

438791

26 JUN. 1975

P.- 60.478

PAT/El
4170 KV

Int. Cl.: C08F. —————

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana

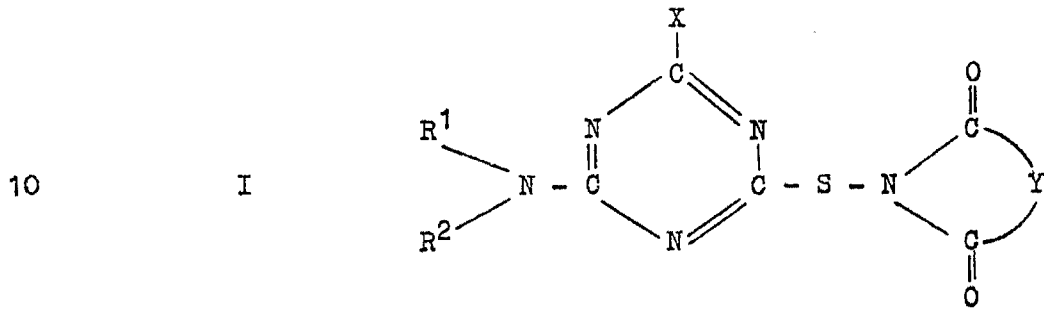
por: "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA SEGURIDAD DE TRANSFOR
MACION DE MEZCLAS DE CAUCHO NO VULCANIZADAS"

19.6.75

- 1 -

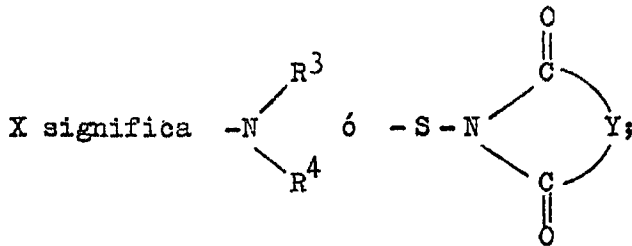
La invención se refiere a nuevas triazinsulfenimidadas, que en el anillo simétrico de triazina o anillo de 1,3,5-triazina tienen una o dos veces un grupo sulfenimida, que deriva de ácidos dicarboxílicos. Estas tienen la fórmula general

5



en la que

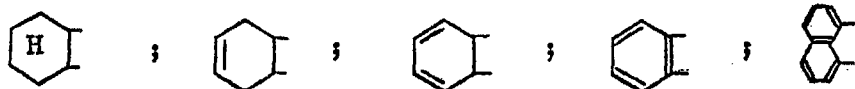
15



R¹, R², R³ y R⁴, iguales o diferentes significan hidrógeno o alcohol con 1 a 4 átomos de carbono;

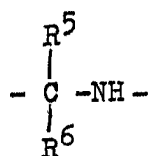
20

Y significa -CH₂-CH₂-; -CH₂-CH₂-CH₂-; -CH(CH₃)-CH₂-;

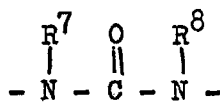


25

19.6.75

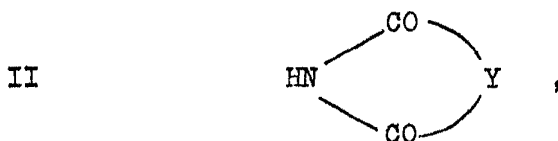


(R⁵ y R⁶, iguales o diferentes significan hidrógeno, alcoholo con 1 a 8 átomos de carbono, alcohol-tio-alcoholo con en total 2 a 8 átomos de carbono, CH₃-S-, alcohol-oxi-alcoholo con en total 2 a 8 átomos de carbono, CH₃O- o fenilo);



(R⁷ y R⁸, iguales o diferentes significan hidrógeno, alcoholo con 1 a 8 átomos de carbono, alilo o fenilo);

Las nuevas triazinsulfenimididas pueden ser preparadas, por lo general, del modo siguiente: se parte de las correspondientes mercaptotriazinas, y se hacen reaccionar éstas primero con cloro o con donadores de cloro, por ejemplo cloruro de sulfurilo, y se obtienen los sulfencloruros de triazina. Estos se hacen reaccionar después con imidas de la fórmula general



en la que Y tiene los significados antes indicados. Esta condensación se realiza convenientemente en presencia de un aceptador de HCl.

