

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 21	NÚMERO 460115	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 27.6.77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
26.832/76 provisional	28.6.76	G. Bretaña
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO DE RETICULACION DE UN POLIMERO QUE CONTIENE HALOGENOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
HERCULES INCORPORATED		(Richwine Case No. 2)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
John Robert Richwine		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 65.986)

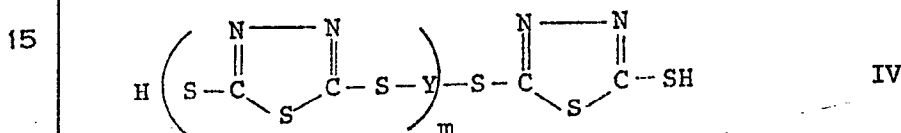
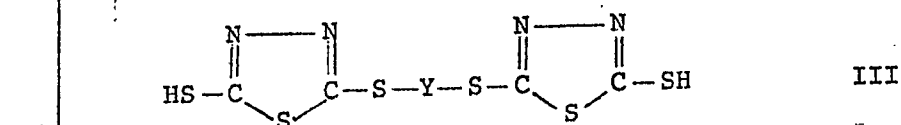
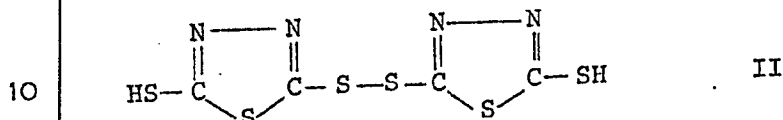
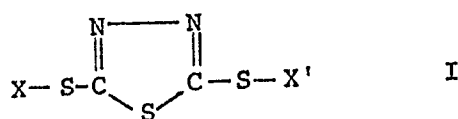
1 Esta invención se refiere a la reticulación de
polímeros que contienen halógenos. Más particularmente, es-
ta invención se refiere a un procedimiento de reticulación
de polímeros que contienen halógenos con ciertos derivados
5 de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y un material básico.

Los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos
de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol son compuestos conocidos
y se han dado a conocer en la bibliografía como estabiliza-
dores frente a la luz (véase patente de los EE.UU.

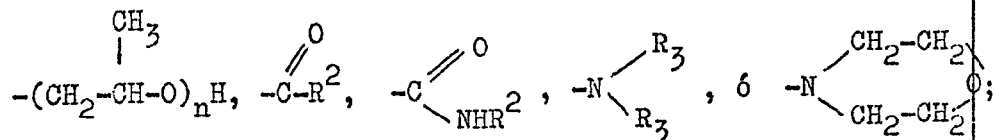
10 2.736.729) y como aditivos para lubricantes (véase patente
de los EE.UU. 2.760.933), pero no como agentes de reticu-
lación. El uso de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol como agen-
te de curado para ciertos polímeros insaturados se ha pu-
blicado en la patente Británica 974.915. Sin embargo, el
15 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol tiende a reticular los po-
límeros que contienen halógenos prematuramente (esto es,
prevulcanizar) durante su fabricación, por ejemplo durante
el mezclado o el almacenamiento antes del curado a presión.
Además, este agente puede causar un pegado indeseable a
20 los rodillos y otras partes del equipo de fabricación du-
rante el mezclado y el curado. Los derivados empleados en
esta invención son más solubles en el polímero, y por ello
pueden mezclarse más eficazmente con el mismo para su reti-
culación.

25 Se ha encontrado ahora que los polímeros satu-
rados e insaturados que contienen halógenos pueden reticu-
larse fácilmente sin experimentar pegado ni curado prema-
turo (esto es, prevulcanización) cuando se utilizan ciertos
derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol en presencia
30 de ciertos materiales básicos en procedimientos de vulca-

1 nización normales. De acuerdo con ello, esta invención se
 refiere a un procedimiento de reticulación de polímeros
 saturados e insaturados que contienen halógenos con un de-
 5 rivado de 2,5-dimercepto-1,3,4-tiadiazol representado por
 una de las fórmulas siguientes:



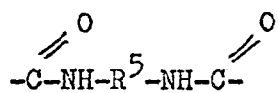
20 en las que X es hidrógeno, -CRR'OH, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$,



25 en las que m es de 2 a 10; n es de 1 a 5; R y R' son hidró-
 geno, grupos alcohilo que contienen 1-8 átomos de carbono,
 o grupos arilo, alcarilo o aralcohilo que contienen 6 a 8
 átomos de carbono; R² es un grupo alcohilo que contiene
 1-17 átomos de carbono, un grupo arilo con uno o dos ani-
 30 llos, un grupo alcarilo que contiene 7-14 átomos de carbo-
 no, un grupo aralcohilo que contiene 7-8 átomos de carbono

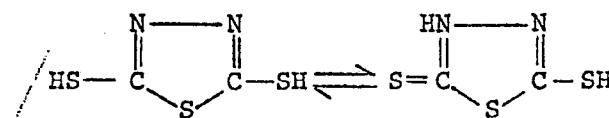
1 o un grupo ciclohexilo; y R³ es un grupo alcoholo que contiene 1-8 átomos de carbono; X' puede ser igual que X con la excepción de hidrógeno; y en las que Y es zinc, plomo,

5 -CRR'-, -CO-, -S-, -S(=O)-, -SO₂-, -SS-, -C(=O)_z-C(=O)-, ó



; en la que R⁴ es un grupo alcoholeno o alquencileno que contiene 1-8 átomos de carbono, o un grupo cicloalcoholeno, arileno o alcarileno que contiene 6-8 átomos de carbono; z es 0 ó 1; y R⁵ es un grupo alcoholeno que contiene 2-8 átomos de carbono o un grupo fenileno o metilfenileno o metilendifenileno en presencia de un óxido metálico básico, un hidróxido o una sal.

15 Se comprenderá que la insaturación en las fórmulas anteriores se cree existe en un estado de equilibrio entre dos formas isómeras, como sigue:



20

Entre los derivados típicos de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol que pueden utilizarse en el procedimiento de esta invención se pueden citar 5-mercapto-2-3-metilol-1,3,4-tiadiazol, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiometil-hemiacetal, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiooctil-hemiacetal, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiofenil-hemiacetal, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiofenetil-hemiacetal, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tio-o,m, ó p-etilfenil-hemiacetal, 2-hidroxi-2-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)propano, 2-hidroxi-3-

