



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 485**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/16** (2006.01)  
**C08K 5/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07115610 .3**  
96 Fecha de presentación : **04.09.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2033989**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **Sistemas de curado más seguros para compuestos de cauchos acrílicos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.10.2011**

73 Titular/es: **RHEIN CHEMIE RHEINAU GmbH**  
**Düsseldorfer Strasse 23-27**  
**68219 Mannheim, DE**

72 Inventor/es: **Bergmann, Cristina;**  
**Grieshaber, Willi;**  
**Issel, Hans-Martin;**  
**Säwe, Martin y**  
**Kleinknecht, Harald**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 366 485 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

Sistemas de curado más seguros para compuestos de cauchos acrílicos

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una mezcla específica de aceleradores de vulcanización y a elastómeros de poliacrilato (ACM) y de acrilato de etileno (AEM) reticulado preparados por medio del uso de esta mezcla específica. Además, la presente invención está destinada a procedimientos para la producción de la mezcla específica de aceleradores de vulcanización y para los respectivos nuevos elastómeros de poliacrilato (ACM) y acrilato de etileno (AEM) reticulado. Finalmente, la presente invención se refiere al uso de una composición de elastómero más segura capaz de producir juntas, selladuras, tubos de goma, etc. que exhiben un tiempo de vulcanización notablemente más corto, buena capacidad de procesado y estabilidad frente a la quemadura superficial prematura.

10 Como resultado de recientes desarrollos tecnológicos, la demanda de elastómeros de alto rendimiento en aplicaciones de automoción e industriales ha aumentado considerablemente. Actualmente, el avanzado y complejo diseño de los componentes de automoción usados en aplicaciones críticas requiere el desarrollo de nuevos materiales capaces de soportar estas condiciones extremas. Por tanto, las demandas clave que deben satisfacerse por parte de estos materiales son resistencia al aceite y al calor a largo plazo.

15 Una propuesta hecha para conseguir una buena resistencia al aceite y una reducida deformación mecánica permanente comprende un caucho acrílico que presenta un éster de alquilo mono-inferior de ácido fumárico con un vulcanizador de diamina aromático y un coadyuvante de vulcanización de guanidina (documento JP-A H11-92614) que copolimeriza en el mismo. La propuesta no resuelve la quemadura superficial, que es probable que ocurra en la etapa de vulcanización.

20 En otra propuesta, se usó 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7, 1,5-diazabicyclo[4,3,0]noneno-5 o una sal de estos compuestos en un caucho acrílico y el uso de la vulcanización de la composición de caucho acrílico obtenida de este modo en un vulcanizador de poliamina (JP-A H11-80488). En esta propuesta ocurre el mismo problema de quemadura superficial.

25 Para mejorar la resistencia a la quemadura superficial, así como la resistencia al calor y la resistencia al aceite, se usaron un caucho acrílico que contenía un grupo carboxilo, un compuesto de monoamina principal y un agente de reticulación de poliamina (EP 1 378 539).

30 En la patente japonesa número 9-279958, para mejorar la resistencia a la quemadura superficial, la resistencia al calor y las características de deformación mecánica por compresión, se usaron un elastómero acrílico que contenía un grupo carboxilo, un compuesto de isocianato polifuncional como agente de vulcanizado y una guanidina, un compuesto de onio cuaternario, una amina terciaria o una fosfina terciaria como acelerador de vulcanización.

35 Para mejorar la estabilidad de la resistencia a la quemadura superficial y las características de deformación mecánica por compresión, se procesó una composición de elastómero acrílico en la patente japonesa número 9-316300, que comprende un éster de monoalquilo de ácido dicarboxílico insaturado-elastómero acrílico copolimerizado, un compuesto de diamina como agente de vulcanización, un compuesto de guanidina como acelerador de vulcanización y un compuesto de tipo benzotiazolilsulfenoamida como acelerador de vulcanización.

40 Para obtener unas buenas características de deformación mecánica por compresión, el documento JP A-50-45031 propone una composición de elastómero que se obtiene mezclando hexametildiamina o carbamato de hexametildiamina como agente de vulcanización y 4,4'-metilendianilina como acelerador de vulcanización con un bipolímero de monoéster de acrilato de ácido butenodiónico o un terpolímero de monoéster de ácido etilen-acrilato-butanodionico.

La misma mejora se obtiene en JP-A-11-140264 mezclando un elastómero acrílico con un agente de vulcanización de compuesto de diamina, un acelerador de vulcanización de compuesto de guanidina y un acelerador de vulcanización de compuesto de tipo benzolilsulfeno amida.

45 No obstante, el compuesto que presenta, como agente de reticulación, una diamina tal como hexametildiamina o carbamato de hexametildiamina y amidina como acelerador de vulcanización tiene buenas características de deformación mecánica por compresión pero el tiempo de quemadura superficial es reducido, la estabilidad de procesado no resulta apropiada y las características de vulcanización resultan pobres.

