



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 303**

51 Int. Cl.:

C08L 77/10 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

D06M 13/10 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

D06M 101/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08848509 .9**

96 Fecha de presentación : **07.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2209852**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2010**

54 Título: **Partículas de aramida que contienen iniciador de radicales peróxido.**

30 Prioridad: **09.11.2007 EP 07021841**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.07.2011

73 Titular/es: **TEIJIN ARAMID B.V.**
Westervoortsedijk 73
6827 AV Arnhem, NL

72 Inventor/es:
Pierik, Sebastianus Christoffel Josephus y
Datta, Rabindra Nath

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 303 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partículas de aramida que contienen iniciador de radicales peróxido

La invención se refiere a una partícula de aramida que contiene un iniciador de radicales peróxido, a una composición de elastómero-partícula de aramida, a productos de acabado y artículos de caucho mecánico que comprenden la partícula de aramida, y a un método para vulcanizar una composición de caucho.

En términos generales se conocen sistemas de adhesión para cauchos y otros elastómeros. Por ejemplo, el documento WO 95/22576 se refiere a un sistema de adhesión para su uso con cauchos, elastómeros sintéticos y otros polímeros insaturados. El sistema describe allí un sistema de adhesión que comprende un compuesto de isocianato, un polímero poliinsaturado y un plastificante. Se pueden añadir también otros materiales a este sistema de adhesión para realizar otras funciones, por ejemplo, se puede añadir un iniciador o generador de radicales libres para facilitar la unión al caucho y otros polímeros. Este iniciador o generador de radicales libres reaccionará con los otros componentes del sistema de adhesión de esta invención, grupos isocianato o terminales o laterales en cualquier polímero poliinsaturado. La cantidad añadida del iniciador de radicales libres no se describe, pero para el experto es sabido que la adición para tal propósito implica solo bajas cantidades de iniciador de radicales libres. Por ejemplo, en los documentos US 3.484.333 y US 3.674.542 se describen composiciones de encolado para fibras de vidrio. Las fibras de vidrio se usan como materiales de refuerzo para elastómeros y plásticos. El encolado comprende un elastómero y un silano hidrolizable. Según las reivindicaciones el encolado puede contener de 1 a 6% en peso basado en sólidos de copolímero insaturado de un agente de curado que genera radicales libres, tal como un peróxido, que corresponde a solo de 0,1 a 0,6% en peso, basado en el peso de las fibras. En el ejemplo 15 del documento US 3.484.333 un paño de fibra de vidrio se trata con un encolado que contiene 95 partes de tolueno, 4 partes de copolímero de butadieno-estireno, 1 parte de silano, 0,08 partes de peróxido de dicumilo y 0,08 partes de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil)peroxihexano. Suponiendo una absorción ordinaria de encolado de 300% en peso con respecto a la fibra de vidrio, la fibra de vidrio encolada contiene 0,4% de peróxido sobre el hilo después de secar.

Tales cantidades de peróxido son comunes como está claro, por ejemplo, en el documento US 5.319.003 en el que se describe una mezcla termoendurecible que comprende poliéster insaturado o resina de éster vinílico, estireno, y un polímero de relajación de tensiones. La mezcla termoendurecible puede contener adicionalmente un catalizador de curado tal como peróxido orgánico. El peróxido empleado variará generalmente de alrededor de 0,1 a 4 partes en peso y preferentemente de 1 a 2 partes en peso del iniciador por 100 partes en peso de la mezcla de resina y polímero que alivia la tensión. Por ejemplo, en la Tabla 1 la cantidad de peróxido es 0,28% en peso, que corresponde a 0,4% en peso basado en el peso de fibra de vidrio. Similarmente, en el documento US 6.191.286 se usa un encolado que comprende un imidosilano insaturado y un medio resinoso, tal encolado puede incluir un generador de radicales libres, tal como un peróxido orgánico. El encolado se suministra al material sólido inorgánico de alrededor de 0,01 por ciento en peso a alrededor de 10% en peso, y preferentemente de 0,1 a 0,5% en peso basado en el peso del material sólido inorgánico. En el ejemplo 3 la fibra de vidrio se sumerge primero en una disolución de silano al 0,5% en peso y se seca, y a continuación se sumerge en una disolución de tolueno que contiene 0,15% en peso de peróxido de dicumilo. Suponiendo una absorción ordinaria de encolado de 300% en peso con respecto a la fibra de vidrio, la fibra de vidrio contiene 0,45% en peso de peróxido después de secar.

De este modo se han usado peróxidos orgánicos en composiciones de encolado de hilo para mejorar la adhesión, sin embargo, las cantidades usadas no son mayores de 0,5% en peso del peso del hilo.

