/113)	



- 9 OCT 1974

TABLA VII (cont.)

Compuesto aditivo (concentraciones al 1, 2 y 5%)	Sin envejecer, Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor)			Envejecido (7 días/100°C) Fuerza de tracción (kp/cm) (Factor/% de retención)		
	1%	2%	5%	1%	2%	5%
5. 2-fenil-4,6-di-saliciloihidrazino-s-triazina		1,9 (1,6)			2,0 (1,7/105)	
2,4,6-tris-(4-octoxi-saliciloihidrazino)-s-triazina		3,0 (2,5)			3,3 (2,7/110)	
10. N,N'-bis-(4-n-octoxi-saliciloi)hidrazina		2,5 (2,1)			2,7 (2,2/108)	
N,N'-bis-saliciloi-hidrazina		1,3 (1,1)			1,3 (1,1/100)	
15. N,N'-bis-(3,5-di-tercibutil-saliciloi)hidrazina		1,9 (1,6)			1,8 (1,5/95)	
N,N'-bis-(3-hidroxi-benzoi)hidrazina		1,7 (1,4)			1,2 (1,0/70)	
20. N,N'-bis-(3,5-hexadecoxi-benzoi)hidrazina		2,8 (2,4)			2,8 (2,4/100)	
N,N'-bis-(4-acetoxi-amino-benzoi)hidrazida		2,4 (2,0)			2,9 (2,4/121)	
25. dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloi-adípico		2,8 (2,3)	4,6 (3,8)	4,3 (3,6/153)		6,8 (5,7/148)
dihidrazida de ácido N,N'-bis-(5-metilsaliciloi)-oxálico		2,4 (2,0)			2,5 (2,1/105)	
3-(aminosaliciloi)-1,2,4-triazol		2,3 (1,9)			2,4 (2,0/104)	

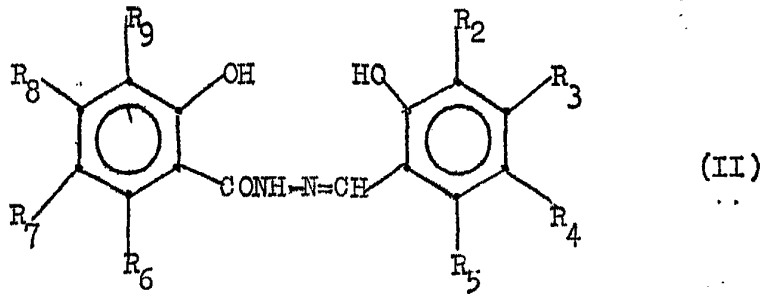
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. nº 404 972 del 10 de Octubre de 1973.

5. 1.- Un método para mejorar la adhesión entre una composición elastomérica vulcanizable y una superficie metálica, que permite proporcionar una unión fuerte y duradera, caracterizado porque, en una primera fase, se combina una composición elastomérica vulcanizable del 0,05% al 10% en peso basado en el peso del elastómero de un derivado de hidrazina orgánico, y en una segunda fase se vulcaniza la composición con azufre en las condiciones usuales mientras se encuentra en contacto con la superficie metálica.
10. 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el elastómero vulcanizable se elige entre el caucho natural, copolímero de estireno-butadieno, terpolímero de etileno-propileno o caucho butílico conteniendo, por lo menos, 0,8% de insaturación.
15. 3.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de realización preferente el derivado de hidrazina orgánico se combina en una cantidad comprendida entre 0,1 y 5,0 por ciento en peso, basado en el peso del elastómero.
20. 4.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición elastomérica contiene negro de humo.
25. 5. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de su realización cuando

el elastómero vulcanizable es caucho natural, copolímero de estireno-butadieno, terpolímero de etileno-propileno o caucho butílico conteniendo, por lo menos, 0,8 % de insaturación el derivado de hidrazina orgánico se selecciona entre los de la fórmula II

5.