50 La presencia de guanidina en el procedimiento de vulcanización del polímero de AEM o ACM como acelerador planteó cuestiones relativas a los aspectos médicos y toxicológicos en el entorno de trabajo. Varios estudios llevados a cabo sobre el mecanismo de reacción de la vulcanización con aceleradores de guanidina han mostrado que, a temperaturas elevadas durante la vulcanización, es preciso tener en consideración productos de reacción tales como aminas aromáticas. Estos productos pueden generar problemas toxicológicos debido a su toxicidad y/o potencial cancerígeno.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, sigue existiendo demanda de composiciones de caucho acrílicas que proporcionen un buen equilibrio entre comportamiento de quemadura superficial, capacidad de procesado y características de vulcanización.

5 La presente invención resuelve los problemas anteriormente mencionados proponiendo una combinación específica de aceleradores de vulcanización para una composición de caucho acrílica.

De acuerdo con la presente invención, se propone una nueva combinación de aceleradores de vulcanización que comprende

(1) un primer acelerador de vulcanización que se escoge entre el grupo que consiste en amina, una de sus sales, una amidina, una de sus sales y una mezcla de las mismas,

10 (2) un segundo acelerador de vulcanización que se escoge entre el grupo formado por derivado de ditiofosfato ( $C_3-C_{32}$ ) o derivado de ditiofosfato de cinc ( $C_2-C_{32}$ ), derivado de tiuram, derivado de ditiocarbamato de cinc y una mezcla de los mismos.

Por tanto, el primer aspecto de la presente invención es una composición que comprende

15 (1) un primer acelerador de vulcanización que se escoge entre el grupo que consiste en amina, una de sus sales, una amidina, una de sus sales y una mezcla de las mismas,

(2) un segundo acelerador de vulcanización que se escoge entre el grupo formado por derivado de ditiofosfato ( $C_3-C_{32}$ ) o derivado de ditiofosfato de cinc ( $C_2-C_{32}$ ), derivado de tiuram, derivado de ditiocarbamato de cinc y una mezcla de los mismos.

20 Con esta composición de acelerador es posible preparar composiciones de caucho que presentan un tiempo de vulcanizado más reducido, propiedades de procesado buenas y estabilidad frente a la quemadura superficial prematura.

Como realización preferida de la presente invención, la mezcla de acelerador comprende 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 ó 1,5-diazabicyclo[4,3,0]noneno-5 como primer acelerador de vulcanización. A partir de estos, se prefiere 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7.

25 Ambos compuestos - 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 (DBU) y 1,5-diazabicyclo[4,3,0]noneno-5 (DBN) – se encuentran disponibles comercialmente. Por ejemplo, DBU se encuentra disponible comercialmente en BASF con el nombre comercial de Lupragen® N700.

30 Con respecto al segundo acelerador de vulcanización, se prefiere usar derivados de ditiofosfato-cinc ( $C_3-C_{32}$ ). Estos derivados de ditiofosfato de cinc ( $C_3-C_{32}$ ) se describen en particular en DE 22 22 781, cuya divulgación se incorpora por referencia en la presente invención.

Además, los derivados ditiofosfato-cinc ( $C_4-C_{18}$ ) son particularmente preferidos.

La composición anteriormente mencionada puede comprender además componentes como los que se mencionan a continuación:

### Carga

35 La composición de los aceleradores (1) y (2) anteriormente mencionada puede comprender además una carga.

Ejemplos de cargas apropiadas incluyen sílice, mineral inorgánico tal como hidróxido de aluminio, arcilla, talco, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, negro de carbón y similares.

La carga también se puede usar como mezcla de las cargas anteriormente mencionadas.

40 El estado físico en el que la carga está presente es irrelevante, ya se encuentre en forma de polvo, micro-perlas, gránulos o, de forma alternativa, de bolas.

No obstante, para preparar las composiciones de caucho con tiempos de vulcanización más reducidos, buena capacidad de procesado y estabilidad frente al quemadura superficial prematura, por ejemplo, se prefiere de forma particular el uso de al menos sílice.

45 Esta sílice usada puede ser cualquier sílice de refuerzo conocida por los expertos en la técnica, en particular cualquier sílice ahumada o precipitada.

En una realización preferida de la presente invención, la sílice usada presenta un área superficial BET de preferentemente 60 a 350 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de 85 a 300 m<sup>2</sup>/g, y del modo más preferido de 100 a 250 m<sup>2</sup>/g.

Las cargas que se usan disponibles comercialmente son Sipernat® 50, Perkasil® SM 660, Tixosil® 38 A, Ulfrasil®

VN2 y Aerosil® 200.

Una realización en particular, resulta posible usar una combinación de la sílice anteriormente mencionada y negro de carbón.