Imidas de los ácidos dicarboxílicos reivindicados son, por ejemplo, las imidas de los siguientes ácidos dicarboxílicos:

5 Succínico (succinimida), metil-succínico, glutárico, metil-glutáricos, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, naftálico, así como los compuestos que se pueden agrupar como imidas, hidantoína y los derivados de hidantoína mencionados, tales como por ejemplo, las hidantoínas sustituidas una o dos veces en posición 5 con metilo, etilo o 10 fenilo, además los isocianuratos y los llamados N,N'-dialcohol-isocianuratos y difenil-isocianuratos, etc.

Los sulfencloruros de triazina pueden ser hechos reaccionar con las imidas en fase homogénea y en 15 fase heterogénea. Si se trabaja en fase homogénea entran en consideración para la condensación, aceptadores de HCl orgánicos, de preferencia bases terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, etc. Cuando se trabaja en un sistema 20 de dos fases, convenientemente con agua como una fase y con un disolvente orgánico como segunda fase, además de los aceptadores orgánicos de HCl se pueden utilizar también compuestos inorgánicos, por ejemplo lejía de sosa, lejía de potasa, carbonato de sodio o de potasio, y 25 similares.

19.6.75

Las temperaturas de condensación varían, y pueden ser determinadas experimentalmente. En general, la temperatura de condensación viene determinada por la elección del método de trabajo mencionado y por el tipo de la imida utilizada. En el caso de trabajarse en fase homogénea pueden ser toleradas temperaturas de hasta 100°C, por el contrario la condensación en un sistema de dos fases requiere temperaturas bajas, puesto que a temperatura demasiado elevada puede producirse la apertura del anillo de imida. La preparación de los compuestos de partida, es decir de los sulfencloruros de derivados de s-triazina (triazina simétrica), puede ser realizada, como ya se ha mencionado, por reacción de las correspondientes mercaptotriazinas con cloro o con donadores de cloro, en disolventes inertes. Disolventes inertes son, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tricloroetano, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno y similares. En este caso es conveniente realizar la cloración a temperaturas bajas, puesto que en caso contrario el rendimiento disminuye. En lugar de las mercaptotriazinas pueden ser utilizados también los disulfuros de di-triazinilo. Después de la cloración es necesario eliminar el cloro en exceso desde la solución de los sulfencloruros, por ejemplo, por arrastrarse con nitrógeno u otros gases

19.6.75

inertes, o por separación parcial del disolvente por destilación.

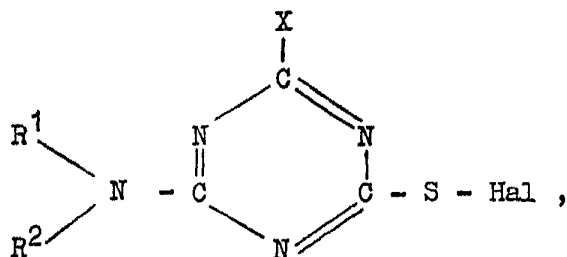
5 La condensación de los compuestos de sulfencloro
ruro con las imidas se lleva a cabo ventajosamente en el
mismo disolvente o en la misma mezcla de disolventes en
que se realizó la cloración. No obstante, también se
puede liberar primero del disolvente inerte completa-
mente a la solución de sulfencloruro, por ejemplo por eva-
poración continua, por ejemplo con ayuda de un evapora-
10 dor Sambay. Después de ello, se puede disolver el sulfen
cloruro líquido o sólido en benceno, tolueno, dioxano,
éter u otros disolventes orgánicos inertes, que normal-
mente no reaccionan con cloro, y ser hecho reaccionar
ulteriormente.

15 Los compuestos reivindicados son en la mayoría
de los casos sustancias cristalinas, blancas o de color
claro, que en parte son muy estables.

La presente invención se refiere también a un
procedimiento para la preparación de s-triazinsulfenimidias
20 de la fórmula I mencionada al principio, con los signi-
ficados mencionados para esta fórmula, que consiste en
que sulfenhalogenuros de la fórmula

25
19.6.75

III



5

10

en la que Hal significa cloro o bromo y en la que R¹, R² y X tienen los significados anteriormente citados, se hacen reaccionar con imidas de la fórmula II antes indicada en la que Y tiene los significados mencionados al principio, en fase homogénea, a temperaturas inferiores a aproximadamente 100°C, de preferencia inferiores a 50°C, y especialmente en el intervalo desde -10° hasta 50°C, o en fase heterogénea a temperaturas inferiores a alrededor de 25°C, de preferencia inferiores a alrededor de 10°C, en especial en el intervalo desde -10°C hasta 10°C.