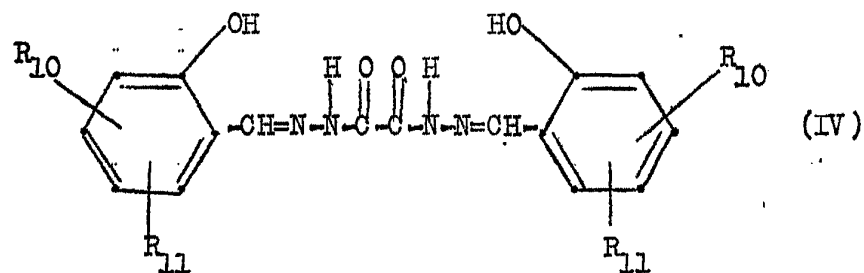
en la que

15. $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ y R_9 son cada uno, independiente, hidrógeno, alquilo, alcoxilo, un grupo fenílico o un átomo de halógeno.

6. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante de realización cuando el elastómero vulcanizable es caucho natural el derivado de hidrazina orgánico se selecciona entre los de la fórmula

20.

IV



25.

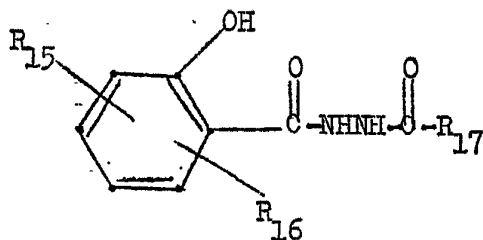
en la que

R_{10} y R_{11} representa, cada uno, hidrógeno, alquilo cloro, fenilo o, tomados juntos, benzo.

96

7.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante de realización cuando el elastómero vulcanizable es caucho natural, el derivado de hidrazina orgánico se selecciona entre los de la fórmula X

5.



(X)

en la que

10.

R₁₅

significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alqueno con 3 o 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, fenilo, cloro, hidroxilo, alcoxilo con 1 a 18 átomos de

15.

carbono, aciloxilo con 2 a 18 átomos de carbono o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono,

R₁₆

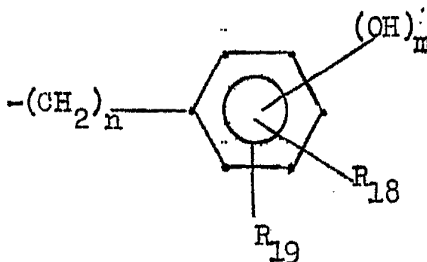
significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, alqueno con 3 o 4 átomos de carbono, ciclohexilo, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, cloro o hidroxilo,

20.

R₁₇

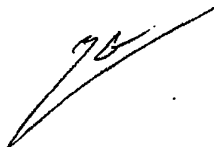
significa alquilo con 1 a 21 átomos de carbono, ciclohexilo o el radical

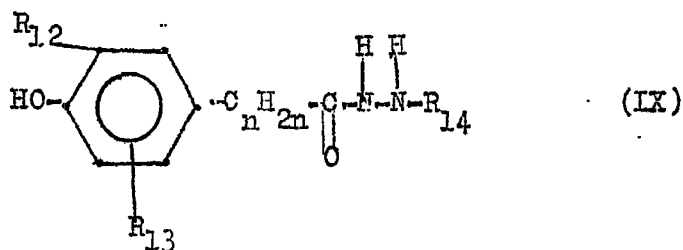
25.