### Material ligado a polímero

5 Además, la composición de acuerdo con la presente invención comprende, en una realización preferida de la presente invención, al menos un sistema de caucho como material ligado al polímero. El uso de un material ligado al polímero en la composición de acuerdo con la presente invención da lugar a algunas ventajas: en primer lugar, el material resultante se convierte en libre de polvo y las composiciones de acuerdo con la invención resultan mucho más sencillas de manipular. En particular, se puede reducir la adhesión de la composición de la presente invención sobre partes de los dispositivos mecánicos, se mejoran las condiciones de seguridad en el trabajo y la dispersión de la composición de acuerdo con la presente invención se hace mucho más rápida.

Este material polímero se puede escoger entre el grupo que consiste en (1) caucho de acrilato, (2) copolímero de acrilato de etileno (caucho de acrilato de etileno), (3) terpolímero de etileno propileno dieno, (4) copolímero de etileno propileno, (5) acetato de etilenvinilo, (6) acrilato de etileno metilo y sus mezclas.

15 Los respectivos materiales ligados a polímero son conocidos por el experto en la técnica.

El material polimérico funciona como material aglutinante, en el cual se mezclan aceleradores de vulcanización y de manera opcional otros aditivos.

Polímeros EPM de referencia se describen, por ejemplo, en WO 96/15161 A1 incorporado por referencia en la presente invención.

20 Con respecto a los materiales poliméricos anteriormente mencionados, el componente de dieno del (3) terpolímero de etileno propileno dieno es preferentemente etilideno norborneno (ENB), vinil norborneno o dicitropentadieno (DCPD).

### Otros aditivos

25 La composición de acuerdo con la presente invención puede además comprender aditivos apropiados tales como dispersantes y plastificantes (por ejemplo, plastificantes de parafínicos) y mezclas maestras de color.

### Composición

30 Los componentes anteriormente mencionados se usan en la composición de acuerdo con la presente invención preferentemente en cantidades específicas de manera que el contenido del primer activo y del segundo acelerador sea lo más elevado posible. No obstante, es necesaria una mínima cantidad de carga con el fin de aglutinar las partes líquidas de la composición de acuerdo con la presente invención. Además, es necesaria una mínima cantidad de material ligado polimérico para que el producto resultante no sea duro y sea fácil de mezclar en las composiciones para vulcanizar.

Los componentes anteriormente mencionados se usan en la composición de acuerdo con la presente invención preferentemente en las cantidades siguientes:

35 El acelerador de vulcanización (1) puede estar presente en la composición de acuerdo con la presente invención en una cantidad de preferentemente el 5 al 85 % en peso, más preferentemente del 15 al 65 % en peso, y del modo más preferido del 25 al 45 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de la composición de acuerdo con la presente invención.

40 El acelerador de vulcanización (2) puede estar presente en la composición de acuerdo con la presente invención en una cantidad de preferentemente el 5 al 75 % en peso, más preferentemente del 7 al 55 % en peso y del modo más preferido del 10 al 35 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de composición de acuerdo con la presente invención.

45 La carga puede estar presente en la composición de acuerdo con la presente invención en una cantidad de preferentemente el 10 al 60 % en peso, más preferentemente del 12 al 50 % en peso y del modo más preferido del 15 al 40 % en peso, en cada caso con respecto a la composición de acuerdo con la presente invención.

50 El aglutinante polimérico puede estar presente en la composición de acuerdo con la presente invención en una cantidad de preferentemente el 5 al 40 % en peso, más preferentemente del 7 al 35 % en peso y del modo más preferido del 10 al 30 % en peso, en cada caso con respecto a la composición de acuerdo con la presente invención.

Los aditivos pueden estar presente en la composición de acuerdo con la presente invención en una cantidad

de preferentemente como máximo el 10 % en peso, más preferentemente de como máximo el 8 % en peso y del modo más preferido de como máximo el 6 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de composición de acuerdo con la presente invención.

5 Cae por su peso que las cantidades de los componentes anteriormente mencionados de la composición de acuerdo con la presente invención se complementan hasta el 100 %.

La composición de acuerdo con la presente invención se prepara mezclando los diferentes aceleradores y – de manera opcional – otros ingredientes mencionados anteriormente. De este modo, se escogen las cantidades de cada componente de manera que las composiciones resultantes preferentemente posean la constitución anteriormente mencionada.

10 De este modo, otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de la composición anteriormente mencionada, en la que los respectivos componentes se mezclan juntos.

La composición anteriormente mencionada se puede usar como concentrado curativo para composiciones de caucho acrílico de reticulación tal como elastómeros de acrilato de etileno (sistemas de caucho AEM) o elastómeros de poliacrilato (sistemas de caucho ACM).

15 De este modo, otra cuestión clave de la presente invención es el uso de las composiciones anteriormente mencionadas como concentrado curativo para reticular composiciones de caucho acrílico tal como elastómeros de acrilato de etileno o elastómeros de poliacrilato.