Se ha encontrado ahora que la adición de peróxidos a partículas de aramida, aparte de sus conocidas propiedades de mejora de la adhesión, se puede usar para rebajar el efecto de Payne y la histéresis (tangente de delta) de caucho u otros artículos elastómeros. Este efecto, sin embargo, se podría encontrar solo cuando se usan peróxidos en cantidades que son magnitudes mayores que las cantidades usadas hasta ahora.

Con este fin, la invención se refiere a una partícula de aramida que contiene un iniciador de radicales peróxido en el que la partícula contiene 3-40% en peso de iniciador de radicales peróxido basado en el peso de la partícula de aramida. Más preferentemente, la partícula contiene de 6 a 30% en peso de peróxido.

El peróxido puede ser cualquier compuesto que contiene por lo menos un grupo peróxido. Los peróxidos apropiados incluyen mono- o bis-peróxidos orgánicos. Los peróxidos pueden ser técnicamente puros o mezclados con un soporte inorgánico tal como arcilla o sílice, un soporte polimérico tal como EPDM o combinaciones de estos soportes. Además, los peróxidos se pueden diluir con un disolvente o aceite tal como aceite de parafina. Además, los peróxidos se pueden dispersar en aceite de silicona.

Los ejemplos de peróxidos apropiados son peróxido cíclico, peróxido de diacilo, peróxido de dialquilo, hidroperóxido, peroxicarbonato, peroxidicarbonato, peroxiéster, peróxido de acetona, derivados de peróxido de acetona, peróxido inorgánico, peroxicetal, peróxido mixto y mezclas de cualquiera de dos o más de estos peróxidos. Más preferentemente, el peróxido se selecciona de dialquilperoxicetal, peróxido de dialquilo, di(alquilperoxi)alquilenoleno, di(alquilperoxi)aralquilenoleno, peróxido de alquilacilo, hidroperóxido de alquilo, o una de sus mezclas, tal como peróxido de dicumilo, di(t-butil)peróxido, di(t-butilperoxipropil)benceno, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-(di(t-butilperoxi)hexano, hidroperóxido de cumilo, 1,1-(t-butilperoxi)ciclohexano y 1,1-(t-butilperoxi)-3,3,5-

trimetilciclohexano. Lo más preferentemente, el peróxido es 1,1-(t-butilperoxi)ciclohexano o 1,1-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano.

- 5 En otro aspecto la invención se refiere a una composición de elastómero-partícula de aramida según la reivindicación 7, particularmente una composición de caucho que es el producto de reacción de vulcanización de un elastómero tal como caucho, un agente de vulcanización, y la partícula según la invención. La partícula de la invención rebaja la histéresis y el efecto de Payne y reduce la acumulación de calor de la composición de caucho. También se describe un proceso de vulcanización según la reivindicación 11, que se lleva a cabo en presencia de la partícula y el uso de estas partículas en dicho proceso de vulcanización, particularmente cauchos. El agente de vulcanización puede ser un peróxido o azufre. El azufre se puede reemplazar por un donante de azufre.
- 10 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de vulcanización llevado a cabo en presencia de las partículas y el uso de estas partículas en la vulcanización de cauchos, como se cita en la reivindicación 11. Adicionalmente, la invención incluye también elastómero, particularmente productos de caucho que comprenden por lo menos algún elastómero (particularmente caucho) que se ha vulcanizado, particularmente vulcanizado con azufre o peróxido, en presencia de dichas partículas.
- 15 La presente invención proporciona elastómero, particularmente caucho que tiene excelente comportamiento de histéresis y acumulación de calor sin tener un efecto significativamente adverso en las propiedades restantes, cuando se compara con sistemas de vulcanización con azufre o peróxido similares sin ninguna de las partículas. Además las propiedades del elastómero, particularmente compuesto de caucho son independientes del tiempo entre la mezcla y la vulcanización durante un periodo de al menos 28 días.
- 20 Para este fin, la invención se refiere también a una composición elastómera que comprende
- (a) 100 partes en peso de por lo menos un elastómero natural o sintético, particularmente caucho;
 - (b1) de 0,1 a 25 partes en peso de una cantidad de azufre y/o donante de azufre; o
 - (b2) de 0,1 a 20 partes en peso de peróxido; y
 - (c) de 0,1 a 20 partes en peso de la partícula descrita aquí anteriormente.
- 25 Las cantidades preferidas de azufre, respectivamente donante de azufre son de 1 a 20 partes en peso, más preferentemente de 1 a 15 partes.
- Las cantidades preferidas de peróxido para la vulcanización son de 1 a 20 partes en peso, más preferentemente de 1 a 15 partes.
- 30 Las cantidades preferidas de la partícula anterior están en el intervalo de 0,5 a 10 partes en peso, más particularmente en el intervalo de 1 a 10 partes en peso.
- La presente invención es aplicable a todo el elastómero natural y sintético, particularmente cauchos. Los ejemplos de cauchos incluyen, pero no están limitados a, caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno, caucho de isopreno, caucho de acetonitrilo-butadieno, caucho de cloropreno, caucho de isopreno-isobutileno, caucho de isobutileno-isopreno bromado, caucho de isobutileno-isopreno clorado, terpolímeros de etileno-propileno-
- 35 dieno, así como combinaciones de dos o más de estos cauchos y combinaciones de uno o más de estos cauchos con otros cauchos y/o compuestos termoplásticos.
- Cuando se aplica la vulcanización de azufre el nivel requerido de azufre durante el proceso de vulcanización es proporcionado por azufre, opcionalmente junto con donantes de azufre, o solo donantes de azufre. Los ejemplos de azufre que se puede usar en el proceso de vulcanización incluyen varios tipos de azufre tales como azufre en polvo, azufre precipitado, y azufre insoluble. Los ejemplos de donantes de azufre incluyen, pero no están limitados a disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, hexasulfuro de dipentametilenotiuram, tetrasulfuro de dipentametilenotiuram, diiodimorfolina, y sus mezclas.
- 40 Los donantes de azufre se pueden usar en lugar o además de azufre. Aquí, el término "azufre" deberá incluir también adicionalmente donantes de azufre y la mezcla de azufre y donante(s) de azufre. Adicionalmente, la cantidad de azufre empleado en el procedimiento de vulcanización cuando se aplica a donantes de azufre, quiere decir la cantidad de azufre que suministra el donante de azufre.
- 45 Más particularmente, la presente invención se refiere a un elastómero vulcanizado con azufre tal como se cita en la reivindicación 7, particularmente una composición de caucho que comprende el producto de reacción de vulcanización de (a) 100 partes en peso de por lo menos un elastómero natural o sintético, particularmente caucho;
- 50 (b) de 0,1 a 25 partes en peso de una cantidad de azufre y/o una cantidad de donante de azufre que proporciona de 0,1 a 25 partes en peso de azufre; y (c) de 0,1 a 20 partes en peso de la partícula de la invención. La partícula es una fibra, fibra cortada, fibra corta, fibrid, fibrilla, polvo o bola.