15

Una alternativa posible y conveniente del procedimiento según la invención es la reacción en disolventes orgánicos, con utilización de aceptadores orgánicos de hidrácidos halogenados, conocidos de por sí.

20

No obstante, también se puede trabajar en un sistema de dos fases, siendo preferentemente agua una de las fases, y utilizándose en este caso como aceptadores de hidrácidos halogenados compuestos inorgánicos de metales alcalinos, y siendo la otra fase un disolvente orgáni-

25

19.6.75

co o una mezcla de disolventes orgánicos.

5 Los sulfenhalogenuros mencionados, en especial los sulfencloruros, son conocidos de por sí. También son ya conocidas sulfenamidas de la triazina (véase la memoria de patente británica 1 201 862). Estos compuestos conocidos son excelentes agentes aceleradores de vulcanización.

Ejemplos de preparación

10 1º. Preparación de 2-dietilamino-4,6-bis-(5,5-dimetilhidantóil-tio)-triazina.

Se suspenden 43,2 g, es decir 0,2 moles, de 2-dietilamino-4,6-dimercaptotriazina en 250 ml de cloruro de metileno. A 0°C se añaden, gota a gota y con agitación, 64,8 g de cloruro de sulfurilo. De este modo
15 la mercaptotriazina se disuelve, después se continúa agitando aún durante una hora más, y a continuación la solución se concentra por evaporación en vacío a 12 torr y 25°C. El sulfencloruro de triazina que queda es un aceite de color amarillo miel, que se recoge seguidamente en 250 ml de tolueno.

Después se mezclan 53,8 g de 5,5-dimetilhidantoina, 250 ml de H₂O y 16,8 g de hidróxido de sodio, y se enfría la mezcla a 0°C. Entonces, con agitación vigorosa, se añade gota a gota la solución del sulfencloruro de triazina en tolueno, a una temperatura de 0 a
25

19.6.75

5°C. La reacción está completa en alrededor de 30 minutos, lo que se pone de manifiesto por una reacción neutra.

5 La mezcla se filtra con succión, el residuo en el embudo de succión se lava con agua, y se seca. Se trata de cristales blancos, que comienzan a descomponerse en el punto de fusión de 170°C. La cantidad pesada es de 72,5 g, lo que corresponde a un rendimiento de 78 % de la teoría.

10 El grupo hidantoinilo puede ser también designado más brevemente como grupos hidantoílo.

2°. Preparación de 2-dietilamino-triazinil-4,6-bis-tio-(3,5-dimetilcianurato).

15 65,6 g (0,23 moles) de cloruro de 2-dietilamino-4,6-bis-sulfenilo se disuelven en 150 ml de dioxano. Además, se disuelven 72 g (0,46 moles) de 3,5-dimetil socianurato en 250 ml de diacetamida y a continuación se añaden 48 g de trietilamina. La solución de cloruro de sulfenilo antes descrita se añade luego, gota a gota, a una temperatura de 0 a 5°C, a la solución de isocianurato. Al término de la reacción, la mezcla tiene una reacción neutra. Se vierte entonces la totalidad en 2 l de agua, se filtra con succión y el residuo se lava con agua. Después del secado, el residuo se recristaliza en dioxano. Se obtiene una cantidad de 53,4 g,

20
25

19.6.75

lo que corresponde a un rendimiento de 44% de la teoría. Se trata de cristales blancos, de punto de fusión 270 a 272°C.

3^a. Preparación de 2-dietilamino-4,6-bis-succinimido-
-tio-triazina.

5

43,2 g (0,2 moles) de 2-dietilamino-4,6-dimercapto-
-triazina se suspenden en 250 ml de tetracloruro de
carbono. A una temperatura de 0 a 10°C, este com-
puesto de triazina se hace reaccionar con 64,8 g de
10 cloruro de sulfurilo para formar el correspondiente
sulfencloruro, y a continuación se elimina por evapo-
ración aproximadamente la mitad del disolvente.

10

Después se disuelven 44 g de succinimida en 250 ml
de dimetilformamida y se añaden 60 g de trietilamina.

