



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	484.735	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	3-12-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
842.839	17-10-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE RETICULAR UN POLIMERO SATURADO"

71 SOLICITANTE (S)
HERCULES INCORPORATED
(Richwine Case No.3)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
John Robert Richwine

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DR. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.-67.571)

POOR
QUALITY

1 Esta invención se refiere a la reticulación de
polímeros que contienen halógeno. Más en particular, esta
invención se refiere a un método de reticular polímeros
saturados, que contienen halógeno, con 2,5-dimercapto-1,3,
5 4-tiadiazol y un material básico.

El 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol es un compues-
to conocido y en la patente británica 974.915 se informa
sobre él como un agente de curado para ciertos polímeros
insaturados, que contienen halógeno (es decir, caucho de
10 clorobutilo y elastómeros de policloropreno). Sin embargo,
la patente británica 974.915 no sugiere la reticulación de
polímeros saturados, que contienen halógeno.

Se ha descubierto ahora que los polímeros satura-
dos, que contienen halógeno, pueden ser reticulados para
15 dar vulcanizados estables, con buen envejecimiento, buena
resistencia a la deformación permanente por compresión, y
buena insolubilidad en disolventes orgánicos, utilizando
2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, o un concentrado del mismo
en un material aglomerante, en presencia de ciertos mate-
20 riales básicos, en métodos de vulcanización normales. Para
los fines de esta invención, se entiende que el término
"material básico" incluye tanto las bases como los materia-
les que se vuelven básicos por calentamiento a la tempera-
tura de reticulación. Por consiguiente, esta invención se
25 refiere a un procedimiento de reticulación de polímeros sa-
turados, que contienen halógeno, con 2,5-dimercapto-1,3,4-
-tiadiazol, en presencia de un material básico, bien sea
inorgánico u orgánico, para activar el curado.

Los polímeros saturados, que contienen halógeno,
30 de esta invención, contienen por lo menos aproximadamente

1 un 2%, y lo más preferiblemente aproximadamente un 5%, en
peso de halógeno. Son típicos de los polímeros saturados,
que contienen halógeno, los homopolímeros de epíclorhidri-
na, los copolímeros de epíclorhidrina y óxido de etileno u
5 óxido de propileno, el polietileno clorado de alta densi-
dad, el polietileno clorosulfonado, el poli(cloruro de vi-
nilo), el poli(fluoruro de vinilo), los poli(cloroalcohol
acrilatos), el poli(cloruro de vinilideno), y los copolí-
meros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno.

10 Además, el procedimiento de esta invención puede
utilizarse para reticular mezclas de polímeros saturados,
que contienen halógeno, o de polímeros saturados que con-
tienen halógeno mezclados con otros polímeros. El único re-
querimiento es que haya suficiente cantidad de polímero sa-
15 turado, que contiene halógeno, presente en la mezcla, para
llevar a efecto la reticulación.

Como se ha indicado antes, se pueden emplear como
activadores del curado, diversas bases o materiales que se
vuelven básicos por calentamiento a la temperatura de reti-
20 culación, es decir, materiales básicos. Los materiales bás-
cos inorgánicos típicos son los óxidos e hidróxidos metáli-
cos básicos y sus sales con ácidos débiles, por ejemplo,
óxidos de plomo, óxido de zinc, óxido magnésico, óxido cálcico,
hidróxido cálcico, óxido bórico, carbonato de zinc,
25 acetato de plomo, carbonato bórico, carbonato de estroncio,
fenóxido sódico y acetato sódico. Los materiales básicos
inorgánicos preferidos son óxido cálcico, hidróxido cálcico,
óxido magnésico, y carbonato bórico. Se pueden utilizar ma-
teriales básicos orgánicos, bien sea en sustitución de, o
30 en combinación con, materiales básicos inorgánicos. Son tí-

1 picos de estos materiales básicos orgánicos, diversas ami-
nas primarias, secundarias y terciarias, sales de aminas y
compuestos de amonio cuaternario. Los materiales básicos
orgánicos preferidos son el bromuro de tetrametilamonio,
5 el bromuro de tetrabutilamonio, el benzoato de tetraetil
amonio, el acetato de tetraetilamonio, el nitrato de te-
traetilamonio, el bromuro de benciltrimetilamonio, la 2-
-amino-2-tiazolina, el diazabicyclo-octano, la hexametil
enotetraamina, el carbamato de hexametilendiamina, y la
10 N,N'-dicinamilidin-1,6-hexanodiamina, la dicitclohexilamina,
la di-ortotolilguanidina, la difenilguanidina y el produc-
to de reacción de aldehído butírico y anilina.