La partícula de la presente invención está basada en polímeros de aramida. Los ejemplos de tales polímeros incluyen para-aramida y meta-aramida así como combinaciones de dos o más de estos polímeros. Lo más preferentemente, la partícula es fibra de poli(parafenileno-tereftalamida), que está comercialmente disponible con el nombre comercial Twaron®, o co-poli(parafenileno/3,4'-oxidifenileno-tereftalamida), que está comercialmente disponible con el nombre comercial Technora®.

La cantidad de azufre que se va a mezclar con el elastómero, particularmente caucho, basada en 100 partes de elastómero, particularmente caucho, es usualmente de 0,1 a 25 partes en peso, y más preferentemente de 0,2 a 8 partes en peso. La cantidad de partícula que se va a mezclar con el elastómero, particularmente caucho, basada en 100 partes de elastómero, particularmente caucho, es de 0,1 a 20 partes en peso, y preferentemente de 0,2 a 15,0 partes en peso, y más preferentemente de 0,5 a 10 partes en peso, lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 10 partes en peso. El agente de vulcanización y la partícula de la invención se pueden añadir en forma de una premezcla, o simultánea o separadamente al elastómero, particularmente caucho, y se pueden añadir separada o conjuntamente con otro elastómero, particularmente ingredientes de mezcla de caucho también. Usualmente también es deseable tener un acelerador de vulcanización en el elastómero, particularmente compuesto de caucho. Se pueden emplear aceleradores de vulcanización conocidos convencionales. Los aceleradores de vulcanización preferidos incluyen mercaptobenzotiazol, disulfuro de 2,2'-mercaptobenzotiazol, aceleradores de sulfenamida que incluyen N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-t-butil-2-benzotiazolsulfenamida, N,N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, y 2-(morfolinotio)benzotiazol; aceleradores derivados de ácido tiofosfórico, tiurams, ditiocarbamatos, difenilguanidina, diortolilguanidina, ditiocarbamilsulfenamidas, xantatos, aceleradores de triazina y sus mezclas.

Si se emplea el acelerador de vulcanización, se usan cantidades de 0,1 a 8 partes en peso, basado en 100 partes en peso de elastómero, particularmente composición de caucho. Más preferentemente, el acelerador de vulcanización comprende de 0,3 a 4,0 partes en peso, basado en 100 partes en peso de elastómero.