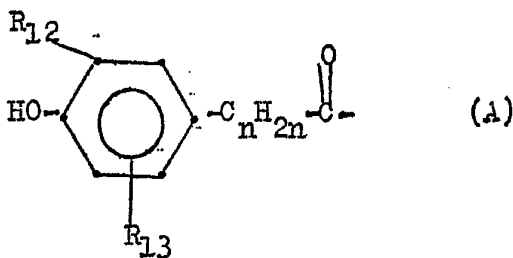
Handwritten signature or mark

- m significa 0 o 1 y
- n tiene un valor comprendido entre 0 y 2 no siendo inferior a 0 la diferencia entre n-m cuando el grupo OH se encuentra en la posición orto con respecto al grupo $-(CH_2)_n$ y en donde
5. R_{18} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, fenilo, cloro, hidroxilo, alcoxilo con 1 a 18 átomos de carbono, aciloxilo con 2 a 18 átomos de carbono o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono y
10. R_{19} cuando m es 1, significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, alquenilo con 3 o 4 átomos de carbono, ciclohexilo, aralquilo con
15. R_{19} cuando m es 0, significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 6 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, fenilo, cloro, hidroxilo, alcoxilo con 1 a 18 átomos de carbono, aciloxilo con 2 a 18 átomos de carbono o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono.
20. 8. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante de su realización cuando el elastómero vulcanizable es caucho natural, el derivado de hidrazina orgánico, se selecciona entre los de la fórmula IX
- 25.





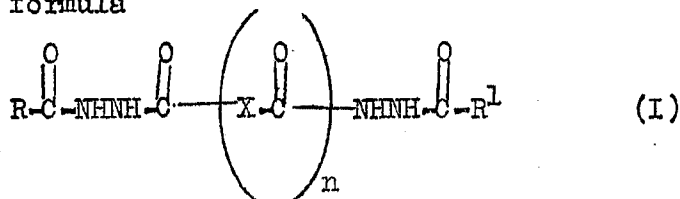
5. en la que
- R_{12} es un grupo de alquilo inferior conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono,
 - R_{13} es hidrógeno o un grupo de alquilo inferior conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono y
 - 10. R_{14} es hidrógeno, un grupo alcohólico conteniendo de 2 a 18 átomos de carbono o un grupo representado por la fórmula A



15.

y n es un número entero comprendido entre 0 y 5.

- 9.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante de realización, cuando el elastómero vulcanizable es caucho natural, copolímero de estireno-butadieno o terpolímero de etileno propileno, el derivado de hidrazina orgánico tiene se selecciona entre los de la fórmula
- 20.

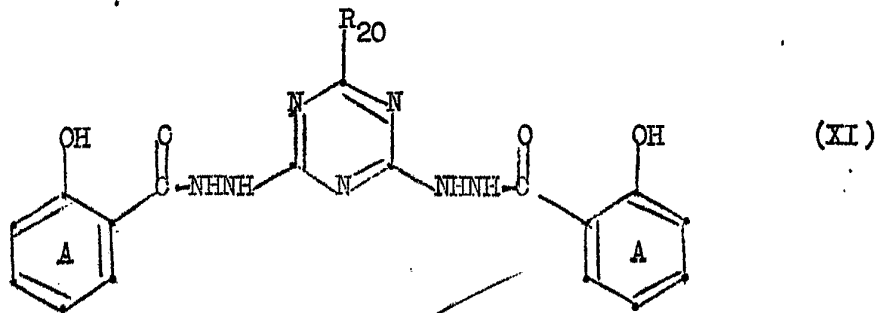


25.

en la que

- R y R', independientemente, y X representan alquilo con 1 a 17 átomos de carbono ciclohexilo aralquilo que puede estar substituido por uno o dos grupos alquílicos comprendiendo cada uno de 1 a 4 átomos de carbono y/o un grupo hidroxílico, fenílico, clorofenílico, diclorofenílico, fenílico que puede estar substituido por uno o dos grupos alquílicos comprendiendo cada uno de 1 a 4 átomos de carbono y/o un grupo hidroxílico, alquilfenílico con 7 a 14 átomos de carbono, alcoxi-fenílico con 7 a 24 átomos de carbono o naf-tílico,
5. X representa el enlace directo, un radical alquilénico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical fenilénico o un radical naftilénico, y
10. n representa 0 o 1.
15. 10.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante de su realización cuando el elastómero vulcanizable es caucho natural, el derivado de hidrazina orgánico tiene se selecciona entre los de la fórmula XI

25.