15

Entonces, a una temperatura de 0 a 10°C, se añade a
esta solución la solución del sulfencloruro en tetra-
cloruro de carbono, a continuación se agita durante
2 horas a temperatura ambiente, se concentra por eva-
poración en vacío, se recoge con agua, se filtra con
20 succión y el residuo se seca en el embudo de succión.

20

Se obtiene un rendimiento bruto de 76,5 g. Después
de la recristalización en una mezcla de dioxano y
dimetilformamida en la proporción 3 : 1, se obtienen
57,5 g de sustancia pura, de punto de fusión 239 a
25 241°C. El rendimiento es de 70,1 % de la teoría.

25

19.6.75

Una preparación alternativa se realiza del modo siguiente. La solución del sulfencloruro de la triazina en tetracloruro de carbono se vierte a 0°C en una dispersión de 44 g de succinimida en una solución acuosa de lejía de sosa (9 g de NaOH en 300 ml de agua). La transformación proporciona el producto final deseado con un rendimiento de 67,5 %.

5

4°. Preparación de 2-dimetilamino-4,6-bis-succinimido-tio-triazina.

10

37,6 g (0,2 moles) de 2-dimetilamino-4,6-dimercapto-triazina son introducidos a 0°C en una solución de 16 g de cloro en 250 ml de dicloroetano. Después se agita aún durante 30 minutos y a continuación se elimina de la solución el cloruro de hidrógeno haciendo pasar a su través aire seco.

15

En un matraz de fondo redondo, provisto de un embudo de goteo, se disponen previamente entonces 50 g de succinimida en una solución de 20 g de NaOH en 250 ml de H₂O, y se enfría a 0°C. Después se añade gota a gota la solución de sulfencloruro antes descrita.

20

Al cabo de 2 horas de permanencia, la mezcla de reacción se transforma del modo siguiente. Concentrar por evaporación en vacío, recoger con agua, filtrar con succión, lavar el residuo del filtro, secarlo y recristalizarlo en isopropanol. Se obtienen cristales

25

19.6.75

blancos de punto de fusión 258 a 259°C, en una cantidad de 57,1 g, es decir 74,7 % de la teoría.

5º. Preparación de 2-etilamino-4-dietilamino-6-ftalimido-tio-triazina.

5 59,6 g de clorhidrato de 2-etilamino-4-dietilamino-6-clorosulfenil-triazina se introducen gradualmente en una mezcla de 29,4 g de ftalimida, 40 g de trietilamina y 300 ml de dimetilformamida. En este caso, la temperatura de la mezcla de reacción no se deja subir por encima de 25°C. Se forma una torta espesa de cristales, que después de 2 horas se filtra con succión. Se lava con agua, se seca y se recrystaliza en una mezcla de dimetilformamida e isopropanol en proporción 1 : 1. Se obtienen cristales blancos de punto de fusión 187 a 188°C, en una cantidad de 51,4 g, es decir 69,2 % de la teoría.

10

15

6º. Preparación de 2-dietilamino-4,6-bis-ftalimido-tio-triazina.

20 71,3 g de 2-dietilamino-4,6-bis-clorosulfeniltriazina se disuelve en 150 ml de dimetilformamida. Después esta solución se añade, gota a gota y con enfriamiento, a una dispersión de 72,5 g de ftalimida y 65,7 g de trietilamina en 250 ml de dimetilformamida, manteniéndose la temperatura por debajo de 45°C mediante el enfriamiento. Después se agita aún durante aproximadamente

25

19.6.75

1 hora a 45°C, luego se vierte en 2 l de agua, se filtra con succión, se lava el residuo del filtro y se seca. Después de la recristalización en dime-
5 tilformamida, se obtienen cristales blancos de punto de fusión 256 a 257°C, en un rendimiento de 84,2 g, es decir 66,4 % de la teoría.