El procedimiento de vulcanización se puede realizar también por medio de compuestos que no contienen azufre, tales como peróxidos o una combinación de óxido metálico y etileno-tiourea. Preferentemente, el procedimiento de vulcanización sin azufre se realiza por medio de peróxidos. Los ejemplos de peróxidos que se pueden usar en el procedimiento de vulcanización incluyen varios tipos de peróxido de dialquilo, alquil-aralquilo, diaralquilo, alquil-cetal y diarilo y sus mezclas. Los peróxidos pueden ser mono- o bis-peróxidos. Los ejemplos de tales peróxidos incluyen peróxido de dicumilo, peróxido de di(t-butilo), peróxido de t-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3, 4,4-di(t-butilperoxi)valerato de butilo y di(t-butilperoxiisopropil)benzeno. Los peróxidos pueden ser técnicamente puros o mezclas con un soporte inorgánico tal como arcilla o sílice, un soporte polimérico tal como EPDM o combinaciones de estos soportes. Los peróxidos pueden estar dispersos en aceite de silicona.

Además, el procedimiento de vulcanización se puede llevar a cabo en presencia de un monómero multifuncional polimerizable.

La cantidad de peróxido que se va a mezclar con el elastómero, particularmente caucho, está basada en 100 partes de elastómero, particularmente caucho, usualmente de 1 a 20 partes en peso, y más preferentemente de 2 a 12 partes en peso. La cantidad de la partícula de la invención, preferentemente partícula o pelet de aramida tratada con peróxido, que se va a mezclar con el elastómero, particularmente caucho, está basada en 100 partes de elastómero, particularmente caucho, de 0,1 a 20 partes en peso, y preferentemente de 0,2 a 15 partes en peso, y más preferentemente de 0,5 a 10 partes en peso y lo más preferentemente de 1 a 10 partes en peso. Estos ingredientes se pueden emplear como premezcla, o añadir simultánea o separadamente, y se pueden añadir separada o conjuntamente con otro elastómero, particularmente ingredientes de mezcla de caucho también.

Se puede emplear también otro elastómero convencional, particularmente aditivos de caucho en sus cantidades usuales tanto en la vulcanización con azufre como con peróxido. Por ejemplo, agente de refuerzo tal como negro de carbono, cargas silíceas tales como sílice y arcilla, tiza y otras cargas minerales, así como mezclas de cargas, se pueden incluir en el elastómero, particularmente composición de caucho. Se pueden incluir en cantidades conocidas otros aditivos tales como aceites de procedimiento, adhesivos, ceras antioxidantes, antiozonantes, pigmentos, resinas, plastificantes, ayudas de proceso, aceite vegetal vulcanizado, agentes de mezcla y activadores tales como ácido esteárico y óxido de cinc. Los aditivos de caucho que se pueden usar son bien conocidos para el experto y se puede encontrar una extensa lista de ellos en libros de texto tales como W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook, Chapter 4, Rubber Chemicals and Additives, pp. 217-353, Hanser Publishers, Munich 1989.

Adicionalmente, se pueden incluir también en la composición de caucho en cantidades convencionales conocidas retardadores de la combustión tales como anhídrido ftálico, anhídrido piromelítico, trianhídrido benceno hexacarboxílico, anhídrido 4-metilftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido 4-cloroftálico, N-ciclohexil-tioftalimida, ácido salicílico, ácido benzoico, anhídrido maleico y N-nitrosodifenilamina. Finalmente, en aplicaciones específicas puede ser también deseable incluir promotores de adhesión de cable de acero tales como sales de cobalto y ditiocarbamatos en cantidades convencionales.

El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 110-220°C durante un periodo de hasta 24 horas. Más

preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 120-190°C durante un periodo de hasta 8 horas en presencia de 0,1 a 20 partes en peso, más preferible es el uso de 0,5-10 partes en peso, lo más preferible es el uso de 1-10 partes en peso, de las partículas de la invención, más específicamente, que comprenden polvo, fibra cortada, fibra corta, o pelets hechos con ellas. Los aditivos para el elastómero, particularmente la composición de caucho como se mencionó anteriormente, pueden también estar presentes durante el procedimiento de vulcanización.

En una realización más preferida el procedimiento de vulcanización se lleva a cabo a una temperatura de 130-190°C durante 8 horas o menos en presencia de 0,1 a 8 partes en peso, basado en 100 partes en peso de elastómero, particularmente caucho, de por lo menos un acelerador de vulcanización.

La invención incluye también artículos de fabricación, tales como productos de acabado, neumáticos, bandas de rodadura, bandas radiales de neumático, correas, o mangueras que comprenden caucho vulcanizado con azufre o con peróxido en presencia de las partículas de la presente invención. Los productos de acabado son productos que se producen en forma de látex de acabado. El látex de acabado se produce como subproducto durante la preparación de concentrado de látex. Tiene un contenido de caucho seco de solo 3 a 7% y un muy bajo contenido de suciedad.

La invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos que no se debe considerar que limitan la invención de ningún modo.

Métodos experimentales

En los siguientes ejemplos, se llevó a cabo mezcla, vulcanización y ensayo de caucho, según métodos estándar excepto que se diga lo contrario: Se mezclaron los productos base en un mezclador interno del tipo Banbury de 1,6 litros Farrel Bridge™ BR (precalentamiento a 50°C, velocidad del rotor 77 rpm, tiempo de mezcla 5 min con enfriamiento total).