en la que

5. R_{20} representa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 18 átomos de carbono, fenilo insustituido, fenilo sustituido por grupos de alquilo inferior, grupos de alcoxilo inferior, halógeno y/o grupos hidroxílico, el grupo



o el grupo



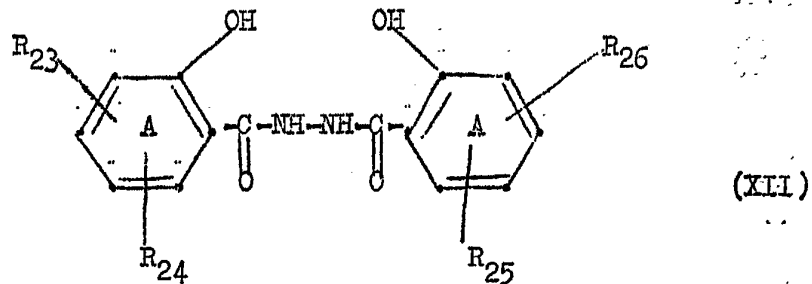
20. R_{21} y R_{22} significan, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo insustituido o fenilo sustituido por 1 o 2 grupos alquílicos conteniendo cada uno de 1 a 8 átomos de carbono, o

25. R_{21} y R_{22} conjuntamente, con la inclusión del átomo de nitrógeno, representan un anillo heterocíclico pentagonal o heptagonal y los anillos A están insustituidos o sustituidos por 1 o 2 grupos alquílicos comprendiendo cada uno de 1 a 18 átomos de carbono



no, un grupo alcofílico con 1 a 18 átomos de carbono, y/o 1-3 átomos de cloro.

5. 11. - Un método, según la reivindicación 1, caracterizado porque de una forma especial de su realización el derivado de hidrazina orgánico tiene la fórmula XII



10.

en la que

15. R_{23} , R_{24} , R_{25} y R_{26} representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alqueniilo con 3 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, grupos alcofílicos con 1 a 18 átomos de carbono, éstos últimos, de preferencia, solo como substituyentes de R_{23} y R_{25} fenilo y cloro, y R_{23} y R_{25} pueden significar también independientemente, hidroxilo, aciloxilo con 2 a 18 átomos de carbono o acilamino con 2 a 18 átomos de carbono.

20.

25. 12. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma especial de su realización el derivado de hidrazina está representado particularmente por la fórmula genérica



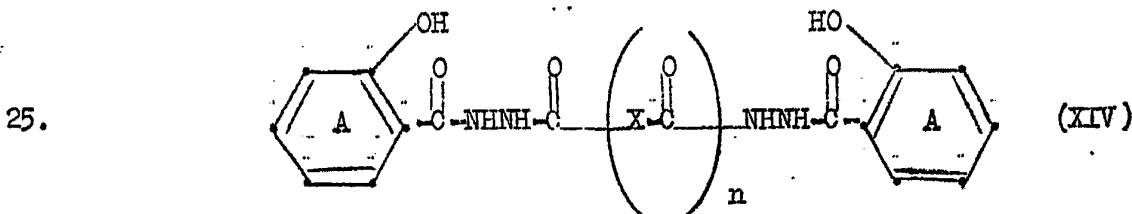
(XIII)

en la que

5. R_{27} y R_{28} representan, independientemente, el grupo fenílico insustituido, un grupo fenílico sustituido por un grupo hidroxílico en la posición meta o para por uno o dos grupos alquílicos comprendiendo cada uno de 1 a 4 átomos de carbono, por uno o dos grupos alquénílicos, comprendiendo cada uno 3 ó 4 átomos de carbono, por uno o dos grupos cicloalquílicos comprendiendo cada uno de 6 a 8 átomos de carbono, por uno o dos átomos de cloro, por uno o dos grupos alcoxílicos comprendiendo cada uno de 2 a 18 átomos de carbono o por un grupo amínico en la posición orto, o un radical piridílico o
- 10.
- 15.

R_{28} significa también hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo o bencilo.