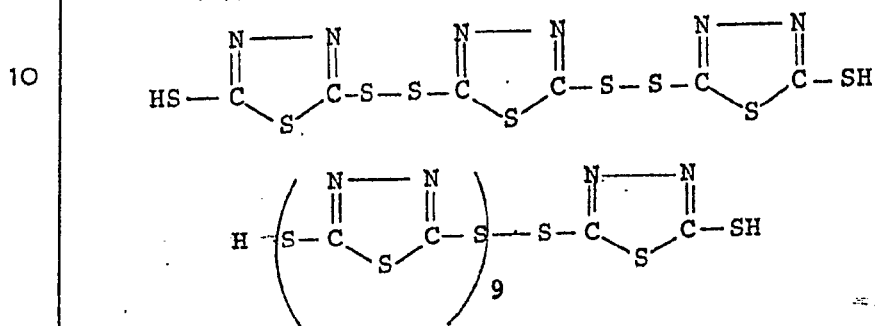
25

30

1 metil-2-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)pentano, 2-hidroxi-2-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)decano, 1-hidroxi-1-fenil-1-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)etano, 1-hidroxi-1-o,m, 6 p-tolil-1-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)etano,
5 9-hidroxi-9-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)heptadecano, 2-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)etanol, 14-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-3,6,9,12-tetraoxatetradecanol, 3-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-propan-2-ol, 15-tio(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-5,8,11,14-tetrametil-4,7,10,13-
10 tetraoxapentadecan-2-ol, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiolacetato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiolestearato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiolbenzoato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiol-1-naftoato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiol-fenilacetato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-
15 -2-tiolcinamato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiol-p-toluato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tiolciclohexilcarboxilato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-N-metiltiocarbamato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-N- η -octiltiocarbamato, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-N-feniltiocarbamato,
20 N,N-dimetil-2(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)sulfenamida, N,N-di- η -octil-2(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)sulfenamida, N-t-butil-2(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)sulfenamida, N-ciclohexil-2(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)sulfenamida, N-oxidietilen-2(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-sulfenamida,
25 5-mercapto-1,3,4-tiazolil-2--disulfuro, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-mercaptida de zinc(II), 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-mercaptida de plomo(II), bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tio)metano, 1,1-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tio)etano, 1,1-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-
30 tio)nonano, α , α -bis-(5-mercapto,1,3,4-tiadiazolil-2-tio)

1 tolueno, 1,1-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tio)-3-
fenil propano, 1,1-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tio)
-2-fenil-etano, 2,2-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tio)
propano, 9,9-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tio)hepta-
5 decano, 1,1-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tio)-2-fenil-
etano, bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2)ditiocarbonato,
5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-2-tetrasulfuro, 5-mercapto-
1,3,4-tiadiazolil-2-trisulfuro, bis(5-mercapto-1,3,4-tia-
diazolil-2-tio)sulfóxido, bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-
10 -2-tio)sulfona, bis-(5-mercapto,1,3,4-tiadiazolil)-2-tiol-
oxalato, bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-2-tiolmalonato,
bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-2-tiolsebacato, bis(5-
mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-2-tioolfumarato, bis(5-mercapto-
1,3,4-tiadiazolil)-2-tiolciclohexil-1,4-dicarboxilato, bis
15 (5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-2-tioltereftalato, N,N'-eti-
len-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-2-tiocarbamato, N,N'-
1,8-octilen-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-2-tiocarba-
mato, N,N'-fenilen-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil)-2-
tiocarbamato, N,N'-toluen-2,4-bis(5-mercapto-1,3,4-tia-
20 zolil)-2-tiocarbamato, metilen-p,p'-N,N'-fenilen-bis(5-mer-
capto-1,3,4-tiadiazolil)-tiocarbamato, 3,5-bis-S-metilol-
1,3,4-tiadiazol, 2,5-ditio-bis(1-hidroxi-1-etil)-1,3,4-tia-
diazol, 2,5-ditio-bis(1-hidroxi-1-nonil)-1,3,4-tiadiazol,
2,5-ditio-bis(2-hidroxi-2-propil)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-di-
25 tio-bis(9-hidroxi-9-heptadecil)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis
(15-tio-5,8,11,14-tetrametil-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-
-2-ol)-1,3,4-tiadiazol, 1,3,4-tiadiazolil-2,5-ditiolestea-
rato, 1,3,4-tiadiazolil-2,5-bis(N-metil-tiocarbamato), 2,5-
bis(N,N'-t-butil)-1,3,4-tiadiazolildisulfenamide, 2,5-bis
30 (N,N'-ciclohexil-1,3,4-tiadiazolildisulfenamide, 2,5-bis

1 (N,N-dimetil)-1,3,4-tiadiazolildisulfenamida, 2,5-bis(N,N-
 5 diocil)-1,3,4-tiadiazolildisulfenamida, 2,5-bis-(N-oxidie-
 tilen)-1,3,4-tiadiazolildisulfenamida, y los derivados de
 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol que tienen las fórmulas si-
 guientes:



1 Los derivados de monobenzoato y dibenzoato son particularmente ventajosos porque los mismos se preparan fácilmente, se manipulan fácilmente, no son irritantes, son inodoros, y son particularmente efectivos en la reticu-
5 lación.

Cualquier polímero saturado o insaturado que contenga halógenos, esto es, que contenga al menos aproximadamente 1%, y lo más preferiblemente aproximadamente 5% en peso de halógeno, puede reticularse de acuerdo con el
10 procedimiento de esta invención. Típicos entre los polímeros que contienen halógenos son los homopolímeros de epíclorhidrina, copolímeros de epíclorhidrina y óxido de etileno u óxido de propileno, policloropreno, polietileno clorosulfonado, polietileno clorado de alta densidad, poli
15 (acrilatos de cloroalcoholo), poli(fluoruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), caucho de clorobutilo y caucho de bromobutilo.

Adicionalmente, el procedimiento de esta invención puede utilizarse para reticular mezclas de polímeros que contienen halógenos o polímeros que contienen halógenos
20 mezclados con polímeros que no contienen halógenos. El único requerimiento es que haya suficiente polímero que contiene halógeno presente en la mezcla para efectuar la reticulación.

25 Muchos de los polímeros que contienen halógenos contienen una pequeña cantidad (esto es, desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2% en peso) de antioxidante, añadida en el momento de su preparación. En algunos casos puede ser deseable añadir una pequeña cantidad adicional
30 de antioxidante antes o en el momento de la reticulación

1 del polímero. Como ejemplos de los antioxidantes más prefe-
ribles pueden citarse fenil- β -naftilamina, di- β -naftil-
-p-fenilendiamina, sim-di- β -naftil-p-fenilendiamina,
n-isooctil-p-aminofenol, el producto de la reacción de di-
5 fenilamina y acetona, trimetildihidroquinolina polimeriza-
da, 4,4'-tio-bis(6-terc.butil-m-cresol), el producto de
la reacción de aldehído crotónico con 3-metil-6-terc.butil-
fenol, dibutilditiocarbamato de níquel, la sal de zinc de
2-mercaptobenzimidazol y dimetilditiocarbamato de níquel.

10 Se requiere un material básico o un material que
se vuelva básico al calentarlo a la temperatura de reticu-
lación, para uso en conjunción con el derivado de 2,5-di-
mercapto-1,3,4-tiadiazol en el procedimiento de reticula-
ción de esta invención. Materiales inorgánicos típicos son
15 óxidos metálicos básicos e hidróxidos y sus sales con áci-
dos débiles, tales como, por ejemplo, óxidos de plomo,
óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de calcio, hidró-
xido de calcio, óxido de bario, carbonato de zinc, aceta-
to de plomo, carbonato de bario, fenóxido de sodio y ace-
tato de sodio.
20

Puede ser indeseable utilizar óxido de zinc o
sales de zinc como el material básico en ciertos casos ta-
les como con polietileno clorosulfonado, polietileno clo-
rado, poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilideno),
25 debido a que el cloruro de zinc que se forma in situ duran-
te el procedimiento de vulcanización puede causar una degra-
dación indeseable por rotura de las cadenas del polímero.