20 En una realización preferida, la composición de la presente invención se puede usar para curar un caucho acrílico de etileno (sistemas de caucho AEM) o un caucho acrílico (sistemas de caucho ACM), presentando ambos un sitio de curado carboxílico.

25 Los elastómeros de acrilato de etileno (AEM) y elastómeros de poliacrilato (ACM) que tienen pequeñas cantidades de éster de monoalquilo de ácido butenodioico-monómero de sitio presente, se usan ampliamente en la industrial de automoción debido a su excelente resistencia a aceites lubricantes y grasas, resistencia al calor y a la deformación mecánica por compresión, tenacidad mecánica y baja temperatura de fragilidad. Como tal, se adaptan bien a juntas y selladuras, varios tipos de tubos de goma para automoción, fundas para bujías de encendido y componentes similares de caucho para partes del motor. Normalmente, una mezcla de copolímero sin reticular (es decir, caucho de goma no vulcanizado) y agente de curado de diamina, junto con varios cargas y otros aditivos, se somete a una etapa de curado-prensa durante el tiempo, la temperatura y la presión suficientes para conseguir la unión química covalente y la reticulación. De manera comercial, el agente de curado puesto en práctica para la producción de elastómero de AEM es carbamato de hexametileno diamina (HM-DC).

30 Los sistemas de caucho respectivos se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1 378 539 A (sistemas de caucho ACM), EE.UU. 2.599.123 (sistemas de caucho AEM) y EP 1 499 670 A (AEM), todos ellos incorporados por referencia en la presente invención.

35 Además, los respectivos sistemas de caucho-ACM se encuentran disponibles comercialmente en Unimacte® con el nombre comercial de Noxtite® de Zeon® con el nombre comercial de Nipol® AR Polymer y los sistemas respectivos de caucho-AEM se encuentran disponibles a nivel comercial en DuPont con el nombre comercial de Vamac® Polymer.

40 En una realización, la composición anteriormente descrita de acuerdo con la presente invención se usa como concentrado activador de curado para reticular una composición de caucho acrílico (sistemas de caucho ACM) que comprende:

- (a) del 80 al 99,9 % en peso de unidades monoméricas de éster de ácido acrílico,
- (b) del 0,1 al 20 % en peso de unidades monoméricas insaturadas etilénicamente que contienen un grupo carboxilo, y
- 45 (c) del 0 al 30 % en peso de otras unidades monoméricas copolimerizables.

Preferentemente, las unidades (a) monoméricas de éster de ácido acrílico proceden de un monómero de acrilato de alquilo o de una combinación de un monómero de acrilato de alquilo con monómero de acrilato de alcoxilalquilo. La combinación de un monómero de acrilato de alquilo con un monómero de acrilato de alcoxilalquilo es especialmente preferida.

50 Preferentemente, el monómero de acrilato de alquilo incluye los que tienen un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y, como ejemplos específicos suyos, se pueden mencionar acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isopropilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de ciclohexilo. Acrilato de etilo y acrilato de n-butilo son especialmente preferidos.

Preferentemente, el monómero de acrilato de alcoialquilo incluye los que presentan un grupo alcoialquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y, como ejemplos específicos suyos, se pueden mencionar acrilato de metoximetilo, acrilato de etoximetilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-propoxietilo, acrilato de 3-metoxipropilo y acrilato de 4-metoxibutilo. Acrilato de 2-etoxietilo y acrilato de 2-metoxietilo son especialmente preferidos.

En el caso en el que se usan acrilato de alquilo y acrilato de alcoialquilo en combinación como monómero de éster de ácido acrílico (a), preferentemente la cantidad de unidades monoméricas de acrilato de alquilo se encuentra dentro del intervalo del 30 al 90 % en peso, más preferentemente del 40 al 89 % en peso y de manera especialmente preferida del 45 al 88 % en peso, basado en las unidades monoméricas de éster de ácido acrílico (a). Si la cantidad de unidades monoméricas de acrilato de alquilo es demasiado pequeña, es probable que la resistencia a la tracción y el estiramiento del vulcanizado sean pobres. Por el contrario, si la cantidad de unidades monoméricas de acrilato de alquilo es demasiado grande, la resistencia al aceite tiende a ser pobre.

La cantidad de unidades monoméricas de éster de ácido acrílico (a) se encuentra dentro del intervalo del 90 al 99,9 % en peso, preferentemente del 92,5 al 99,7 % en peso y más preferentemente del 95 al 99,5 % en peso, basado en el peso de caucho acrílico. Si la cantidad de unidades monoméricas (a) es demasiado pequeña, es probable que la resistencia y el estiramiento del vulcanizado sean pobres. Por el contrario, si la cantidad de unidades monoméricas (a) es demasiado grande, la composición de caucho se vuelve difícil de vulcanizar.