20. 13.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma especial de su realización los derivados de hidrazina están representados por la fórmula genérica XIV



en la que

X representa un enlace directo, un radical al-

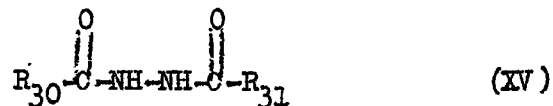


quilénico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical fenilénico o un radical naftilénico y representa 0 o 1, y

5. los anillos A están insustituídos o un anillo A o ambos anillos A están sustituidos por grupos alquílicos, grupos alquenílicos, grupos cicloalquílicos, grupos aralquílicos, grupos hidroxílicos adicionales, grupos alcoxílicos, grupos aciloxílicos, grupos acilamínicos o
10. halógeno, de preferencia por 1 o 2 grupos alquílicos con 1 a 18 átomos de carbono, 1 o 2 grupos alquenílicos con 3 ó 4 átomos de carbono, 1 ó 2 grupos cicloalquílicos con 6 a 8 átomos de carbono, 1 ó 2 grupos benzílicos, 1 ó 2 grupos alfa-metilbenzílicos, un grupo hidroxílico adicional, un grupo alcoxílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo aciloxílico con 2 a 18 átomos de carbono o un grupo acilamínico con 2 a 18 átomos de carbono y 1 ó 2 átomos de cloro.
- 15.
- 20.


14.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma especial de su realización el derivado de hidrazina viene representado por la fórmula genérica XV

25.



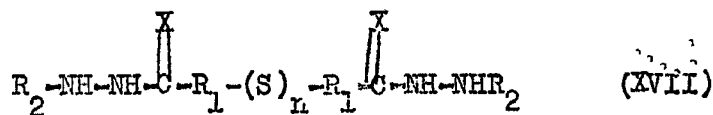
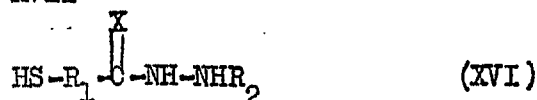
en la que

R_{30} y R_{31} son, independientemente, alquilo con 1 a 17



átomos de carbono.

- 15.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que también particularmente porque el derivado de hidrazina orgánico está representado por las fórmulas XVI y XVII

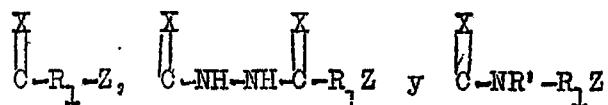


10. en donde

X representa un átomo de oxígeno o de azufre,
n es un número entero comprendido entre 1 y 2,
R₁ es un radical alquilénico conteniendo 1 o 2 átomos de carbono o un radical arilénico con-

- 15.

teniendo de 6 a 10 átomos de carbono y
R₂ representa hidrógeno, fenilo y un radical de la fórmula



20. en donde

Z representa hidrógeno, hidroxilo y grupos mercapto.

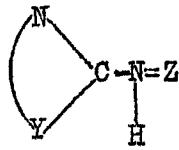
R' representa hidrógeno o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono y

- 25.

X y R₁ tienen el significado antes indicado.

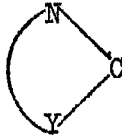
- 16.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante de su realiza-

ción la hidrazina viene representada por la fórmula XVIII



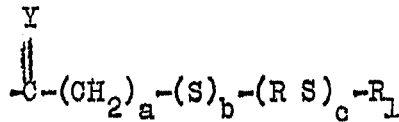
(XVIII)

5. en la que



10. representa un anillo heterocíclico elegido del grupo constituido por 1,2,4-triazol y Z se elige del grupo constituido por

a)

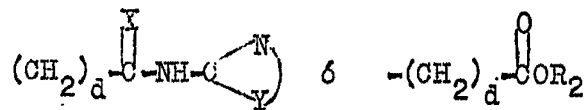


en donde

15. R se elige del grupo constituido por metileno, metileno sustituido por alquilo, metileno sustituido por arilo y arileno,

R₁ se elige del grupo constituido por hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

20.



en donde

R₂ es hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o bencilo.

25.