Puede ser deseable en el caso de algunos de los
polímeros que contienen halógenos que tienen halógenos re-
lativamente no reactivos utilizar un acelerador de los ti-
30

1 pos bien conocidos que contienen grupos amino alifáticos
o aromáticos, o grupos de nitrógeno cuaternario. Un acele-
rador particularmente útil es el producto de la reacción
de aldehído butírico y anilina. Los polímeros con los que
5 es deseable utilizar un acelerador incluyen poli(cloruro
de vinilo), polietileno clorado, homopolímeros de epiclor-
hidrina, poli(fluoruro de vinilo) y poli(cloruro de vini-
lideno).

10 En el caso de los polímeros de epiclorhidrina,
puede ser deseable añadir un ácido carboxílico a la compo-
sición reticulable para actuar como un retardador de la
prevulcanización durante la etapa de preparación de la
mezcla cuando se utilizan óxido de calcio o hidróxido de
calcio como material básico.

15 Pueden añadirse cantidades variables de los
agentes de reticulación, y la cantidad óptima de cada agen-
te de reticulación dependerá del grado de reticulación
deseado y de la naturaleza de los agentes de reticulación
específicos empleados. Generalmente, las cantidades aña-
20 didas (basadas en el peso del polímero) estarán compendi-
das dentro de los intervalos siguientes: derivado de 2,5-
dimercapto-1,3,4-tiadiazol, desde aproximadamente 0,1% a
aproximadamente 20%, preferiblemente desde aproximadamente
0,5% a aproximadamente 5,0 %; material básico desde apro-
ximadamente 0,25% a aproximadamente 50%, más preferible-
25 mente desde aproximadamente 0,5% a aproximadamente 50%, y
lo más preferiblemente desde aproximadamente 1,0% a apro-
ximadamente 20%; y acelerador (si se utiliza éste), en
sentido amplio desde aproximadamente 0,01% a aproximadamen-
30 te 5%, más preferiblemente desde aproximadamente 0,05% a

1 aproximadamente 5%, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2%.

5 Los agentes de reticulación (y el estabilizador si se utiliza alguno) pueden incorporarse o mezclarse con el polímero de cualquier manera deseada. Por ejemplo, aquéllos se pueden mezclar uniformemente con un polímero por simple amasado en un mezclador de caucho convencional o por mezclado en un mezclador Banbury. De este modo, los agentes se distribuyen uniformemente por todo el polímero y se efectúa una reticulación uniforme cuando se somete la mezcla al calor. Generalmente es preferible efectuar el mezclado a temperaturas comprendidas dentro del intervalo que va desde aproximadamente 21°C a aproximadamente 93°C. Sin embargo, las mezclas, a no ser que se haya incorporado a las mismas una gran cantidad de acelerador, son altamente resistentes a la prevulcanización por debajo de aproximadamente 121°C. Otros métodos de mezclar los agentes de reticulación con el polímero resultarán evidentes para los expertos en la técnica.

20 Las condiciones en las que se efectúa la reticulación pueden variarse dentro de un extenso intervalo. La reticulación se puede efectuar en unos minutos a temperatura elevada o en varios días a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura ambiente (y en presencia de un acelerador). En general, la temperatura de reticulación estará comprendida dentro del intervalo que va en sentido amplio desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 280°C, más preferiblemente desde aproximadamente 135°C a aproximadamente 235°C, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 205°C. El tiempo va-

25

30

1 riará inversamente con la temperatura y comprenderá desde
aproximadamente 30 segundos a 70 horas, preferiblemente
desde 30 segundos a aproximadamente 120 minutos. Si bien
el procedimiento de reticulación puede conducirse en el
5 aire a la presión atmosférica normal, generalmente, se
llevará a cabo en un molde metálico bajo una compresión
de al menos aproximadamente $35,2 \text{ kg/cm}^2$ o en un autoclave
con vapor de agua a la presión requerida para la tempera-
tura deseada.

10 Además de los agentes de reticulación, pueden
incorporarse también otros ingredientes. Los aditivos uti-
lizados corrientemente en la vulcanización del caucho
pueden utilizarse también aquí, como por ejemplo extende-
dores, cargas, pigmentos, plástificantes, ablandadores,
15 etc. La presencia de una carga y, en particular, de negro
de humo, es beneficiosa y, como en la preparación de mez-
clas de caucho, da resultados muy ventajosos. Evidentemen-
te, existen muchos casos en los que no se requiere ni se
desea una carga y pueden obtenerse resultados excelentes
20 solamente con los agentes de reticulación.

Para facilitar la incorporación del derivado
de 1,3,4-tiadiazol en el polímero reticulable, y evitar
el uso de polvos en la etapa de preparación de la mezcla,
puede ser deseable preparar el derivado de 2,5-dimercapto-
25 1,3,4-tiadiazol como un concentrado en un aglutinante o
vehículo que puede añadirse, junto con los materiales bá-
sicos, en pequeñas cantidades a la composición del polí-
mero sin ningún efecto adverso sobre las propiedades de la
composición reticulada. Aglutinantes o vehículos particu-
30 larmente ventajosos son polímeros que pueden ser reticula-

bles o no por el agente de reticulación. Materiales adecuados, además de los polímeros reticulables, son, por ejemplo, caucho etileno-propileno, terpolímeros etileno-propileno, caucho butadieno-estireno, caucho natural, polietileno de baja densidad, polipropileno amorfo y poliisobutileno. Las concentraciones del derivado de dimercaptotiadiazol pueden variar desde 20% a 90%, preferiblemente desde aproximadamente 30% a 75%. Otros materiales que pueden incorporarse ventajosamente en los concentrados son aceleradores, retardadores de la prevulcanización, antioxidantes y cargas no básicas. El material básico no debe incorporarse al concentrado para que aquél no descomponga el derivado de tiadiazol. Estos concentrados de polímero se almacenan y utilizan normalmente en la forma de hojas, pastillas extruidas o varillas. Otros aglutinantes o vehículos adecuados para uso en la preparación de tales concentrados fácilmente manipulados son parafinas, resinas, u otros sólidos que funden a temperatura baja. Materiales útiles típicos son cera de parafina, ácido esteárico, parafina microcristalina, colofonia, ésteres de colofonia y resinas de hidrocarburos.

Esta invención incluye (1) el procedimiento de reticulación de polímeros que contienen halógenos con los derivados arriba descritos de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y al menos un material básico; (2) las composiciones reticulables que comprenden los polímeros que contienen halógenos, derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y material básico; (3) la composición reticulada resultante del procedimiento de esta invención; y (4) concentrados o dispersiones de los reticuladores en polímeros inertes o

1 reticulables que son adecuados para su incorporación a polímeros que contienen halógenos que hayan de reticularse.

Los ejemplos que siguen ilustrarán el procedimiento de preparación de los derivados de 2,5-dimercapto-
5 1,3,4-tiadiazol y su empleo en la reticulación de polímeros que contienen halógenos. Todas las partes y porcentajes están expresadas(os) en peso a no ser que se indique lo contrario.