Otros compuestos según la invención, son entre otros:

2-dimetilamino-4,6-bis(hidantoíltio)-triazina, 2-etilami-
no-4,6-bis-(5-metilmercaptoetilhidantoíltio)-triazina,
10 2-n-butilamino-4,6-bis-(5-metilhidantoíltio)-triazina,
2-etilamino-4-dietilamino-6-hidantoíltiotriazina, 2,4-
-bis-dietilamino-6-(5-isopropilhidantoíltio)triazina,
2,4-bis-n-butilamino-6-(5-etilhidantoíltio)triazina,
2-metilamino-4-n-butilamino-6-(5-n-propil-hidantoíltio)-
15 -triazina, 2-metilamino-triazinil-(4,6)-bis-tio-3,5-dime-
tilocianurato, 2-etilamino-4-dietilamino-triazinil-6-tio-
-3,5-dietilcianurato, 2-amino-4-dietilamino-triazinil-6-
-tio-3,5-dibutilcianurato, 2-n-butilamino-triazinil-(4,6)-
-bis-tio-3,5-dimetilcianurato, 2-dimetilamino-4,6-bis-suc-
20 cinimido-tio-triazina, 2-amino-4,6-bis-succinimido-tio-
-triazina, n-butilamino-4,6-bis-succinimido-tio-triazina,
2-amino-4-dietilamino-6-succinimido-tio-triazina, 2,4-
-bis-etilamino-6-succinimido-tio-triazina, 2-dimetilamino-
-4,6-bis-glutarimido-tiotriazina, 2-dietilamino-4-isopro-
25 pilamino-6-glutarimido-tiotriazina, 2,4-bis-etilamino-6-

19.6.75

ftalimido-tiotriazina, 2-amino-4-dietilamino-6-ftalimido-
-tiotriazina, 2-etilamino-4,6-bis-ftalimido-tiotriazina,
2-n-butilamino-4,6-bis-ftalimido-tiotriazina, 2-dietilami
no-4,6-bis-tetrahidro-ftalimido-tiotriazina, 2-metilamino-
5 -4-isopropilamino-6-tetrahidroftalimido-tiotriazina,
2-amino-4-n-butilamino-6-tetrahidroftalimido-tiotriazina,
2-di-n-butilamino-4,6-bis-naftalimido-tiotriazina, 2-metil-
amino-4-etilamino-6-naftalimido-tiotriazina, 2-dietilamino-
-4-n-butilamino-6-hexahidroftalimido-tiotriazina, 2,4-bis-
10 -dimetilamino-6-hexahidroftalimido-tiotriazina, 2,4-bis-
-n-propilamino-6-ftalimido-tio-s-triazina, 2-di-n-propilami
no-4-dietilamino-6-succinimido-tio-s-triazina, 2,4-bis-
-isopropilamino-6-metilsuccinimido-tio-s-triazina, 2,4-
-bis-isobutilamino-6-glutarimido-tio-triazina, 2-etilami
15 no-4-dietilamino-6- $\sqrt{5}$ -(2-metil-tio-etil)-hidantoíl-tio $\sqrt{7}$ -
-s-triazina, 2,4-bis-isobutilamino-6-(4-ciclohexen-1,2-
-dicarbonimido-tio)-s-triazina, 2-di-n-butilamino-4,6-
-bis- $\sqrt{5}$ -(2-metoxietil)-hidantoíl-tio $\sqrt{7}$ -s-triazina, 2,4-
-bis-isopropilamino-6-dimetilglutarimido-tio-s-triazina
20 y 2-n-butialamino-4,6-bis-(5-metilhidantoíl-tio)-s-tria
zina.

Los nuevos compuestos pueden ser utiliza-
dos con ventaja como herbicidas, como agentes auxilia-
res de transformación para mezclas de caucho, y como
25 productos intermedios.

19.6.75

En la industria transformadora de caucho, los nuevos derivados de s-triazina sirven, por ejemplo, como agentes para aumentar la seguridad en la transformación de mezclas de caucho no vulcanizadas. Como es sabido, las mezclas de caucho, después de la preparación en los correspondientes aparatos mezcladores, son sometidas todavía antes de la vulcanización a un proceso de configuración. Este proceso de configuración está unido en todos los casos con sollicitaciones mecánicas que generan calor, tales como el amasado en cilindros, la extrusión o el calandrado, y tiene lugar a temperaturas elevadas. Por consiguiente, el límite de seguridad de transformación se ha alcanzado o sobrepasado cuando en dicho proceso se produce ya la vulcanización. Entonces ya no es posible una configuración plástica con conservación de las medidas. Este límite puede ser desplazado hacia temperaturas más elevadas, o hacia tiempos de transformación más largos, por empleo de las sustancias según la invención.