15 Las mercaptidas formadas por reacción del 2,5-
-dimercapto-1,3,4-tiadiazol con óxido o hidróxido inorgá-
nico básico, pueden utilizarse también como agentes de re-
ticulación, solos o en combinación con un material básico
adicional. Asimismo, los productos de reacción de aminas
orgánicas con el 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, pueden
20 utilizarse como agentes de reticulación, bien sea solos o
en combinación con un material básico inorgánico.

25 En el caso de muchos de los polímeros saturados
que contienen halógeno, en los que el 2,5-dimercapto-1,3,4-
-tiadiazol o sus productos de reacción con materiales bási-
cos arriba mencionados, son relativamente insolubles, tales
como poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo),
poli(cloroalcoholacrilatos), polietileno clorado, homopolí-
meros de epíclorhidrina, poli(fluoruro de vinilideno), copo-
limeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno,
polietileno clorosulfonado y poli(cloruro de vinilideno),
30 puede ser deseable utilizar una combinación de materiales

1 - básicos inorgánicos y orgánicos. La dicitclohexilamina, la
di-orto-tolilguanidina, la difenilguanidina o sus sales,
y el producto de reacción del aldehído butírico y la ani-
lina, son materiales básicos orgánicos particularmente pre-
5 feribles para ser utilizados en combinación con materiales
básicos inorgánicos.

Puede resultar inconveniente utilizar óxido de
zinc o sales de zinc como material básico, en ciertos ca-
sos, tales como con polietileno clorosulfonado, polietile-
10 no clorado, poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vi-
nilideno), debido a que el cloruro de zinc formado in situ
durante el procedimiento de vulcanización, puede provocar
una degradación indeseable, rompiendo las cadenas de polí-
mero.

15 Se pueden añadir cantidades variadas del agente
de reticulación y del material básico, y la cantidad ópti-
ma dependerá del grado de reticulación deseado. Generalmen-
te, las cantidades añadidas (con relación al peso del polí-
mero) estarán dentro de los siguientes márgenes: 2,5-dimer-
20 capto-1,3,4-tiadiazol, entre aproximadamente 0,1% y aproxi-
madamente 20%, preferiblemente entre aproximadamente 0,25%
y aproximadamente 5,0%; material básico (bien sea orgánico
o inorgánico) entre aproximadamente 0,25% y aproximadamente
50%, más preferiblemente entre aproximadamente 0,5% y apro-
ximadamente 50%, lo más preferiblemente entre aproximadamen-
25 te 1,0% y aproximadamente 20%; y, si se utiliza material
básico orgánico en combinación con material básico inorgá-
nico, la cantidad de material básico orgánico puede ser en-
tre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 5%, más prefe-
30 riblemente entre aproximadamente 0,05% y aproximadamente 5%,

1 lo más preferiblemente entré aproximadamente 0,1% y aproximadamente 2%.

Además del agente de reticulación y del material básico, se pueden incorporar también otros ingredientes.