Se añadieron los ingredientes de vulcanización a los compuestos en un molino de dos rodillos de 150 l Schwabenthan Polymix™ (fricción 1:1,22, temperatura 70°C, 3 min).

Las características de curado se determinaron usando un reómetro MDR 2000E (arco 0,5°) Monsanto™ según ISO 6502/1999. Se define delta S como la extensión del reticulado y se deriva de la substracción del par más bajo (ML) del par más alto (MH).

Las láminas y las muestras de ensayo se vulcanizaron por moldeo por compresión en una prensa Fontyne™ TP-400.

Las medidas de tensión se llevaron a cabo usando un medidor de tensión Zwick™ 1445 (pesas ISO-2, propiedades de tensión según la ASTM D 412-87, resistencia al desgarro según la ASTM D 624-686).

La abrasión se determinó usando un medidor de abrasión Zwick en forma de pérdida de volumen para un camino de 40 m recorrido (DIN 53516).

La dureza (IRHD) se mide según la ISO 48:1994.

La acumulación de calor y la deformación por compresión después de carga dinámica se determinaron usando un flexómetro Goodrich™ (carga 1 Mpa, carrera 0,445 cm, frecuencia 30 Hz, temperatura del inicio 100°C, tiempo de funcionamiento 120 min o hasta el estallido; ASTM D 623-678).

Se llevaron a cabo análisis mecánicos dinámicos, por ejemplo, módulo de pérdida y tangente de delta usando un analizador mecánico dinámico Eplexor™ (2% de deformación dinámica, 10 Hz de frecuencia, 60°C de temperatura; ASTM D2231).

El efecto de Payne es una característica particular del comportamiento deformación-tensión del caucho, especialmente compuestos de caucho que contienen cargas tales como negro de carbono. La medida se lleva a cabo en condiciones de carga cíclica, y se manifiesta como una dependencia del módulo de almacenamiento viscoelástico de la amplitud de la tensión aplicada. La medida se realiza a 100°C a una frecuencia de 20 cpm con el Rubber Processing Analyzer (RPA).

Ejemplo 1

Se usó poli(parafenileno-tereftalamida) que está comercialmente disponible con el nombre comercial Twaron® en forma de polvo (Twaron 5011) y en forma de fibra cortada corta de Twaron 1000 de 6 mm acabada libre. Trigonox® 29-C75 está comercialmente disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals. Trigonox® 29 es una disolución al 75% en peso de 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano en un alcohol mineral. Peróxido de dicumilo al 99% está comercialmente disponible de Aldrich. Luperox® 331M80 está comercialmente disponible de Arkema. Luperox® 331M80 es una disolución al 80% en peso de 1,1-bis(t-butil-peroxi)ciclohexano en un aceite mineral.

5 A alrededor de 25 g de polvo de Twaron 5011 se añadió una disolución de peróxido en acetona. La cantidad de acetona era igual a dos veces las cantidades sumadas de aramida y peróxido. La disolución se absorbió completamente por el polvo. Los disolventes, tanto acetona como en el caso de Trigonox 29-C75, alcoholes minerales, se dejaron evaporar hasta que el polvo llegó a un peso constante. Las fibras cortadas cortas de Twaron 1000 se trataron similarmente. En la Tabla 1 se resumen las composiciones resultantes.

Tabla 1. Tratamientos de aramida.

Aramida: peróxido	% en peso: % en peso	% en peso de oxígeno activo	Entrada
Twaron 1000 : DCP	74,9:25,1	1,49	T1
Twaron 1000 : Tx29	90,8:9,2	1,05	T2
Twaron 5011 : DCP	77,3:22,7	1,50	T3
Twaron 1000 : Tx29	86,7:13,3	1,41	T4
Twaron 5011 : Tx29	86,4:13,6	1,48	T5

DCP es peróxido de dicumilo; Tx29 es Trigonox 29-C75.

El acelerador empleado era N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Los detalles de las formulaciones se dan en la Tabla 2.

10 Tabla 2. Formulaciones de caucho que incorporan partículas de aramida

Experimento→	A	B	1	2	3	4	5
Ingredientes↓							
NR SVR 10	80	80	80	80	80	80	80
Europreno BR 40	20	20	20	20	20	20	20
Negro N-326	55	53	53	53	53	53	53
Óxido de cinc	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2
Aceite aromático	8	8	8	8	8	8	8
Antidegradante 6PPD	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidante TMQ	1	1	1	1	1	1	1
Sunolite 240	2	2	2	2	2	2	2
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
T1	0	0	3	0	0	0	0
T2	0	0	0	3	0	0	0
T3	0	0	0	0	3	0	0
T4	0	0	0	0	0	3	0
T5	0	0	0	0	0	0	3

NR es caucho natural; BR es polibutadieno; 6PPD es N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, TMQ es 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada antioxidante, Sunolite 240 es cera microcristalina, CBS es N-ciclohexilbenzotiazil sulfenamida.