Los nuevos derivados de s-triazina son activos en mezclas que contienen caucho natural o sintético, que son vulcanizables con azufre o con donadores de azufre; Estas mezclas contienen convenientemente, además, materiales de carga, como por ejemplo negros de humo reforzantes habituales y/o materiales de carga blancos o cla-

ros conocidos, en especial ácidos silícicos reforzantes, silicatos de origen natural o sintético, óxidos de los metales aluminio, magnesio, calcio, zinc o titanio, así como fibras de vidrio o artículos de fibras de vidrio, y también mezclas de estos materiales de carga entre ellos. Si en las mezclas de caucho se utilizan sólo materiales de carga blancos o claros, es ventajoso utilizar conjuntamente en las mezclas silanos que contienen azufre, según la memoria de la patente belga 787 691.

Entre los cauchos sintéticos se comprenden por ejemplo, polibutadienos, poliisoprenos, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, caucho butílico, terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado, el trans-polipentenámero, y otros elastómeros conocidos, transformados en la industria del caucho.

En este caso, los nuevos derivados de s-triazina deben estar contenidos en las mezclas de caucho en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de caucho, en especial en cantidades de 0,2 a 5 partes en peso, de preferencia de 0,3 a 3 partes en peso, en todos los casos referidos a 100 partes en peso de caucho.

Como agentes aceleradores de la vulcanización son utilizados los aceleradores orgánicos habituales para el caucho, por ejemplo, compuestos mercápticos del benzo

5 tiazil o de la s-triazina, los correspondiente disulfuros o sulfenimidas, tales como por ejemplo la N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, la N-(butil terciario)-2-benzotiazilsulfenamida, el 2-(morfolinotio)-benzotiazil, y especialmente las s-triazinsulfenamidas según la memoria de patente alemana 1 669 954.

10 Las mezclas de caucho pueden contener además todos los demás aditivos conocidos, tales como por ejemplo, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes de protección contra el ozono, estabilizadores frente al calor, plastificantes, agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, ácidos orgánicos (ácidos esteárico benzoico, salicílico), además óxido de plomo y activadores.

15 Ejemplo A

A una mezcla con la composición siguiente:

	Caucho de estireno-butadieno extendido en aceite (SBR 1712)	137,5	partes	en	peso
	Negro de humo ISAF	65	"	"	"
20	Oxido de zinc	3	"	"	"
	Acido esteárico	1	"	"	"
	Plastificante aromático	1,5	"	"	"
	Agente protector contra el envejecimiento	2	"	"	"
	Azufre	2	"	"	"
25	N-(butil terciario)-benzotiazil-2-sulfenamida	1,2	"	"	"

Se añadieron 0,5 partes en peso del compuesto 2-dietilamino-4,6-bis-hidantoíltio-triazina. Con esta mezcla se determinó la isoterma de reticulación a 155°C. Se midieron los siguientes valores :

5	t_5	k_v^I	$D_{\infty} - D_a$
	en minutos	en minutos ⁻¹	en Newton.metros(Nm)
	12,7	357	6,551

Como comparación, en una mezcla por lo demás igual, pero que no contenía ningún compuesto de s-triazina, se determinó igualmente la isoterma de reticulación a 155°C y se encontraron los siguientes valores:

10	t_5	k_v^I	$D_{\infty} - D_a$
	en minutos	en minutos ⁻¹	en Nm
	10,3	328	5,972

15 La expresión t_5 significa el tiempo que transcurre, a la temperatura de medición de 155°C, hasta que la reacción de vulcanización ha alcanzado un grado de conversión de 5%. Cuanto más largo es este tiempo más elevada es la seguridad de transformación de las mezclas de caucho. La

20 expresión $D_{\infty} - D_a$ significa el momento de torsión final, que se mide al registrar la isoterma de reticulación, menos el valor del momento de torsión de la mezcla no vulcanizada. Por consiguiente este valor reproduce el aumento del momento de torsión que ha sido causado por la re-

25 ticulación de la mezcla. Por lo tanto es una expresión que

19.6.75

refleja el rendimiento de puntos de reticulación, y por tanto una medida de la calidad de los productos vulcanizados.

5 De los valores medidos se puede deducir que por la adición de 0,5 partes en peso del compuesto según la invención 2-dietilamino-4,6-bis-hidantóil-tio-triazina, el valor de t_5 se eleva en 23%. Esto quiere decir que bajo la influencia de este compuesto, la seguridad de transformación se aumenta considerablemente.