Como ejemplos específicos de monómero insaturado etilénicamente que contiene grupo carboxilo (b), se pueden mencionar monómeros de ácido carboxílico tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido citracónico; y monómeros de éster de monoalquilo de ácido butanodioico tales como maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de mono-n-butilo, fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo y fumarato de mono-n-butilo. El grupo carboxílico puede ser un grupo de anhídrido de ácido carboxílico, y de este modo, se pueden usar monómeros de anhídrido de ácido carboxílico tales como anhídrido maleico y anhídrido citacónico como monómero (b). De estos monómeros (b), se prefieren monómeros de éster de monoalquilo de ácido butanodioico. Maleato de monoetilo, maleato de mono-n-butilo, fumarato de monoetilo y fumarato de mono-n-butilo son especialmente preferidos.

La cantidad de unidades monoméricas insaturadas etilénicamente que contienen grupo carboxilo (b) se encuentra dentro del intervalo del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,3 al 7,5 % en peso y más preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, basado en el peso del caucho acrílico. Si la cantidad de unidades monoméricas (b) es demasiado pequeña, la composición de caucho se hace difícil de vulcanizar. Por el contrario, si la cantidad de unidades monoméricas (b) es demasiado grande, la elasticidad del caucho del vulcanizado es pobre.

El caucho acrílico puede comprender unidades (c) de otros monómeros copolimerizables además de las unidades monoméricas anteriormente mencionadas (a) y unidades monoméricas (b). El monómero opcional incluye, por ejemplo, monómeros de dieno conjugado, monómeros de dieno no conjugado, monómeros de vinilo aromáticos, monómeros de nitrilo insaturado  $\alpha$ -,  $\beta$ -etilénicamente, monómeros acrílicos o metacrílicos que contienen un grupo amida, monómeros dimetacrílicos o diacrílicos polifuncionales y monómeros de vinilo alifáticos.

Como ejemplos específicos del monómero opcional se pueden mencionar monómeros de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno, cloropreno y piperileno; monómeros de dieno no conjugado tales como 1,2-butadieno, 1,4-pentadieno, dicitropentadieno, norborneno, etilidennorborneno, hexadieno y norbornadieno; monómeros de vinilo aromáticos tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno y divinilbenceno; monómeros de nitrilo  $\alpha$ -,  $\beta$ -etilénicamente insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; monómeros metacrílicos o acrílicos que contienen un grupo amida tales como acrilamida y metacrilamida; monómeros dimetacrílicos o diacrílicos polifuncionales tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de propilenglicol; y monómeros de vinilo alifáticos tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, éter de etilo y vinilo y éter de butilo y vinilo.

La cantidad de unidades de monómero (c) se encuentra dentro del intervalo del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 0 al 9,9 % en peso, más preferentemente del 0 al 7,2 % en peso y especialmente preferido del 0 al 4,5 % en peso, basado en el peso de caucho acrílico. Si la cantidad de unidades de monómero (c) es demasiado grande, el vulcanizado es pobre en cuanto a resistencia al aceite y otras propiedades requeridas para el caucho acrílico.

Dichas composiciones de caucho acrílico (sistemas de caucho ACM) y procedimientos para su preparación se divulgan, por ejemplo, en el documento EP 1 378 539 A, que se incorpora por referencia en la presente invención.

En otra realización, se usa la composición anteriormente descrita de acuerdo con la presente invención como concentrado activador de curado para reticular un sistema de caucho AEM.

Los acrilatos de alquilo útiles en su preparación normalmente se escogen entre acrilato de metilo y acrilato de etilo, cuando el etileno es el comonómero (es decir, un elastómero AEM). En dichos casos, se prefiere el acrilato de metilo y comprende de aproximadamente del 40 al 75 % en peso del terpolímero, preferentemente del 50 al 70 % en peso. Un éster de monoalquilo de ácido 1,4-buteno-dioico funciona como monómero de sitio de curado y comprende de aproximadamente del 0,5 al 10,0 % en peso del terpolímero. En el elastómero AEM, se puede escoger la proporción de comonómeros para influenciar las propiedades finales. De este modo, las propiedades buenas a baja temperatura proceden del monómero de etileno no polar, mientras que el monómero de acrilato de metilo polar proporciona la resistencia al aceite y fluidos. De manera similar, la cantidad relativa de monómero de sitio de curado influencia el grado de reticulación y las propiedades resultantes de reología y mecánica. De manera similar, en el caso de un sistema polimérico de poli(acrilato de alquilo) (es decir, elastómero ACM), normalmente los acrilatos de alquilo empleados son acrilato de metilo o de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-metoxietilo junto con monómero de sitio de curado de éster de ácido 1-4-buteno dioico. De nuevo, se pueden escoger las cantidades relativas de cada uno para influenciar las propiedades del elastómero resultante, tal como de forma general se conocen en la técnica.

Dichas composiciones de caucho acrílico (sistemas de caucho AEM) y procedimientos para su preparación se divulgan, por ejemplo, en el documento EP 1 499 670 A, que se incorpora por referencia en la presente invención.