5 Pueden ser utilizados los tipos de aditivos comunmente utilizados en la vulcanización del caucho, por ejemplo, como extendedores o diluyentes, cargas, pigmentos, plastificantes, ablandadores, etc. La presencia de una carga y, en particular, negro de humo, es beneficiosa y, como en el
10 amasado de caucho hidrocarbonado, proporciona resultados muy ventajosos. Sin embargo, existen muchos casos en los que no se requiere o no se desea una carga y se consiguen

excelentes resultados añadiendo solamente el agente de reticulación y los materiales básicos. Asimismo, la mayor
15 parte de los polímeros saturados que contienen halógeno, contienen una pequeña cantidad (es decir, entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 2% en peso) de antioxidante, añadida en el momento de su preparación. En algunos casos, puede ser conveniente añadir una pequeña cantidad adicional de antioxidante, antes de la reticulación del polímero
20 o en el momento de efectuarla. Ilustrativos de los antioxidantes preferidos son la fenil- β -naftilamina, di- β -naftil-para-fenilendiamina, sim-di- β -naftil-para-fenilendiamina, N-isooctil-para-aminofenol, el producto de reacción de difenilamina y acetona, trimetildihidroquinoleína polimerizada, 4,4'-tio-bis-(6-terc-butil-meta-cresol), el producto de reacción de aldehído crotónico y 3-metil-6-terc-butil-fenol, dibutil-ditiocarbamato de níquel, la sal de zinc del 2-mercapto-bencimidazol, y el dimetilditiocarbamato de
25 níquel.
30

1 Particularmente en el caso de los polímeros de
epiclorhidrina puede ser ventajoso añadir por lo menos un
ácido carboxílico a la composición reticulable, para que
actúe como un retardador de la carbonización durante la
5 operación de amasado, cuando se utiliza óxido cálcico o
hidróxido cálcico como material básico. Son especialmente
útiles el ácido málico y el ácido N-acetiltranílico.

El agente de reticulación, el material básico y
los aditivos, si se utiliza alguno, pueden incorporarse o
mezclarse con el polímero de cualquier manera deseada. Por
10 ejemplo, pueden ser mezclados uniformemente con un polímero,
mediante simple amasado en una amasadora de caucho conven-
cional, o por mezclado en un mezclador Banbury. De este mo-
do, el agente de reticulación y el material básico se dis-
tribuyen uniformemente por todo el polímero y se lleva a
15 efecto una reticulación uniforme cuando la mezcla se some-
te al calor. Generalmente, es preferible amasar a tempera-
turas dentro del margen de aproximadamente 20°C a aproxi-
madamente 95°C. Sin embargo, las mezclas son generalmente
20 resistentes a la carbonización por debajo de unos 120°C,
a menos que se hayan mezclado con una gran cantidad de ma-
terial básico orgánico. Otros métodos de mezclar el agente
de reticulación con el polímero, resultarán evidentes para
los expertos en la técnica.

25 Las condiciones bajo las cuales se efectúa la re-
ticulación pueden variar a lo largo de un amplio margen.
La reticulación puede efectuarse en minutos a temperaturas
elevadas, o en días a temperaturas ligeramente superiores
a la temperatura ambiente. En general, la temperatura de
30 reticulación estará dentro del margen de aproximadamente

1 30°C a aproximadamente 280°C, más preferiblemente entre
aproximadamente 135°C y aproximadamente 235°C, y lo más
preferiblemente, entre aproximadamente 150°C y aproxima-
5 damente 205°C. El tiempo variará inversamente con la tempe-
ratura y estará comprendido en un margen de aproximadamente
30 segundos y 70 horas, preferiblemente entre aproxima-
damente 30 segundos y aproximadamente 120 minutos. Aunque
el procedimiento de reticulación puede llevarse a cabo en
el aire a la presión atmosférica normal, se llevará a cabo,
10 generalmente en un molde metálico bajo una compresión de
por lo menos aproximadamente 3,5 kg/cm² o en un autoclave
con vapor de agua a la presión necesaria para la tempera-
tura deseada.