10 Simultáneamente, la expresión D_{∞} -Da se aumenta en 10%, es decir por adición de este compuesto, se aumenta el rendimiento en los puntos de reticulación.

15 La expresión K_V^I es la constante de velocidad de la reacción de vulcanización, que transcurre según una reacción de primer orden. De los valores numéricos se puede deducir la importante conclusión de que los nuevos derivados de s-triazina retrasan ciertamente el comienzo de la reacción de vulcanización, pero no actúan como retardadores de la reacción de vulcanización. Como muestra la comparación de las constantes de velocidad de la reacción de reticulación de la mezcla testigo con la de la mezcla que contiene 0,5 partes en peso de 2-dietilamino-4,6-bis-hidantóil-tio-triazina, la reacción de vulcanización es más bien acelerada algo.

25

19.6.75

Ejemplo 2

A la mezcla de base consistente en

	Caucho de butadieno-estireno (SBR 1500)	100 partes en peso		
	Negro de humo HAF	40	"	"
5	Oxido de zinc	3	"	"
	Acido esteárico	2	"	"
	Azufre	2	"	"
	N-ciclohexilamin-2-benzotiazil-sulfenamida	1	"	"

se añadieron en cada caso 0,6 partes en peso de diferentes sustancias según la invención y se midió el efecto según el procedimiento explicado en el ejemplo 1.

		t_5 min	$D_{co} - D_a$ Nm
	Mezcla testigo (sin aditivo según la invención)	11,4	9,772
15	+ 0,6 partes en peso de 2-dimetilamino-4,6-bis-succinimido-tio-triazina	15,7	11,748
	+ 0,6 partes en peso de 2-dietilamino-4,6-bis-(5,5-dimetil-hidantóil-tio)-triazina	16,3	11,277
20	+ 0,6 partes en peso de 2-dietilamino-4,6-bis-ftalimido-tio-triazina	13,5	12,081
	+ 0,6 partes en peso de 2-dietilamino-4,6-bis-succinimido-tio-triazina	16,5	12,503
	+ 0,6 partes en peso de 2-dietilamino-4-etil-amino-6-ftalimido-tio-triazina	14,8	11,885

25 Los valores medidos muestran que es posible, con las sustancias según la invención de diferente cons-

titución, lograr una elevación apreciable de la seguridad de transformación. En los casos en los que no hay que hacer útil esta elevación del rendimiento de reticulación, o en que esto no es necesario, esta elevación se puede compensar por una reducción de las cantidades añadidas de azufre elemental. Esto tiene como consecuencia que los productos vulcanizados contienen menos enlaces polisulfídicos y por consiguiente se hacen más estables frente a la reversión.

5

Ejemplo 3

10

También en caucho natural, las sustancias según la invención actúan elevando la seguridad de transformación. A mezclas de base con la composición

	Hojas ahumadas (caucho natural)	100 partes en peso
15	Negro de humo ISAF	45 "
	Oxido de zinc	3 "
	Acido esteárico	2 "
	Plastificante aromático	3 "
	Agente protector contra el envejecimiento	2 "
20	Azufre	2 "
	N-(butil terciario)-mercapto-benzotiazolil-2-sulfenamida	0,6 "

se añadieron, en cada caso, 0,5 partes en peso de los compuestos según la invención 2-dietilamino-4,6-bis-succinimido-tio-triazina o 2-dietilamino-4,6-bis-hidant

25

19.6.75

toíl-tio-triazina, y se midió la isoterma de reticulación a 145°C. Los valores medidos obtenidos son deducidos de la siguiente comparación.

		t_5 min	$D_{\infty} - D_a$ Nm
5	Mezcla testigo	9,1	7,443
	+ 0,5 partes en peso de 2-dietil amino-4,6-bis-succinimido-tio-triazina	13,8	8,512
	+ 0,5 partes en peso de 2-dietil amino-4,6-bis-hidantoíl-tio-triazina	13,1	8,296

10 Puede verse que los compuestos de s-triazina según la invención pueden ser utilizados ventajosamente también en caucho natural para la elevación de la seguridad de transformación, con un aumento simultáneo del rendimiento de reticulación.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 24 de Junio de 1974, bajo el nº P 24 30 143.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