10 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación del derivado monobenzoato de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

A una mezcla de 2390 partes de disulfuro de carbono y 250 partes de hidróxido de sodio disueltas en 750
15 partes de agua se añadieron lentamente 500 partes de hidrazina acuosa al 65%, con agitación. La mezcla se calentó a temperatura de reflujo (aproximadamente 46°) y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas, durante cuyo tiempo se desprendió sulfuro de hidrógeno gaseoso. La temperatura
20 se elevó después a 110° y se mantuvo la mezcla a esta temperatura con destilación del disulfuro de carbono que no había reaccionado. Por enfriamiento a 35°, se separó un precipitado amarillo. Se añadieron aproximadamente 300 partes de acetona, lo que ocasionó la disolución de este precipitado. A esta solución se añadieron lentamente en un
25 período de 8 horas 1450 partes de cloruro de bencilo, mientras que se dejaba que la temperatura se elevase a aproximadamente 60°. Después de enfriar, el producto precipitado se separó por filtración, se lavó con agua templada y acetona, y se secó. Se recuperaron 1573 partes del pro-
30

1 ducto amarillo que fundía a 230°. El análisis elemental
 arrojó 42,5% de carbono, 2,40% de hidrógeno, 10,9% de ni-
 trógeno, 6,9% de oxígeno y 35,7% de azufre. Los valores
 teóricos para el derivado monobenzoato son 42,5% de carbo-
 5 no, 2,36% de hidrógeno, 11,0% de nitrógeno, 6,37% de oxígeno
 y 37,8% de azufre.

Ejemplo 2

-10 Este ejemplo ilustra la preparación de concentra-
 dos de los derivados de monobenzoato descritos en el Ejem-
 plo 1 en ácido esteárico o parafina.

15 Cada concentrado se prepara por mezcla en seco
 de los ingredientes tabulados a continuación, calentamien-
 to de la mezcla de concentrado al punto de fusión de la
 parafina o el ácido esteárico, extrusión de la mezcla de
 20 concentrado fundida y cortado del producto extruido en va-
 rillas o pastillas.

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>			
	A	B	C	D
Derivado monobenzoato de 2,5-dimercapto- 1,3,4-tiadiazol descri- to en el Ejemplo 1	66,9	18,8	66,6	66,6
Acido esteárico	-	18,8	16,7	16,7
Parafina refinada	33	-	-	-
25 Arcilla de caolín	-	51,1	7,5	7,5
Acelerador: producto de la reacción aldehi- do butírico-anilina	-	11,3	-	9,2
Colorante azul	-	0,1	-	-
Colorante rojo	0,1	-	-	-

30

1	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>			
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
	Plastificante polímero	-	-	9,2	-
5	Forma:	varillas duras púrpura-rosado	varillas duras verdes	pastillas blandas blancas	pastillas blandas pardas
10	Empleo sugerido en reticulación a X partes por ciento	policloropreno	polietileno clorado	copolímero de epíclorhidrina	homopolímero de epíclorhidrina
		2	6,64	2,4 a 4,0	2,4 a 4,0

Ejemplo 3

15 Este ejemplo ilustra la preparación del derivado dibenzoato de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

20 En un matraz de fondo redondo provisto de agitador, condensador de reflujo y embudo de goteo se pusieron 10 partes de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y 200 partes de tetrahidrofurano. Se añadieron a esta solución 10,8 partes de piridina, y se añadieron gota a gota 19,13 partes de cloruro de benzoílo. La mezcla se calentó a reflujo en un baño de vapor durante 1 hora, se enfrió a 25°C y se filtró. El sólido recuperado se lavó con agua para separar el clorhidrato de piridina. Se obtuvo más producto por evaporación de la solución de tetrahidrofurano. Los sólidos reunidos ascendieron a 22,3 partes. El análisis elemental arrojó 7,85% de nitrógeno y 26,65% de azufre. Los valores teóricos para el derivado dibenzoato son 7,38% de nitrógeno y 26,8% de azufre.

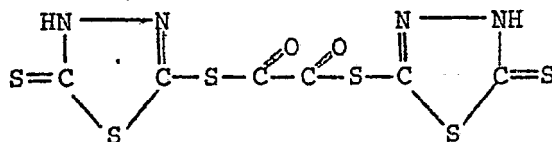
Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación del derivado monoacetato de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

A 15,5 partes de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol disueltas en 100 partes de tetrahidrofurano se añadieron lentamente con agitación durante un período de aproximadamente 10 minutos 15,7 partes de cloruro de acetilo, dejando que la temperatura se elevase a 32°. Se añadieron luego 5 partes de agua, lo que hizo que la temperatura ascendiese a 55°. Se añadieron después aproximadamente 100 partes de agua, lo que hizo que se separase un aceite. Después de separar el disolvente del aceite por evaporación, éste cristalizó al cabo de un período de una semana. Los cristales amarillos se lavaron con agua y una pequeña cantidad de éter etílico. Después de secar, se obtuvieron 12,6 partes de material con un punto de fusión de aproximadamente 124°. El análisis elemental indicó que el material era fundamentalmente el derivado monoacetato.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación del derivado bis-éster oxalato de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol que tiene la fórmula



A 60 partes de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

1 disueltas en 600 partes de éter dietílico y 200 partes de
tetrahidrofurano se añadieron, en un período de 5 minutos
y con agitación, 25,4 partes de cloruro de oxalilo. Se aña-
dieron después lentamente 100 partes de agua. El sólido
5 amarillo que se precipitó se separó por filtración, se la-
vó con agua, éter etílico y acetona, y se secó. Se obtu-
vieron 53 partes del polvo anaranjado resultante. El aná-
lisis del mismo arrojó 20,1% de carbono, 15,5% de nitró-
geno, 11,0% de oxígeno, y 55,3% de azufre, comparado con
10 los valores teóricos de 20,3% de carbono, 15,9% de nitró-
geno, 9,0% de oxígeno y 54,2% de azufre.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación del derivado
15 éster monocinamato de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

A 30 partes de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
disueltas en 600 partes de éter etílico y 50 partes de
acetato de etilo se añadieron 33,2 partes de cloruro de
cinamoilo disueltas en 20 partes de éter etílico, lenta-
20 mente y con agitación por espacio de un período de 30 mi-
nutos. Después de añadir 100 partes de agua, enfriar, fil-
trar, lavar los sólidos filtrados con éter y secar, se ob-
tuvieron 11,4 partes de un sólido amarillo. Este fundía a
208°, y su análisis arrojó 47,2% de carbono, 2,9% de hidró-
25 geno, 10,1% de nitrógeno, 7,0% de oxígeno y 34,8% de azufre
comparado con los valores teóricos para el derivado mono-
cinamato de 47,1% de carbono, 2,9% de hidrógeno, 10,0% de
nitrógeno, 5,7% de oxígeno y 34,3% de azufre.

Ejemplos 7 y 8

Estos ejemplos ilustran la preparación de los derivados de sales de plomo y zinc de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

Se disolvieron 10 partes de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol en 100 partes de agua caliente y se añadió una solución acuosa caliente que contenía 12,64 partes de acetato de plomo trihidratado. Se produjo una precipitación inmediata del derivado sal de plomo, de color amarillo brillante. El análisis del producto arrojó 11,08% de nitrógeno y 38,0% de azufre, comparado con valores teóricos para $C_2HN_2S_3-Pb-C_2HN_2S_3$ de 10,0% de nitrógeno y 32,9% de azufre.