Un ejemplo específico de sistemas de caucho AEM es Vamac® G como se describe en el párrafo [0038] del documento EP 1 499 670 B1.

Todas las composiciones de caucho acrílico anteriormente mencionadas pueden comprender además una diamina como agente de vulcanización. De este modo, se prefiere que la diamina usada sea de manera especial carbamato de hexametildiamina. Normalmente, se usa esta diamina en el sistema de caucho respectivo en una cantidad de 0,1-8 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso, de un elastómero acrílico que contiene un grupo carboxílico.

Además, la presente invención está destinada a los cauchos acrílicos anteriormente mencionados que se obtienen usando la composición anteriormente descrita como concentrado de curado.

Además, otro cuestión de la presente invención es un vulcanizado de una composición de elastómero de AEM o ACM (un compuesto a base de un elastómero de acrilato de etileno o en acrilato) que se prepara reticulando un elastómero de acrilato de etileno o un elastómero de poli(acrilato) usando la composición de aceleradores de vulcanización descrita anteriormente.

Preferentemente, la cantidad de acelerador (1) en el respectivo caucho acrílico es de 0,1 a 10 partes en peso, más preferentemente de 0,5 a 8 partes en peso y del modo más preferido de 1 a 5 partes en peso, en cada caso sobre la base de 100 partes en peso del caucho acrílico.

La cantidad del segundo acelerador (2) en el respectivo caucho acrílico es preferentemente de 1 a 10 partes en peso, más preferentemente de 0,3 a 6 partes en peso, del modo más preferido de 0,5 a 4 partes en peso, en cada caso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero acrílico.

En otra realización, esta composición de un elastómero acrílico a usar en la reacción de vulcanización junto con la composición de acuerdo con la presente invención puede comprender una diamina. Preferentemente, al diamina es carbamato de hexametildiamina que se usa como agente de vulcanización en la composición de copolímero acrílico.

Preferentemente, la cantidad de diamina en la respectiva composición de copolímero acrílica es de 0,1 a 8 partes en peso, más preferentemente de 0,5 a 6 partes en peso, del modo más preferido de 1 a 4 partes en peso, en cada caso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero acrílico.

En otra realización, esta composición de un caucho acrílico puede comprender una carga. De este modo, la carga puede escogerse entre el grupo que consiste en sílice, negro de carbón o materiales inorgánicos tales como hidróxido de aluminio, arcilla, talco, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y similares. Preferentemente, la carga es sílice o negro de carbón. Con respecto a las realizaciones específicas de esta carga, se remite a la descripción anterior.

Preferentemente, la cantidad de carga en la respectiva composición de copolímero acrílico es de 0 a 100 partes en peso, más preferentemente de 5 a 80 partes en peso, del modo más preferido de 15 a 60 partes en peso, en cada caso sobre la base de 100 partes en peso del caucho acrílico.

En otra realización, esta composición de caucho acrílico puede comprender un material ligado polimérico. El material ligado polimérico ya se ha descrito anteriormente, al cual se remite.

Preferentemente, la cantidad de material ligado polimérico en la respectiva composición de copolímero acrílico es de 0 a 30 partes en peso, más preferentemente de 0,5 a 20 partes en peso y del modo más preferido de 1 a 10 partes en peso, en cada caso sobre la base de 100 partes en peso del caucho acrílico.

Con respecto a realizaciones específicas del material ligado polimérico, se remite a la descripción anterior.

- 5 En otra realización, esta composición de caucho acrílico puede comprender otros aditivos. Estos aditivos con preferentemente plastificantes. Otros aditivos resultan conocidos para los expertos en la técnica.

Preferentemente, la cantidad de plastificante en la respectiva composición de caucho acrílico es de 0 a 100 partes en peso, más preferentemente de 2 a 60 partes en peso, del modo más preferido de 5 a 20 partes en peso, en cada caso sobre la base de 100 partes en peso de copolímero acrílico.

- 10 La composición de caucho acrílico se puede preparar por medio de un procedimiento de mezcla apropiado tal como por ejemplo mezcla de rodillos abiertos, mezcla Banbury y mezcla de tornillo. El orden en el que se mezclan los ingredientes no se encuentra particularmente limitado pero, se puede adoptar un procedimiento de mezcla en el que se mezclen ingredientes incapaces de ser fácilmente descompuestos con calor, y posteriormente, se añaden ingredientes capaces de reaccionar fácilmente o de descomponerse con calor, tal como un agente de vulcanización y un acelerador de vulcanización, en un espacio de tiempo tan reducido como sea posible.

- 15 El procedimiento de conformado de la composición de caucho no se encuentra particularmente limitado, y se puede emplear cualquier procedimiento que incluya, por ejemplo, moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por transferencia y conformación por extrusión. El procedimiento de de vulcanización se puede escoger de manera apropiada dependiendo de la forma del vulcanizado. La vulcanización se puede llevar a cabo bien de forma simultánea con la conformación o después de la conformación.