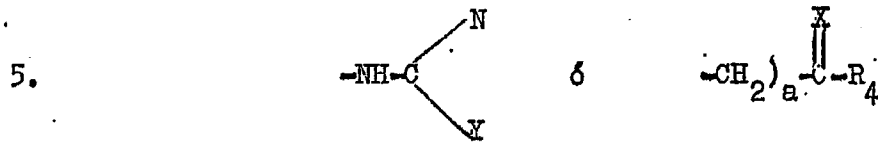
b)



en la que

A se elige del grupo constituido por oxígeno, azufre y dos átomos de hidrógeno y

R₃ se elige del grupo constituido por



en la que

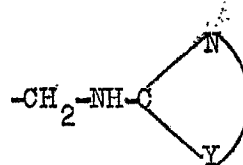
R₄ se elige del grupo constituido por arilo, o-hidroxilarilo, bencilo y alquilo con 1 a 18 átomos de C.

10.

c). Dos radicales -R₅ y -R₆ en donde R₅ se elige entre el hidrógeno, hidroximetilo o hidroxietilo y R₆ se elige entre el hidrógeno, hidroximetilo o hidroxietilo y R₆ se elige entre hidroximetilo, hidroxietilo o un radical de la

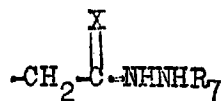
15.

fórmula



d)

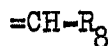
20.



en la que

R₇ es hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, bencilo y arilo,

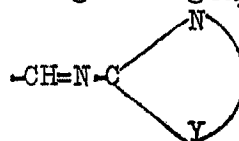
e)



25.

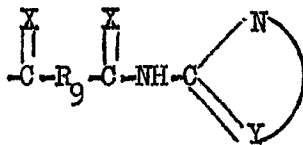
en donde

R₈ se elige del grupo constituido por R₄ y



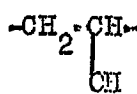
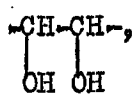
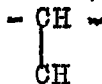
Handwritten signature or mark

y
f)



5. en donde

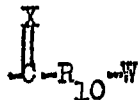
R₉ es fenilo, $-(\text{CH}_2)_0-$



10.

y

g)



en la que

15. R₁₀ es un grupo alquilénico conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono o el enlace directo y

W es hidrógeno o R₁₀ es un grupo alquilénico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono o el enlace directo y W es el grupo carboxílico, y

20. x en cada uno de los casos anteriores se elige del grupo constituido por oxígeno y azufre y a en cada uno de los casos anteriores es 0, 1 o 2;

b es 1 o 2,

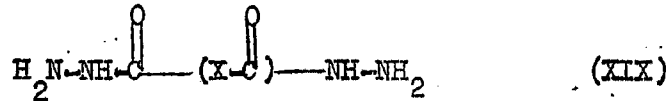
25. c es 0 o 1,

d es 0, 1 o 2 y

e tiene un valor comprendido entre 0 y 8.

17.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque también particular-

mente el derivado de hidrazina viene representado por la fórmula XIX



5. en la que

X representa el enlace directo, fenilo o el radical naftalínico, que puede estar substituido por alquilo, halógeno, fenilo, alcoxilo o alquilo o un grupo C_nH_{2n} , y

10. n es un número comprendido entre 1 y 8.

18. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma particular de su realización el derivado de hidrazina tiene la fórmula XX



15. en la que

R_{32} es bencilo, el grupo fenílico, alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, un grupo fenílico o bencilico substituido por 1 o 2 grupos hidroxílicos, por 1 o 2 grupos alquílicos conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, especialmente 1 a 4, por 1 o 2 átomos de cloro, por 1 o 2 grupos alcoxílicos, conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, especialmente 1 a 12, por 1 o 2 grupos aciloxílicos con 2 a 18 átomos de carbono o por un grupo acilamínico con 2 a 18 átomos de carbono.

25.

19. Un método para mejorar la adhesión entre una composición elastomérica vulcanizable y una superficie

metálica.

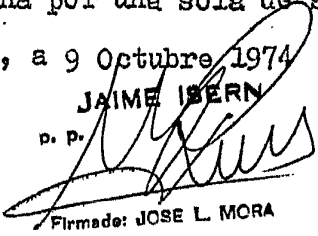
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 92 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 Octubre 1974

p.a.

JAIME IBERN

p. p.



Firmado: JOSE L. MORA