El derivado sal de zinc se preparó de un modo análogo a partir de 10 partes de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y 9 partes de cloruro de zinc. El derivado sal de zinc era de color blanco. El análisis del producto arrojó 15,4% de nitrógeno y 52,8% de azufre, comparado con valores teóricos para $C_2HN_2S_3-Zn-C_2HN_2S_3$ de 12,9% de nitrógeno y 51,8% de azufre.

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra el uso del derivado monobenzoato de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, a partir del ejemplo 1, para reticular un copolímero de epiclorhidrina.

Una formulación de mezcla madre de un copolímero equimolar de óxido de etileno y epiclorhidrina que contenía 24-26% de cloro, en peso, y que tenía una viscosidad Mooney de 55, sal metálica, negro de humo, coadyuvantes de fabricación, antioxidantes y plastificantes, se preparó por ama-

1 sado en un mezclador Banbury. La formulación de mezcla madre tenía la composición siguiente:

	<u>Partes</u>
5 Copolímero epíclorhidrina-óxido de etileno	100
Acido esteárico (coadyuvante de fabricación)	0,5
10 Negro de humo de horno, de alta resistencia a la abrasión	40
Negro de humo térmico medio	60
Dimetilditiocarbamato de níquel (antioxidante)	1,0
15 Dibutilditiocarbamato de níquel (antioxidante)	1,0
Plastificante polímero de poliéster	7,0
Carbonato de bario	7,0

20 Dos porciones de la formulación de mezcla madre anterior se mezclaron en un mezclador de dos rodillos con agentes de reticulación. La primera porción se mezcló con el derivado monobenzoato preparado en el Ejemplo 1. La segunda porción se mezcló con 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (como tipo de comparación). La primera porción se comportó satisfactoriamente en el molino-mezclador de dos rodillos.

25 La segunda porción (esto es, la de comparación) era muy pegajosa y difícil de tratar en el mezclador de dos rodillos, lo que indicaba que una tal formulación no podría tratarse en un mezclador industrial en gran escala debido

30 a su excesiva pegajosidad.

1 Se reticularon muestras de cada porción por ca-
 lentamiento durante 20 minutos a una temperatura de 160°C
 en un autoclave al vapor, y se determinaron sus propiedades
 físicas. Las partes de reticulador utilizadas y las propie-
 5 dades físicas se tabulan a continuación:

	<u>Primera porción</u>	<u>Segunda porción</u>
Mezcla madre (partes)	100	100
2,5-Dimercapto-1,3,4-tia- 10 diazol (partes)		0,48
Derivado monobenzoato (partes)	0,83	
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	99,8	92,8
15 Alargamiento (%)	300	280
Módulo para 100% (kg/cm ²)	44,3	45,7
Dureza Shore A	72	73
Prevulcanizado Mooney (a 121°C) ^{FE}		
20 Viscosidad mínima	48	51
Tiempo en minutos para aumento de 3 puntos en la viscosidad	13,8	7,6
Tiempo en minutos para aumento de 5 puntos en la viscosidad	19,0	9,5

25

*Método de Ensayo American Standard D 1646-68

30

Los datos de la tabulación anterior muestran que
 si bien las propiedades físicas de las muestras reticuladas
 eran esencialmente comparables, las propiedades de prevulca-

1 nizado de la segunda porción son excesivas y la hacen inaceptable para aplicaciones comerciales.

Ejemplo 10

5 Este ejemplo ilustra el uso de una predispersión del derivado monobenzoato del Ejemplo 1 en la reticulación de un copolímero de epíclorhidrina.

Se preparó un concentrado de predispersión del derivado monobenzoato que tenía la composición siguiente:

10

Porcentaje en peso

Derivado monobenzoato (preparado en el Ejemplo 1)	71,4
Acido tereftálico	4,3
15 Monoestearato de sorbita	0,6
Caucho de copolímero etileno-propileno*	20
Plastificante de aceite parafínico	3,7

*Vendido bajo el nombre comercial Vistalon 404

20

A 100 partes de la mezcla madre descrita en el Ejemplo 9 se añadieron 1,14 partes del concentrado de predispersión, y la mezcla se trabajó en un mezclador de dos rodillos. La mezcla exhibía excelentes propiedades de fabricación. La
25 formulación resultante se reticuló por calentamiento durante 20 minutos a 160°C en un autoclave al vapor. El producto reticulado tenía una resistencia a la tracción de 94,2 kg/cm², un % de alargamiento de 300, un módulo para 100% de 42,9 kg/cm² y una dureza Shore A de 69. La resistencia a la
30 prevulcanización Mooney (medida a 121°C) era 16,0 minutos

1 para un aumento de 3 puntos en la viscosidad y 23 minutos para un aumento de 5 puntos en la viscosidad.

Ejemplo 11

5 Este ejemplo ilustra la reticulación del policloropreno de acuerdo con el procedimiento de esta invención.

Una formulación de mezcla madre de un elastómero de policloropreno que contenía 39% de cloro en peso (vendido bajo el nombre comercial Neopreno W por DuPont), negro de humo, aceite extendedor y antioxidante se preparó en un mezclador Banbury. La formulación de la mezcla madre tenía la composición siguiente:

	Partes
Policloropreno	100
15 Negro de humo de horno semirreforzante	58
Extendedor de aceite aromático	12
Fenil- α -naftilamina (antioxidante)	2,0

20 Una porción de la formulación de mezcla madre se mezcló en un mezclador de dos rodillos con los agentes de reticulación y se reticuló después por calentamiento a 153°C durante 30 minutos en un reómetro de disco oscilante (método de ensayo American Standard D 2705-68 T). Las partes de reticulador utilizadas y las propiedades físicas se tabulan a continuación.

Mezcla madre (partes)	100
Derivado monobenzoato preparado en el Ejemplo 1 (partes)	0,87
Carbonato de bario (partes)	2,91

30

1	<u>Reómetro de Disco Oscilante a 153°C</u>	
	Tiempo para aumento de 1,15 kg-cm (segundos)	102
	Par de torsión mínimo (kg/cm)	11,5
	Par de torsión máximo (kg/cm)	87,4
5	Tiempo para 90% del par de torsión máximo (minutos)	30,5
	<u>Propiedades Físicas</u>	
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	201,4
	Alargamiento (%)	400
	Módulo para 100% (kg/cm ²)	32,0
10	Dureza Shore A	59

Ejemplo 12.

Este ejemplo ilustra el uso de un acelerador en el procedimiento de reticulación de esta invención.