15 Los cauchos vulcanizados listados en la Tabla 2 se ensayaron según las normas ASTM/ISO como se describe en

los Métodos experimentales. A y B son experimentos de control (sólo caucho) y de 1 a 5 son experimentos según la invención. Los resultados se dan en las Tablas 3-5.

Tabla 3. Efecto de las mezclas a 100°C sobre las características de procesado (viscosidad Mooney)

Experimento→	A	B	1	2	3	4	5
ML (1→4), MU	42,8	43,1	40,2	37,2	40,9	37,7	39,0

5 Los datos de la Tabla 3 muestran que las partículas de aramida tratadas con peróxido según la invención (mezclas 1 a 5) muestran baja viscosidad como se evidencia de los valores de ML (1→4).

Tabla 4. Efecto de las mezclas a 150°C sobre el par delta

Experimento→	A	B	1	2	3	4	5
Delta S, Nm	1,59	1,51	1,58	1,60	1,53	1,55	1,52

10 Los datos de la Tabla 4 muestran que las partículas según la invención (de 1 a 5) no influyen en el alcance de la reticulación como se demuestra por los valores delta S.

Tabla 5. Evaluación de partículas de aramida tratadas con peróxido en el efecto de Payne.

Experimento→	A	B	1	2	3	4	5
$\Delta(G'_{0,7}-G'_{20})$ (kPa)	161	159	101	113	94	78	88
$\Delta(G'_{0,7}-G'_{90})$ (kPa)	207	205	150	155	141	122	131

Está claro de los datos representados en la Tabla 5 que las partículas de la invención tienen un efecto de Payne más bajo.

15 Ejemplo 2

20 Se usó co-poli(parafenileno/3,4'-oxidifenileno tereftalamida) que está comercialmente disponible con el nombre comercial Technora® en forma de polvo. Poli(metafenileno isoftalamida) está comercialmente con el nombre comercial Teijinconex® y se usó tanto en forma de polvo como de fibra cortada corta. Trigonox® 29-C75 está comercialmente disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals. Trigonox® 29 es una disolución al 75% en peso de 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano en un alcohol mineral. Luperox® 331M80 está comercialmente disponible de Arkema. Luperox® 331M80 es una disolución al 80% en peso de 1,1-bis(t-butil-peroxi)ciclohexano en un aceite mineral.

25 A alrededor de 25 g de polvo de Teijinconex se añadió una disolución de peróxido en acetona. La cantidad de acetona era igual a dos veces las cantidades sumadas de aramida y peróxido. La disolución se absorbió completamente por el polvo. Los disolventes, tanto acetona como alcoholes minerales, se dejaron evaporar hasta que el polvo llegó a un peso constante. Las fibras cortadas cortas de Teijinconex y el polvo de Technora se trataron similarmente. En la Tabla 6 se resumen las composiciones resultantes.

Tabla 6. Tratamientos de aramida.

Aramida: peróxido	% en peso: % en peso	% en peso de oxígeno activo	Entrada
Polvo de Teijinconex : Tx29	85,3:14,7	0,95	T6
Polvo de Teijinconex : Lx331	83,4:16,6	0,97	T7
Fibra de Teijinconex : Tx29	92,1:7,9	0,84	T8
Polvo de Technora : Tx29	90,5:9,5	1,0	T9

Lx331 es Luperox® 331M80; Tx29 es Trigonox 29-C75.

30 El acelerador empleado era N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Los detalles de las formulaciones se dan

en la Tabla 7.

Tabla 7. Formulaciones de caucho que incorporan partículas de aramida

Experimento→	C	D	6	7	8	9
Ingredientes↓						
NR SVR 10	80	80	80	80	80	80
Europreno BR 40	20	20	20	20	20	20
Negro N-326	55	53	53	53	53	53
Óxido de cinc	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
Aceite aromático	8	8	8	8	8	8
Antidegradante 6PPD	2	2	2	2	2	2
Antioxidante TMQ	1	1	1	1	1	1
Sunolite 240	2	2	2	2	2	2
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
T6	0	0	2	0	0	0
T7	0	0	0	2	0	0
T8	0	0	0	0	2	0
T9	0	0	0	0	0	2

- 5 NR es caucho natural; BR es polibutadieno; 6PPD es N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, TMQ es 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada antioxidante, Sunolite 240 es una cera microcristalina, CBS es N-ciclohexilbenzotiazil sulfenamida.

Los cauchos vulcanizados listados en la Tabla 7 se ensayaron según las normas ASTM/ISO como se describe en los Métodos experimentales. C y D son experimentos de control (sólo caucho) y de 6 a 9 son experimentos según la invención. Los resultados se dan en las Tablas 8-10.