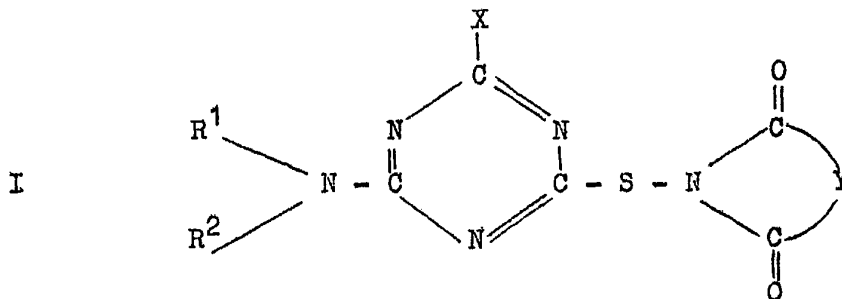
25

Los puntos de invención propia y nueva, que se

19.6.75

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención, en España, son los que se recogen
en las reivindicaciones siguientes:

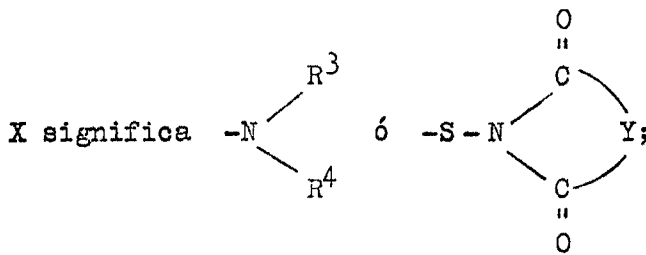
5 1ª.- Procedimiento para aumentar la seguridad
de transformación de mezclas de caucho no vulcanizadas,
constituídas por al menos un caucho natural y/o sintéti-
co que puede ser vulcanizado con azufre, azufre y/o un
donador de azufre, al menos un agente acelerador de la
10 vulcanización, material de carga y otros agentes aditi-
vos y auxiliares de caucho usuales, tales como agentes
protectores contra el envejecimiento, agentes protecto-
res contra el ozono, estabilizadores frente al calor y/o
la luz, plastificantes, agentes de expansión, colorantes,
15 pigmentos, ceras, ácidos orgánicos del grupo de ácido
esteárico, ácido benzoico y ácido salicílico, óxido de
zinc, óxido de plomo, fibras de vidrio y activadores, ca-
racterizado porque durante la preparación de la mezcla
de caucho se incorpora y se distribuye uniformemente en
ésta al menos una s-triazinsulfenimida de un ácido dicar-
20 boxílico de la fórmula I



19.6.75

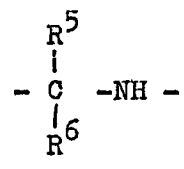
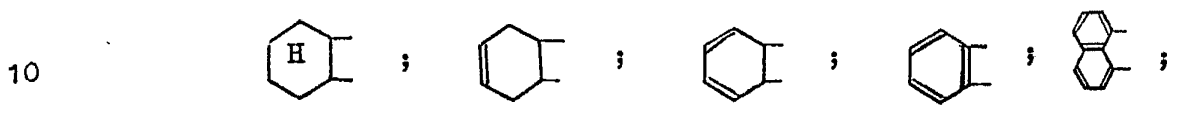
en la que

R¹, R², R³ y R⁴,

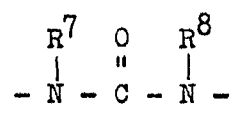


iguales o diferentes, significan hidrógeno o alcohol con 1 a 4 átomos de carbono

Y significa $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$;



(R⁵ y R⁶, iguales o diferentes significan hidrógeno, alcohol con 1 a 8 átomos de carbono, alcohol-tio-alcohol con en total 2 a 8 átomos de carbono, CH₃-S-, alcohol-oxi-alcohol con en total 2 a 8 átomos de carbono, CH₃-O- o fenilo);



(R⁷ y R⁸, iguales o diferentes significan hidrógeno, alcohol con 1 a 8 átomos de carbono, alilo o fenilo);

en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho.

28.- Procedimiento para aumentar la seguridad de transformación de mezclas de caucho no vulcanizadas.

19.6.75

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

5

Madrid,

P.A.

20 JUN. 1975

Fernando de Vizcarra
Por Poder.

19.6.75

IAG/

- 25 -