15 Una formulación de mezcla madre del copolímero equimolar de óxido de etileno y epiclorhidrina descrito en el Ejemplo 9, negro de humo, sal metálica, agente anti-estático, y antioxidante, se preparó en un mezclador Banbury. La formulación de la mezcla madre tenía la composición
20 siguiente:

	<u>Partes</u>
Copolímero óxido de etileno-epi- clorhidrina	100
Acido esteárico (coadyuvante de 25 fabricación)	1,5
Negro de humo de horno, de extrusión rápida	40
Dimetilditio-carbamato de níquel	1,0
Carbonato de bario	7,5

1 Una porción de la formulación de la mezcla madre se mezcló en un molino-mezclador de dos rodillos con el agente de reticulación y el acelerador, y se reticuló después por calentamiento a 150°C en una prensa durante 30 minutos a presión. Las partes de reticulador y acelerador, así como las propiedades físicas del producto, se tabulan a continuación:

	Mezcla madre (partes)	100	
10	Acelerador: Producto de la reacción aldehído butírico-anilina (partes)	0,13	
	Derivado monobenzoato preparado en el Ejemplo 1 (partes)	1,65	
15	<u>Propiedades físicas</u>		
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	129,4	
	Alargamiento (%)	300	
	Módulo para 100% (kg/cm ²)	58,7	
20	Dureza Shore A	71	
	Deformación permanente por compresión (% después de 70 horas a 150°C)	55	
	<u>Propiedades después de Envejecimiento al Aire a 150°C</u>		
25	<u>durante:</u>	168	240
		Horas	Horas
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	91,4	77,0
	Alargamiento (%)	140	150
	Módulo para 100% (kg/cm ²)	70,3	61,2
	Dureza Shore A	73	73
30			

Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra la reticulación de un polímero que contiene bromo de acuerdo con el procedimiento de esta invención.

Una formulación de mezcla madre de elastómero poli(isobutileno-isopreno)bromado, "Bromobutyl", que contenía 1,5% de bromo en peso (vendido por Polymer Corporation Ltd.), negro de humo, coadyuvante de fabricación, y óxidos metálicos se preparó en un mezclador Banbury. La formulación de la mezcla madre tenía la composición siguiente:

	<u>Partes</u>
Elastómero de butilo bromado	100
Negro de humo de horno de alta resistencia a la abrasión	50
Acido esteárico (coadyuvante de la fabricación)	1,0
Oxido de magnesio	1,0
Oxido de zinc	5,0

Una porción de la formulación de la mezcla madre se mezcló en un molino-mezclador de dos rodillos con el agente de reticulación y el acelerador y se reticuló después por calentamiento a 153°C durante 30 minutos en un reactor de disco oscilante (Método de Ensayo American Standard D 2705-68T). Las partes de reticulador y acelerador utilizadas y las propiedades físicas se tabulan a continuación:

1	Mezcla madre (partes)	100
	Benzotiazildisulfuro (acelerador)	
	(partes)	0,66
	Derivado monobenzoato preparado	
5	en el Ejemplo 1 (partes)	1,65
	<u>Reómetro de Disco Oscilante a 153°C</u>	
	Tiempo para aumento de 1,15 kg-cm	
	(segundos)	85
	Par de torsión mínimo (kg-cm)	25,3
10	Par de torsión después de 30 minutos (kg-cm)	98,3

Ejemplo 14

15 Este ejemplo ilustra la reticulación del polietileno clorado de acuerdo con el procedimiento de esta invención.

Una formulación de mezcla madre de polietileno clorado que contenía 36% de cloro en peso (vendido por Dow Chemical Company), negro de humo, estabilizador, plastificante y antioxidante se preparó en un mezclador Banbury.

20 La formulación de la mezcla madre tenía la composición siguiente:

	<u>Partes</u>
Polietileno clorado	100
25 Negro de humo de horno semirreforzante	85
Oxido de magnesio (estabilizador)	4
Adipato de dioctilo (plastificante)	15
2,2,4-Trimetil-1,2-dihidroquinolina	
30 polimerizada (antioxidante)	0,1

Una porción de la formulación de la mezcla madre se mezcló en un molino-mezclador de dos rodillos con los agentes de reticulación y el acelerador, y se reticuló luego por calentamiento a 160°C durante 30 minutos en un reómetro de disco oscilante (Método de Ensayo American Standard D 2705-68T). Las partes de reticulador y acelerador utilizadas y las propiedades físicas se tabulan a continuación.

	Mezcla madre (partes)	100
10	Derivado monobenzoato preparado en el Ejemplo 1 (partes)	2,5
	Hidróxido de calcio (partes)	1,0
	Acelerador de di-orto-tolilguanidina (partes)	1,0
15	<u>Reómetro de Disco Oscilante a 160°C</u>	
	Tiempo para aumento de 1,15 kg-cm (segundos)	310
	Par de torsión mínimo (kg-cm)	21,9
20	Par de torsión después de 30 minutos (kg-cm)	106,4
	Tiempo para 90% del par de torsión máximo (minutos)	29

Ejemplos 15-24

Estos ejemplos ilustran el uso de diversos derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol para reticular un copolímero de epíclorhidrina.

Una formulación de mezcla madre del copolímero de óxido de etileno y epíclorhidrina descrito en el Ejemplo 9, negro de humo, coadyuvante de fabricación, antioxidante

1 dante, acelerador, y material básico se preparó en un mezclador Banbury. La formulación de la mezcla madre tenía la composición siguiente:

	<u>Partes</u>
5 Copolímero epiclorhidrina-óxido de etileno	100
Acido esteárico (coadyuvante de fabricación)	1,0
Negro de humo de horno de extru-	
10 sión rápida	40
Dimetilditiocarbamato de níquel (antioxidante)	1,0
Producto de reacción aldehído butírico-anilina (acelerador) "	0,25
15 Carbonato de bario (material básico)	8,0

Porciones de la formulación de la mezcla madre se mezclaron en un molino-mezclador de dos rodillos con los siguientes derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y se reticularon después por calentamiento a 160°C durante 20 30 minutos en un reómetro de disco oscilante (Método de Ensayo American Standard D 2705-68T). Las partes de derivado utilizadas y las propiedades físicas se tabulan en la Tabla I.

25

30

TABLA I

Ejemplo	Derivado	Pertes													
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
15	Mezcla madre	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	Diacetato	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Monocaproato	-	-	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	Monoestearato	-	-	-	4,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	Diestearato	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	Monohexahidrobenzoato	-	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Monobenzoato	-	-	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-
22	Dibenzoato	-	-	-	-	-	-	-	2,3	-	-	-	-	-	-
23	Ditiocarbonato	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-	-	-	-	-
24	bis-Adipato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	-	-	-	-
	bis-Tereftalato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4
		Propiedades Físicas													
		Ejemplos													
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
	Prevulcanización Mooney (Δ 5 a 121º; minutos)	10	9	10	12	9	9	11	8	9	9				
	Reómetro de Disco Oscilante a 1600G: Tiempo para aumento de 1,15 Kg-cm (seg.)	100	82	102	115	82	82	105	60	82	79				
	Par de torsión mínimo (Kg-cm)	13,5	13,2	13,8	11,5	13,8	15,0	13,8	16,1	15,9	15,0				
	Par de torsión máximo (Kg-cm)	120,8	111,6	97,8	97,8	112,7	121,9	113,9	111,6	121,9	111,6				
	Tiempo para 90% del par de torsión máximo (minutos)	16	12	16	24	12	12	14	8	9	9				

Ejemplos 25-26

Estos ejemplos ilustran el uso de otros derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol para reticular un copolímero de apiclorhidrina.