- 20 La vulcanización de la composición de caucho acrílico se puede llevar a cabo con calor. Preferentemente, la temperatura de calentamiento se encuentra dentro del intervalo de 130 a 220 °C, más preferentemente de 140 a 200 °C. Preferentemente, el tiempo de vulcanización se encuentra dentro del intervalo de 30 segundos a 2 horas. De manera adicional, se podría aplicar un pos-curado, variando de unos pocos minutos a varias horas con temperaturas entre 130 °C y 220 °C. Se puede escoger el procedimiento de calentamiento entre los que se emplean de forma convencional para la vulcanización de cauchos, tales como calentamiento con presión, calentamiento con vapor, calentamiento en horno y calentamiento con aire-caliente. Después de que se ha llevado a cabo la vulcanización, el vulcanizado obtenido se puede vulcanizar de nuevo mediante calentamiento durante un período de tiempo más largo para completar la vulcanización de la parte interior del vulcanizado. El tiempo de vulcanización de dicha pos-vulcanización puede variar dependiendo del procedimiento de calentamiento, la temperatura de vulcanización y la forma del vulcanizado, pero el tiempo de vulcanización se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 1 a 10 horas. El procedimiento de calentamiento y la temperatura de calentamiento se pueden escoger de forma apropiada.

- 25 Se pueden usar estos sistemas de caucho para conseguir productos de caucho termoestables, especialmente juntas, selladuras, tubos de goma, membranas y juntas tóricas.

La presente invención se describe con detalle en los siguientes ejemplos

### Ejemplo 1

- 40 El ejemplo 1 muestra una evaluación comparativa de una serie de seis compuestos, preparados con sistemas de vulcanización diferentes (el carbamato de hexametileno diamina es el agente de vulcanización usados para todos los compuestos, mientras que se emplean diferentes aceleradores de vulcanización, por ejemplo una amidina o la composición anteriormente descrita como concentrado curativo). En cada compuesto respectivo se usó un polímero AEM comercial. El AEM es un copolímero de acrilato de etileno/metilo que engloba 41 % en peso de etileno y 55 % en peso de acrilato de metilo y que tiene 4 % en peso de termonómero de hidrogeno maleato de metilo presente en el monómero con sitio de curado.

- 45 El primer compuesto empleó 1,5 partes en peso de HMDC por cada 100 partes en peso de terpolímero AEM. El compuesto 2 es el control y contenía 4 partes en peso de DOTG. El compuesto 3 contenía 1,3 partes en peso de 1,8-diazobicyclo[5,4,0]undeceno-7 (DBU) mientras que los compuestos 4 a 6 emplearon 3, 3,7 y 4 partes respectivamente en peso de la composición anteriormente mencionada como concentrado curativo (en lo sucesivo referido como "XLA"). Cada compuesto contiene de manera adicional 30 partes en peso de negro de carbón junto con coadyuvantes de procesado, anti-oxidantes como se muestra en la Tabla 1.

- 50 Se mezclaron los compuestos respectivos en un dispositivo de mezcla interna (W&P GK 5E) con un factor de llenado de 70 %, usando un procedimiento invertido. La temperatura de vaciado registrada fue de 100 °C. Con el fin de obtener una mezcla homogénea, se continuó el procedimiento de mezcla sobre el molino (Rubicon MT 6"x13") a 40 °C durante 6 min. Las mezclas se sometieron a curado con prensa en losas de 13,5 cm x 13,5 cm a 180 °C y posteriormente se sometieron a pos-curado a 175 °C durante cuatro horas a presión ambiental.



A partir de los resultados de reología de los compuestos investigados, se adquirió información valiosa. Se puede observar la tendencia a la quemadura superficial y la mayor viscosidad para el compuesto englobado como DBU. Usando el producto XLA, se obtuvo buena estabilidad frente a la quemadura superficial prematura y viscosidad de mooney, en comparación con DBU y valores comparables cuando la comparación se lleva a cabo con el control.

- 5 Se apreció al buena capacidad de procesado del producto XLA así como también de DOTG investigando las propiedades de flujo. Por otra parte, el compuesto que presentaba DBU evidenció pobre capacidad de procesado.

Se observaron claramente pobres características de vulcanización así como características de capacidad de procesado para el compuesto 1 cuando no se usó acelerador de vulcanización.