15 Para facilidad de incorporación del 2,5-dimercap-
to-1,3,4-tiadiazol en el polímero reticulable, y para evi-
tar el uso de polvos en la operación de amasado, puede ser
conveniente preparar el 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, en
forma de un concentrado en un aglomerante o vehículo, el
cual puede ser añadido, junto con los materiales básicos,
20 en pequeñas cantidades a la composición de polímero, sin
producir un efecto perjudicial sobre las propiedades de la
composición reticulada. Los aglomerantes o vehículos parti-
cularmente ventajosos son los polímeros, que pueden ser re-
ticulables o que pueden no serlo, por el agente de reticu-
25 lación. Los materiales adecuados, además de los polímeros
reticulables, son por ejemplo, caucho de etileno-propileno,
terpolímeros de etileno-propileno, caucho de butadieno-es-
tireno, caucho natural, polietileno de baja densidad, poli-
propileno amorfo y poliisobutileno. Las concentraciones del
30 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol en los aglomerantes. pueden

1 - variar entre aproximadamente un 15% y aproximadamente un
90%, preferiblemente entre aproximadamente un 30% y apro-
ximadamente un 75%. Otros materiales que pueden ser incor-
porados ventajosamente en los concentrados, son los agen-
tes retardadores de la carbonización, los antioxidantes y
5 las cargas no básicas. Normalmente, no es deseable incorpo-
rar el material básico en el concentrado. Estos concentra-
dos de polímero son normalmente almacenados y utilizados,
en forma de hojasy de gránulos o barras extruídos. Otros
10 aglomerantes o vehículos adecuados para ser utilizados en
la preparación de tales concentrados de fácil manipulación,
son las ceras, las resinas u otros sólidos de bajos puntos
de fusión. Los materiales útiles típicos son la cera para-
fínica, el ácido esteárico, la cera microcristalina, la co-
15 lofonia, los ésteres de colofonia y las resinas hidrocarbo-
nadas.

Los productos reticulados de esta invención pue-
den utilizarse para fabricar mangueras, tubos, etc., para
utilizarlos como conducciones de combustible para transpor-
20 tar combustibles hidrocarbonados.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un concen-
trado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol en ácido esteárico.

El concentrado se prepara mezclando en seco los
25 ingredientes contenidos en la tabla siguiente, calentando
la mezcla de concentrado hasta el punto de fusión del ácido
esteárico, extruyendo la mezcla de concentrado fundida, y
cortando el material extruído en barras o gránulos.

30

09127

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
1	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	66,6
	Acido esteárico,	16,7
	Arcilla caolín	7,5
5	Plastificante polímero	9,2
	Forma	gránulos blancos y blandos
	Uso sugerido en la reticulación	copolímero de epíclorhidrina.

En los siguientes ejemplos se utiliza un mezclador Banbury "B", tamaño Farrel, para amasar las formulaciones. Los ingredientes se añaden al mezclador en el orden indicado en cada ejemplo.

Ejemplo 2

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
15	Copolímero de epíclorhidrina-óxido de etileno (25% Cl)	100
	DS-207 (marca registrada de una mezcla de sales de plomo dibásicas de ácidos grasos C ₁₆ -C ₁₈ , vendida por la National Lead Co.) (auxiliar de tratamiento)	1
	Negro de humo (carga reforzante)	40
	Dimetilditiocarbamato de níquel (antioxidante)	1
20	Oxido magnésico	4
	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	1,5

Muestras de la mezcla se reticulan por calentamiento durante 30 minutos a una temperatura de 160°C, en un molde de compresión. Las propiedades físicas del producto reticulado se recogen en la tabla siguiente:

	Original	Envejecido en estufa con circulación de aire, 70 horas a 150°C.
1		
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	125
5	Alargamiento, %	380
	Módulo 100% (kg/cm ²)	59
	Dureza Shore A	77
	Deformación permanente por compresión, % (ASTM D-395, método B)	-

Ejemplo 3

10

IngredientesPartes

	Copolímero de epíclorhidrina-óxido de etileno (26% Cl)	100
15	Hydrex 440 (marca registrada de ácidos grasos hidrogenados y glicéridos vendidos por Wallace and Tiernan Inc., Harchem Div.) (auxiliar de tratamiento)	1
	Negro de humo	40
	Dibutilditiocarbamato de níquel (antioxidante)	1
	Hidróxido cálcico	3,5
	Acido málico (retardador de la carbonización)	0,27
20	Acido N-acetiltranfílico (retardador de la carbonización)	2,5
	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	1,5