Porciones de la formulación de mezcla maestra descrita en los Ejemplos 15-24 se mezclaron en un molino-mezclador de dos rodillos con los derivados siguientes de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y se reticularon después por calentamiento a 160°C durante 30 minutos en un reómetro de disco oscilante (Método de Ensayo American Standard D 2705-68T). Las partes de derivado utilizadas y las propiedades físicas se tabulan en la Tabla II.

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Derivado</u>	<u>Partes</u>	
	Mezcla madre	<u>100</u>	<u>100</u>
25	Monotiocinamato	1,9	-
26	Bis-tiooxalato	-	1,2
	<u>Propiedades Físicas</u>	<u>Ejemplos</u>	
		<u>25</u>	<u>26</u>
	Prevulcanización Mooney (Δ 5 a 121°, minutos)	25	20
25	Reómetro de disco oscilante a 160°C: Tiempo para aumento de 1,15 kg-cm (segundos)	220	180
	Par de torsión mínimo (kg-cm)	16,1	10,4
	Par de torsión a los 30 minutos (kg-cm)	121,3	128,8
30	Par de torsión a los 60 minutos (kg-cm)	123,1	133,4

Ejemplos 27-33

Estos ejemplos ilustran el uso de diversos materiales básicos en la reticulación de un copolímero de epíclorhidrina.

Una formulación de mezcla madre del copolímero de óxido de etileno y epíclorhidrina descrito en el Ejemplo 9, negro de humo, coadyuvante de fabricación, y antioxidante, se preparó en un mezclador Banbury. La formulación de la mezcla madre tenía la composición siguiente:

	<u>Partes</u>
Copolímero epíclorhidrina-óxido de etileno	100
Negro de humo de horno de alta resistencia a la abrasión	30
Negro de humo de horno semirreforzante	70
Ftalato de dioctilo (coadyuvante de fabricación)	10
Dimetilditiocarbamato de níquel (antioxidante)	1,0
Dibutilditiocarbamato de níquel (antioxidante)	1,0

Porciones de la formulación de la mezcla madre se mezclaron en un molino-meclador de dos rodillos con 2 partes del derivado monobenzoato de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (descrito en el Ejemplo 1) por cada 100 partes de copolímero y los siguientes materiales básicos, y a continuación se reticularon por calentamiento a 160°C durante 30 minutos en un reómetro de disco oscilante (Método de En-

1 sayo American Standard D 2705-68T). Las partes de material básico utilizadas y las propiedades físicas se tabulan en la Tabla III.

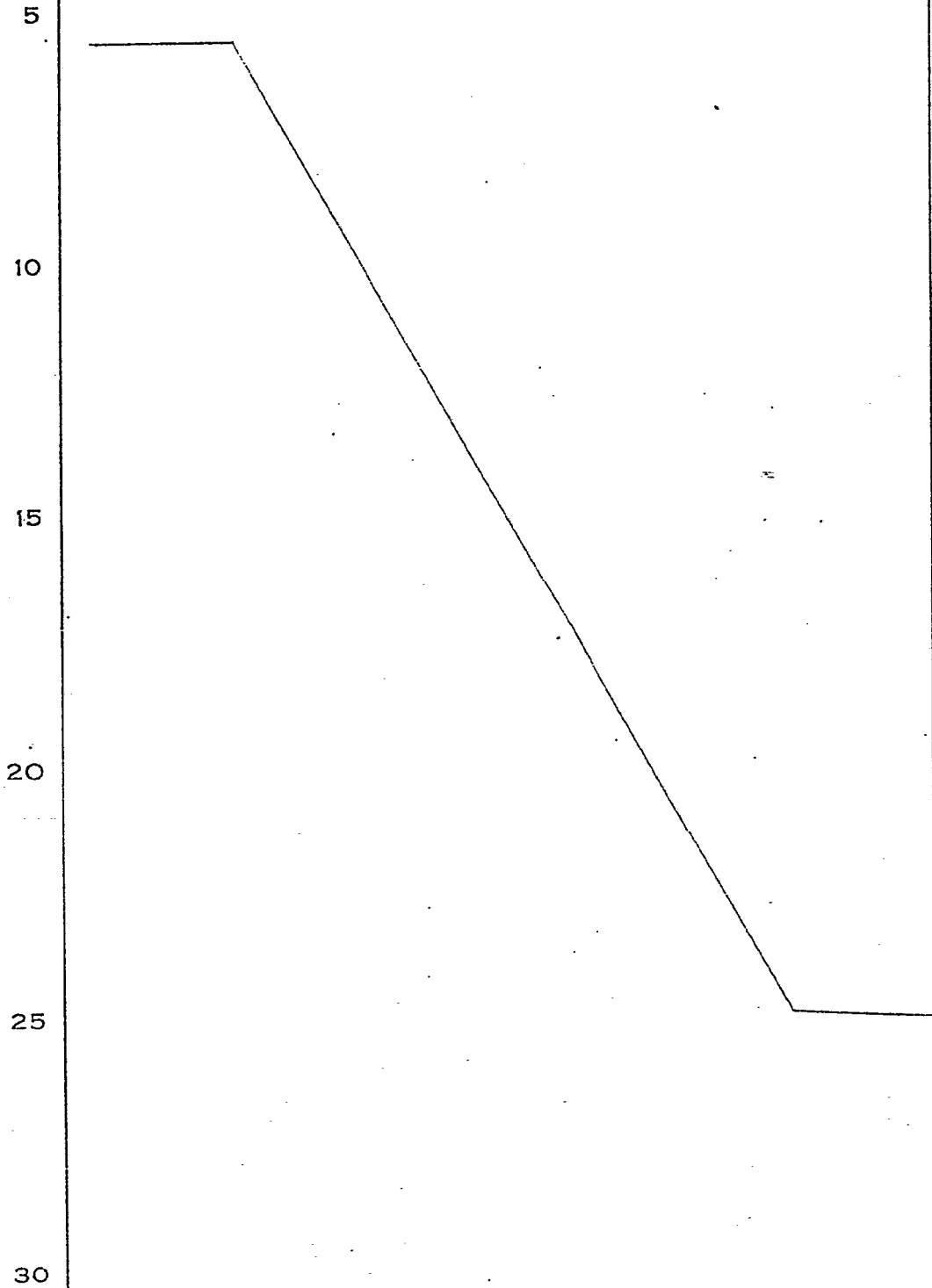


TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>Material Básico</u>		<u>Partes</u>					
	100	100	100	100	100	100	100	100
27	2,4	-	-	-	-	-	-	-
28	-	3,8	-	-	-	-	-	-
29	-	-	0,9	-	-	-	-	-
30	-	-	-	1,9	-	-	-	-
31	-	-	-	-	7,5	-	-	-
32	-	-	-	-	-	1,9	-	-
33	-	-	-	-	-	-	-	1,9
<u>Propiedades Físicas</u>								
<u>Ejemplos</u>								
	27	28	29	30	31	32	33	
Prevulcanización Mooney ($\Delta 5$ a 121 ^o ; minutos)	1,6	6,7	7,0	3,5	19,8	3,5	1,5	
Reómetro de Disco Oscilante a 160 ^o C: Tiempo para aumento de 1,15 Kg-cm (seg.)	15	150	100	20	220	40	10	
Per de torsión mínimo (Kg-cm)	20,7	12,7	18,4	11,5	11,5	11,5	16,1	
Par de torsión máximo (Kg-cm)	190,9	126,5	126,5	195,5	130,0	120,8	138,0	
Tiempo para el curado total (minutos)	30	35	35	30	35	45	25	

Ejemplos 34-37

Estos ejemplos ilustran la reticulación de diversos polímeros halogenados de acuerdo con esta invención pero sin el uso de negro de humo, coadyuvantes de fabricación, plastificantes o antioxidantes.