- 10 Tabla 8. Efecto de las mezclas a 100°C sobre las características de procesamiento (viscosidad Mooney)

Experimento→	C	D	6	7	8	9
ML (1→4), MU	45,5	42,6	42,6	44,5	40,9	39,1

Los datos de la Tabla 8 muestran que las partículas de aramida tratadas con peróxido según la invención (mezclas 6 a 9) muestran baja viscosidad como se evidencia en los valores de ML (1→4).

Tabla 9. Efecto de las mezclas a 150°C sobre el par delta

Experimento→	C	D	6	7	8	9
Delta S, Nm	1,56	1,49	1,47	1,49	1,55	1,49

- 15 Los datos de la Tabla 9 muestran que las partículas según la invención (de 6 a 9) no influyen en el alcance de la reticulación como se demuestra por los valores delta S.

Tabla 10. Evaluación de partículas de aramida tratadas con peróxido en el efecto de Payne e histéresis.

Experimento→	C	D	6	7	8	9
$\Delta(G'_{0,7}-G'_{20})$ (kPa)	162	132	95	92	102	92
$\Delta(G'_{0,7}-G'_{90})$ (kPa)	211	178	143	142	149	134
$\tan \delta$	0,152	0,143	0,118	0,111	0,117	0,126

Está claro de los datos representados en la Tabla 10 que las partículas de la invención tienen un efecto de Payne más bajo y una histéresis más baja ($\tan \delta$).

5 Ejemplo 3 (basado en el documento WO 95/22576)

Se usó poli(parafenileno-tereftalamida) que está comercialmente disponible con el nombre comercial Twaron® en forma de fibra cortada corta de Twaron 1000 de 6 mm acabada libre. Peróxido de dicumilo al 99% está comercialmente disponible de Aldrich. Tolueno-2,4-diisocianato (TDI) está disponible de Aldrich. Poli(diacrilato de butadieno) está comercialmente disponible con el nombre comercial SR307 de Sartomer. Bis(2-etilhexilmaleato) está disponible de Aldrich.

10 Se preparó una disolución de las cantidades requeridas de tolueno-2,4-diisocianato, poli(diacrilato de butadieno), bis(2-etilhexilmaleato), y peróxido de dicumilo en 75 ml de acetona. La suma de tolueno-2,4-diisocianato, poli(diacrilato de butadieno) y bis(2-etilhexilmaleato) era el 12 por ciento en peso de la cantidad de fibra. La relación en peso de tolueno-2,4-diisocianato, poli(diacrilato de butadieno) y bis(2-etilhexilmaleato) era 4:1:15. Esta disolución se añadió a alrededor de 25 g de fibra corta cortada de Twaron 1000. La disolución fue completamente absorbida por la fibra cortada corta. La acetona se dejó evaporar hasta que la fibra llegó a un peso constante. En la Tabla 11 se resumen los resultados.

Tabla 11

% en peso de aramida	% en peso de peróxido de dicumilo basado en aramida	Oxígeno activo en el hilo (% en peso)	Entrada
Fuera del intervalo reivindicado:			
89,6	0	0	T10
89,6	0	0	T11
89,2	0,34	0,02	T12
89,0	0,68	0,04	T13
88,5	1	0,06	T14
Dentro del intervalo reivindicado:			
85,9	3,4	0,2	T15
83,2	6,6	0,4	T16
75,0	17	1,0	T17
74,1	17	1,0	T18
66,4	25	1,5	T19

20 El acelerador empleado era N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Los detalles de las formulaciones se dan en la Tabla 12.

Tabla 12. Formulaciones de caucho que incorporan partículas de aramida

Experimento→	E	F	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Ingredientes↓												
NR SVR 10	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Europreno BR 40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Negro N-326	55	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
Óxido de cinc	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Aceite aromático	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Antidegradante 6PPD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidante TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sunolite 240	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
T10	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T11	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
T12	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
T13	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
T14	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
T15	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
T16	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
T17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
T18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
T19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3

NR es caucho natural; BR es polibutadieno; 6PPD es N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, TMQ es 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada antioxidante, Sunolite 240 es una cera microcristalina, CBS es N-ciclohexilbenzotiazil sulfenamida.

- 5 Los cauchos vulcanizados listados en la Tabla 12 se ensayaron según las normas ASTM/ISO como se describe en los Métodos experimentales. E y F son experimentos de control (sólo caucho) y de 10 a 15 son experimentos según la invención. Los resultados se dan en las Tablas 14 a 17.

Tabla 13. Efecto de las mezclas a 100°C sobre las características de procesado (viscosidad Mooney)

Experimento→	E	F	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ML (1→4), MU	42,8	43,3	41,2	41,2	41,6	39,2	41,5	41,0	40	37,4	39,7	38,7

- 10 Los datos de la Tabla 13 muestran que las partículas de aramida tratadas con peróxido según la invención (mezclas 16 a 19) muestran baja viscosidad como se evidencia en los valores de ML (1→4).