La formulación se reticula por calentamiento durante 30 minutos a una temperatura de 160°C, en un molde de compresión. El producto reticulado tiene las siguientes propiedades físicas:

25

30

	Original	Envejecido en estufa con circulación de aire, 70 horas a 150°C.
1		
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	122
5	Alargamiento %	185
	Módulo 100% (kg/cm ²)	73
	Dureza Shore A	77
	Deformación permanente por compresión % (ASTM D-395), método B)	58,5
10	Carbonización Mooney (a 121°C) (ASTM D-1646-68)	
	Viscosidad mínima	30
	Tiempo en minutos para un aumento de 3 puntos en viscosidad	7,7
15	Tiempo en minutos para un aumento de 5 puntos en viscosidad	8,7
	Tiempo en minutos para un aumento de 10 puntos en viscosidad	10,3

Ejemplos 4 a 5

	<u>Ingredientes</u>	
	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo 5</u>
20	Homopolímero de epíclorhidrina (38% Cl)	100
	DS-207 (marca registrada de una mezcla de sales de plomo dibásicas de ácidos grasos de C ¹⁶ -C ¹⁸ , vendida por National Lead Co.) (auxiliar de tratamiento)	1
25	Negro de humo (carga reforzante)	50
	Dimetilditiocarbamato de níquel (antioxidante)	1
	Óxido cálcico	3
	Bromuro de tetrametilamonio	2,0
30	Bromuro de tetrabutilamonio	0,1
	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	1,0

1 Las formulaciones anteriores se reticulan por calentamiento durante 30 minutos a una temperatura de 160°C en un molde de compresión. Los productos reticulados tienen las siguientes propiedades físicas:

	<u>Ejemplo 4</u>		<u>Ejemplo 5</u>		
	<u>Original</u>	<u>Envejecido en estufa con circulación aire, 70 horas a 150°C</u>	<u>Original</u>	<u>Envejecido en estufa con circulación aire, 70 horas a 150°C.</u>	
10	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	130	149	108	133
	Alargamiento %	290	200	300	200
	Módulo 100% (kg/cm ²)	63	97	49	82
	Dureza Shore A	77	83	72	81
15	Deformación permanente por compresión % (ASTM D-395, método B)	-	70	-	58
	Carbonización Mooney (a 121°C) (ASTM D-1646-68)				
20	Viscosidad mínima	38		34	
	Tiempo en minutos para un aumento de 3 puntos en viscosidad	5,3		4,6	
25	Tiempo en minutos para un aumento de 5 puntos en viscosidad	6,1		5,2	
	Tiempo en minutos para un aumento de 10 puntos en viscosidad	7,2		6,2	

30

09127

1

Ejemplos 6-7

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>	
		<u>Ejemplo 6</u>	<u>Ejemplo 7</u>
5	Polietileno clorado (36% de cloro en peso)	100	-
	Polietileno clorado (48% de cloro en peso)	-	100
	Negro de humo (carga reforzante)	85	85
	Oxido magnésico	4	4
	Adipato de dioctilo (plastificante y ablandador)	15	15
10	1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína polimerizada (antioxidante)	0,1	0,1
	Di-orto-tolilguanidina	1	1
	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	1,25	1,25

15 Las formulaciones anteriores se reticulan por calentamiento durante 30 minutos a una temperatura de 160°C, en un autoclave de vapor de agua. Los productos reticulados tienen las siguientes propiedades físicas:

		<u>Ejemplo 6</u>	<u>Ejemplo 7</u>
20	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	141	173
	Alargamiento %	200	170
	Módulo 100% (kg/cm ²)	115	162
	Dureza Shore A	86	91
	Deformación permanente por compresión % (ASTM D-395, Método B)	66	82
25	Carbonización Mooney (a 121°C) (ASTM D 1646-68)		
	Viscosidad mínima	69	56
	Tiempo en minutos para un aumento de 3 puntos en viscosidad	14,0	12,3
	Tiempo en minutos para un aumento de 5 puntos en viscosidad	20,0	15,2
30	Tiempo en minutos para un aumento de 10 puntos en viscosidad	25,0	21,0