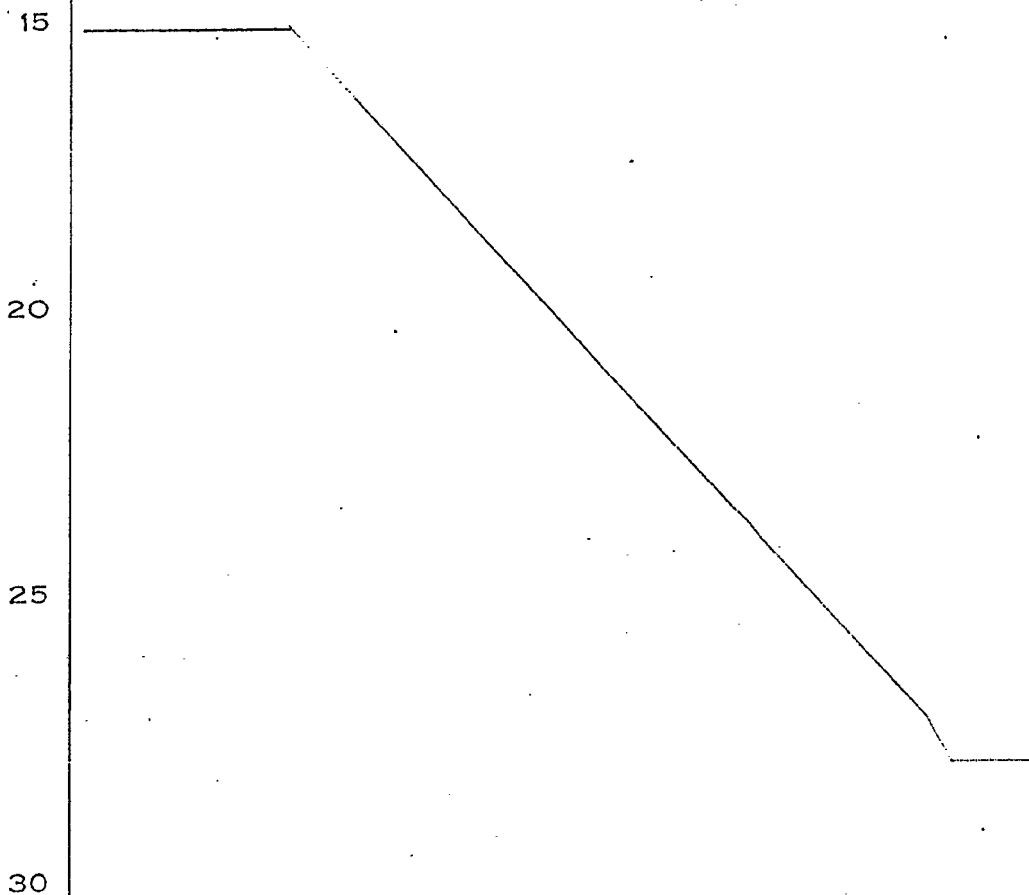
Cada formulación se preparó en un molino-mezclador de dos rodillos. Las formulaciones tenían la composición siguiente:

<u>Ingredientes</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>
Homopolímero de epiclorhidrina que contenía 38,5% de cloro en peso	100	-	-	-
Copolímero epiclorhidrina-óxido de etileno como se ha descrito en el Ejemplo 9	-	100	-	-
Polietileno clorosulfonado que contenía 27% de cloro en peso	-	-	100	-
Polietileno clorado que contenía 36% de cloro en peso	-	-	-	100
Carbonato de bario	7,5	7,5	-	-
Oxido de magnesio	-	-	5	5
Derivado monobenzoato del Ejemplo 1	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador: Producto de reacción aldehído butírico-anilina 0,5	-	-	-	0,5

Se reticularon todas y cada una de las formulaciones por calentamiento a 160°C durante 30 minutos en un

1 reómetro de disco oscilante (Método de Ensayo American Standard D 2705-68T). Las propiedades físicas de los productos reticulados se tabulan a continuación.

	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>
5				
Par de torsión mínimo (kg-cm)	11,5	15,0	7,5	29,9
Tiempo para aumento de 1,15 kg-cm (segundos)	75	135	645	210
10				
Par de torsión al cabo de 60 minutos (kg-cm)	57,5	59,2	39,1	61,0
Tiempo para 95% de vulcanización (minutos)	12	26,5	55	52



de 1 a 5, R' y R' se seleccionan de entre hidrógeno, grupos alcohilo que contienen 1-8 átomos de carbono, y grupos arilo, alcarilo y aralcohilo que contienen 6 a 8 átomos de carbono; R² se selecciona de entre grupos alcohilo que contienen 1-17 átomos de carbono, grupos arilo que contienen uno o dos anillos, grupos alcarilo que contienen 7-14 átomos de carbono, grupos aralcohilo que contienen 7-8 átomos de carbono y grupos ciclohexilo; R³ es un grupo alcohilo que contiene 1-8 átomos de carbono; X' es igual que X con la excepción de hidrógeno; m es un número entero de 1 a 10; e Y se selecciona de entre zinc, plomo, -CRR'-, -CO-, -S-, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-}$, -SO₂-, -SS-, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-(R}^4\text{)}_z\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$, y $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-NH-R}^5\text{-NH-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$; donde R⁴ se selecciona de entre grupos alcohileno y alquenileno que contienen 1-8 átomos de carbono y grupos cicloalcohileno, arileno y alcarileno que contienen 6-8 átomos de carbono; z es 0 ó 1; y R⁵ se selecciona de entre grupos alcohileno que contienen 2-8 átomos de carbono, fenileno, metilfenileno y metilendifenileno.

2^a.— El procedimiento de la reivindicación 1^a, en el que dicho derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol es el derivado monobenzoato.

3^a.— El procedimiento de la reivindicación 1^a, en el que dicho derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol es el derivado dibenzoato.

4^a.— El procedimiento de la reivindicación 1^a, en el que dicho material básico es un óxido metálico básico.

5^a.— El procedimiento de la reivindicación 4^a, en el que el óxido metálico básico es óxido de magnesio.

~~3~~

1 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que dicho material básico es una sal metálica básica.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª,
en el que la sal metálica básica es carbonato de bario.

5 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que dicho material básico es un hidróxido metálico
básico.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª,
en el que el hidróxido metálico es hidróxido de calcio.

10 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que el polímero que contiene halógeno es un polímero
de epihalohidrina.

11ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que el polímero que contiene halógeno es polietileno
15 clorado.

12ª.- Procedimiento de reticulación de un polí-
mero que contiene halógenos.

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

20 Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 JUN 1977

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

25

30