Tabla 14. Efecto de las mezclas a 150°C sobre el par delta

Experimento→	E	F	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Delta S, Nm	1,55	1,54	1,61	1,66	1,66	1,67	1,66	1,60	1,63	1,56	1,56	1,53

Los datos de la Tabla 14 muestran que las partículas según la invención (de 16 a 19) no influyen en el alcance de la reticulación como se demuestra por los valores delta S.

Tabla 15. Evaluación de partículas respecto al efecto de Payne con relación al experimento F.

Experimento→	E	F	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$\Delta(G'_{0,7}-G'_{90})$ (kPa) relativo	1,02	1	1,26	1,15	1,15	1,13	1,04	1,14	0,89	0,76	0,65	0,60

5

Está claro de los datos representados en la Tabla 15 que las partículas de la invención (mezcla 16 a 19) tienen un efecto de Payne más bajo que las partículas que tienen más bajo contenido de peróxido de dicumilo (mezcla 10 a 15).

Tabla 16. Evaluación de partículas respecto a la histéresis con relación al experimento F

Experimento →	E	F	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Tan δ relativa	1,08	1	1,05	1,05	1,07	1,06	1,0	0,98	0,88	0,78	0,74	0,70

10

Está claro de los datos representados en la Tabla 16 que la adición de partículas de la invención (mezcla 16 a 19) al caucho da como resultado un más bajo tan δ y de este modo más baja histéresis que las partículas que tienen más bajo contenido de peróxido de dicumilo (mezcla 10 a 15).

15

A 0,34% en peso de peróxido de dicumilo basado en el peso de aramida, se observó un efecto ligeramente negativo de la fibra de aramida tratada con peróxido en composiciones de caucho. A cantidades dobladas o triplicadas no se encontró todavía mejora en la tangente δ del caucho vulcanizado. A alrededor de 3% en peso de peróxido de dicumilo en hilo se observó un pequeño efecto positivo en la tangente delta. Un incremento adicional de peróxido conduce a una reducción adicional de la tangente δ del caucho vulcanizado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una partícula de aramida que contiene un iniciador de radicales peróxido en la que la partícula es una fibra, fibra cortada, fibra corta, fibrid, fibrilla, polvo o bola, que contiene 3-40% en peso de iniciador de radicales peróxido basado en el peso de la partícula de aramida.
2. La partícula de aramida de la reivindicación 1, en la que la partícula contiene 6-30% en peso de iniciador de radicales peróxido.
3. La partícula de aramida de la reivindicación 1 o 2, en la que el iniciador de radicales peróxido se selecciona de dialquil-peroxicetal, peróxido de dialquilo, di(alquilperoxi)alquileno, di(alquilperoxi)aralquileno, y sus mezclas.
- 10 4. La partícula de aramida de la reivindicación 3, en la que el iniciador de radicales es por lo menos uno de 1,1-(t-butilperoxi)ciclohexano y 1,1-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano.
5. La partícula de aramida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la aramida se selecciona de poli(p-fenileno-tereftalamida), co-poli(p-fenileno/3,4'-oxidifenileno tereftalamida), y poli(m-fenileno isoftalamida).
6. Una composición de elastómero-partícula de aramida que comprende:
- 15 (a) 100 partes en peso de por lo menos un elastómero natural o sintético, particularmente caucho;
- (b1) de 0,1 a 25 partes en peso de azufre, una cantidad de un donante de azufre que proporciona el equivalente a de 0,1 a 25 partes en peso de azufre, o una mezcla de azufre y un donante de azufre para un equivalente total de 0,1 a 25 partes en peso de azufre; o
- (b2) de 0,1 a 20 partes en peso, preferentemente 1-15 partes en peso de un peróxido; y
- 20 (c) de 0,1 a 20 partes en peso, preferentemente 0,5-10 partes en peso de la partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
7. Un producto de acabado que comprende la composición de elastómero-partícula de la reivindicación 6 y un aditivo de acabado.
- 25 8. Un artículo de caucho mecánico que comprende la reivindicación 6 y/o el producto de acabado de la reivindicación 7.
9. El artículo de caucho mecánico de la reivindicación 8, que se selecciona de un neumático, una banda de rodadura, una lámina radial, una correa, y una manguera.
- 30 10. Un método para vulcanizar un elastómero, particularmente una composición de caucho vulcanizando elastómero natural o sintético, particularmente caucho en presencia de la partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 y un agente de vulcanización seleccionado de azufre, un donante de azufre, y un peróxido.
11. El método según la reivindicación 10 en el que la vulcanización se realiza en presencia de 10 a 100 partes en peso de una carga seleccionada de negro de carbono, carga silícea, y sus mezclas.