1

Ejemplo 8

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Homopolímero de epíclorhidrina	50
5	Hycar 1053 (copolímero de acrilonitrilo-butadieno de peso molecular bajo a medio fabricado por B. F. Goodrich)	50
	DS-207 (marca registrada de una mezcla de sales de plomo dibásicas de ácidos grasos de C ₁₆ -C ₁₈ vendida por National Lead Co.) (auxiliar de tratamiento)	0,5
	Estearato de zinc (auxiliar de tratamiento)	0,5
10	Negro de humo (carga reforzante)	45
	Oxido magnésico	1,5
	Oxido de zinc *	5
	Difenilamina octilada (antioxidante)	1
	Disulfuro de benzotiacilo * (-)	0,5
15	Azufre *	1,25
	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	0,625
	Bromuro de tetrametilamonio	1,0

* Agentes de curado para el Hycar 1053)

20 La formulación se reticula por calentamiento durante 30 minutos, a una temperatura de 160°C, en un molde de compresión. El producto reticulado tiene las siguientes propiedades físicas:

	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	220,5
	Alargamiento %	400
25	Módulo 100% (kg/cm ²)	41
	Dureza Shore A	67

Ejemplo 9

30

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Copolímero de epíclorhidrina-óxido de etileno (25% Cl)	100
	Acido esteárico (auxiliar de tratamiento)	1

1	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	1,5
	Tributilamina	5

La formulación anterior se reticula por calentamiento a 160°C durante 30 minutos, en un reómetro de disco oscilante (American Standard Testing Method D 2705-68T).

Las propiedades medidas son:

Par de torsión mínimo (julios)	0,68
Par de torsión después de 30 minutos (julios)	3,95
Par de torsión después de 60 minutos (julios)	4,52

10

Ejemplos 10-11

	<u>Partes</u>	
	<u>Ejemplo 10</u>	<u>Ejemplo 11</u>
Polietileno clorado (36% de cloro en peso)	100	100
Negro de humo (carga reforzante)	85	85
15 Ftalato de dioctilo (plastificante y ablandador)	20	20
Oxido magnésico	5	5
2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	1,5	1,5
Difenilguanidina	1,5	-
20 Producto de reacción de aldehído butírico y anilina	-	1,5

Las formulaciones anteriores se reticulan por calentamiento a 160°C, durante 30 minutos, en un molde de compresión. Las propiedades físicas de los productos reticulados son:

25

	<u>Ejemplo 10</u>	<u>Ejemplo 11</u>
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	145	148
Alargamiento %	250	240
Módulo 100% (kg/cm ²)	77	88
Dureza Shore A	80	81

30

1

Ejemplo 12

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Poli(cloruro de vinilo)	100
Santocizer 160 (Ester ftalato plastificante vendido por Monsanto)	40
5 Ba-Cd 1203 (estabilizante de jabón de bario y cadmio coprecipitado vendido por Ferro Corp.)	1,2
Carbonato cálcico	20
2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	1,2
Producto de reacción de aldehído butírico y anilina	1

10

La formulación anterior se calienta a 135°C durante 30 minutos en un reómetro de disco (American Standard Testing Method D 2705-68T). Se obtiene una reticulación satisfactoria sin una alteración del color apreciable.

Ejemplo 13

15

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Copolímeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno	100
Oxido cálcico	5
Di-orto-tolilguanidina	3
20 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	2

La formulación anterior se calienta a 160°C durante 30 minutos en un reómetro de disco oscilante (American Standard Testing Method D 2705-68T). Se obtiene una reticulación satisfactoria.

15

Ejemplos 14 a 15

Estos ejemplos ilustran la reacción previa del 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol con un material básico orgánico. El producto de reacción se utiliza seguidamente para reticular un polímero saturado que contiene halógeno.

30

Una mezcla de 15 g (0,1 moles) de 2,5-dimercapto-

1 -1,3,4-tiadiazol. 37 g (2,2 m^{ole}s) de tributilamina en 200
ml de tetrahidrofurano, se calienta a 45°C durante 20 minu-
tos. Se obtiene como resultado un precipitado amarillo, el
cual se separa de la solución por cristalización, se fil-
5 tra y se lava con cloruro de metileno. El producto se seca
durante la noche en una estufa bajo vacío, a 50°C y a una
presión de unos 18 mm de mercurio. El análisis del produc-
to indica una sal bis.

10 El producto de reacción obtenido anteriormente
se utiliza para reticular un copolímero de epiclorhidrina-
-óxido de etileno, mediante la siguiente formulación:

	<u>Partes</u>	
	<u>Ejemplo 14</u>	<u>Ejemplo 15</u>
15 Copolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno (26% Cl)	100	100
Acido esteárico (auxiliar de trata- miento)	1	1
Carbonato bórico	-	7,5
Producto de reacción de 2,5-dimercap- to-1,3,4-tiadiazol y tributilamina.	5,2	5,2

20 Las formulaciones anteriores se reticulan por
calentamiento a 160°C durante 30 minutos, en un reómetro
de disco oscilante (American Standard Testing Method D2705-
68T). Las propiedades medidas son:

	<u>Ejemplo 14</u>	<u>Ejemplo 15</u>
25 Par de torsión mínimo (julios)	0,79	1,13
Par de torsión después de 30 minu- tos (julios)	5,42	9,04
Par de torsión después de 60 minu- tos (julios)	5,65	9,15

REIVINDICACIONES.

1

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento de reticular un polímero saturado, que contiene halógeno, que comprende calentar dicho polímero en presencia de un material básico y 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

15

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual el material básico es un óxido metálico básico.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el cual el óxido metálico básico es óxido magnésico.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el cual el óxido metálico básico es óxido cálcico.

20

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual el material básico es una sal metálica básica.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el cual la sal metálica básica es un carbonato metálico básico.

25

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

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en el cual el carbonato metálico básico es carbonato cálcico.

30

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en el cual el carbonato metálico básico es carbonato magnésico.

1 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª,
en el cual la sal metálica básica es carbonato de estron-
cio.

5 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el cual el material básico es un hidróxido metálico bá-
sico.

 12ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª,
en el cual el hidróxido metálico básico es hidróxido cálcio.

10 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el cual el polímero saturado que contiene halógeno, es
un homopolímero de epíclorhidrina.

15 14ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el cual el polímero saturado que contiene halógeno, es
un copolímero de epíclorhidrina y óxido de etileno.

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

20 16ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el cual el polímero saturado que contiene halógeno, es
poli(cloruro de vinilo).

 17ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el cual el material básico es una combinación de mate-
rial básico inorgánico y material básico orgánico.

25 18ª.- El procedimiento de la reivindicación 17ª,
en el cual el material básico orgánico es di-orto-tolilgua-
nidina.

 19ª.- El procedimiento de la reivindicación 17ª,
en el cual el material básico orgánico es el producto de
reacción de aldehído butírico y anilina.

1 20ª.- El procedimiento de la reivindicación 17ª,
en el cual el material básico orgánico es difenilguanidina.

5 21ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el cual el material básico es un material básico orgá-
nico.

10 22ª.- El procedimiento de la reivindicación 21ª,
en el cual el material básico orgánico está seleccionado
del grupo consistente en aminas primarias, secundarias y
terciarias, sales de aminas y compuestos de amonio cuater-
nario.

 23ª.- El procedimiento de la reivindicación 21ª,
en el cual el material básico orgánico es dicitclohexilami-
na.

15 24ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
que comprende, además, hacer reaccionar previamente el ma-
terial básico con 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

 25ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª,
que comprende, además, añadir por lo menos un ácido carbo-
xílico, orgánico, al polímero, antes del calentamiento.

20 26ª.- El procedimiento de la reivindicación 12ª,
que comprende, además, añadir por lo menos un ácido carbo-
xílico orgánico al polímero, antes del calentamiento.

25 27ª.- Procedimiento de reticular un polímero sa-
turado.

1

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

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

Madrid, 21.ENE.1978

, P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