Tabla 1. Propiedades de los compuestos preparados con diferentes sistemas de vulcanización

| Compuesto                                       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AEM   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| Negro de carbón, N-550                          | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |
| Vanfre VAM                                      | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Ácido esteárico                                 | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   |
| Armeen 18D                                      | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   |
| Naugard 445                                     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| Diak 1  | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   |
| DOTG  |       | 4     |       |       |       |       |
| DBU   |       |       | 1,3   |       |       |       |
| XLA   |       |       |       | 3     | 3,7   | 4     |
| Total phr                                       | 136,5 | 140,5 | 137,8 | 139,5 | 140,2 | 140,5 |
| <b>Reología de los compuestos</b>               |       |       |       |       |       |       |
| <b>Viscosidad de Mooney</b>                     |       |       |       |       |       |       |
| ML (1 + 4) @ 100 °C [MU]                        | 35    | 32    | 34    | 32    | 31    | 31    |
| <b>Quemadura superficial de Mooney @ 120 °C</b> |       |       |       |       |       |       |
| T5 [min]  | 9,0   | 9,0   | 5,9   | 8,8   | 8,6   | 8,6   |
| <b>MDR 180 °C, 15 min</b>                       |       |       |       |       |       |       |
| ML, [dNm]                                       | 0,2   | 0,2   | 0,3   | 0,2   | 0,2   | 0,2   |
| MH, [dNm]                                       | 5,0   | 9,4   | 11,1  | 10,4  | 10,3  | 10,3  |
| t10, [min]                                      | 0,8   | 0,8   | 0,6   | 0,8   | 0,8   | 0,8   |
| t50, [min]                                      | 2,9   | 2,2   | 1,5   | 2,3   | 2,1   | 2,1   |
| t90, [min]                                      | 11,2  | 6,3   | 4,5   | 6,6   | 6,1   | 5,8   |
| Velocidad de pico [dNm/min]                     | 1,3   | 3,1   | 5,3   | 3,4   | 3,5   | 3,7   |
| <b>Reovulcáméto @ 180 °C</b>                    |       |       |       |       |       |       |
| Flujo máximo [cm <sup>3</sup> /s]               | 0,08  | 0,11  | 0,09  | 0,10  | 0,11  | 0,11  |

10

**Ejemplo 2**

De manera análoga a la del Ejemplo 1, se prepararon una serie de siete compuestos adicionales y se sometieron a ensayo. El compuesto 1 es el control y se emplearon 4 partes en peso de DOTG. Los compuestos 2 a 4 contenían 0,3, 1,3 y 2,5 partes respectivamente en peso de 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 (DBU), mientras que los compuestos 5 a 7 emplearon 1,1, 1,5 y 3,0 partes respectivamente en peso de dicitohexamina. Los compuestos 3, 4 y 5, 7 usaron la misma cantidad molar de curativo.

15

Como se muestra en los datos (Tabla 2), los compuestos que comprenden dicitohexamina mostraron buena estabilidad frente a la quemadura superficial prematura y propiedades de flujo, en comparación con los compuestos que contienen DOTG y DBU.

20

Tabla 2. Propiedades de los compuestos preparados con diferentes sistemas de vulcanización

| Compuesto              | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| AEM                    | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Negro de carbón, N-550 | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  |
| Vanfre VAM             | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Ácido esteárico        | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |

(continuación)

|  |       |       |       |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Armeen 18D                               | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   |
| Naugard 445                              | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| Diak 1                                   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   |
| DOTG                                     | 4     |       |       |       |       |       |       |
| DBU                                      |       | 0,3   | 1,3   | 2,5   |       |       |       |
| Diciclohexilamina                        |       |       |       |       | 1,1   | 1,5   | 3,0   |
| Total phr                                | 170,5 | 166,8 | 167,8 | 169,0 | 167,6 | 168,0 | 169,5 |
| Reología de los compuestos               |       |       |       |       |       |       |       |
| Viscosidad de Mooney                     |       |       |       |       |       |       |       |
| ML (1 + 4) @ 100 °C [MU]                 | 67    | 78    | 75    | 74    | 76    | 70    | 64    |
| Quemadura superficial de Mooney @ 120 °C |       |       |       |       |       |       |       |
| T5 [min]                                 | 6,0   | 6,0   | 4,5   | 3,4   | 6,5   | 7,0   | 7,5   |
| MDR 180 °C, 15 min                       |       |       |       |       |       |       |       |
| ML, [dNm]                                | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,9   | 0,8   | 0,7   | 0,6   |
| MH, [dNm]                                | 16,0  | 16,9  | 18,0  | 18,5  | 15,2  | 15,5  | 15,1  |
| t10, [min]                               | 0,7   | 0,7   | 0,6   | 0,4   | 0,9   | 0,9   | 0,9   |
| t50, [min]                               | 1,9   | 2,3   | 1,5   | 1,0   | 3,3   | 3,0   | 3,0   |
| t90, [min]                               | 6,7   | 8,2   | 4,9   | 2,9   | 12,1  | 11,2  | 10,5  |
| Velocidad de pico [dNm/min]              | 5,5   | 4,7   | 9,1   | 13,3  | 3,0   | 3,3   | 3,1   |
| Reovulcáméto @ 180 °C                    |       |       |       |       |       |       |       |
| Flujo máximo [cm <sup>3</sup> /s]        | 0,04  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,03  | 0,04  |

5

10

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende
  - (1) un primer acelerador de vulcanización que se escoge entre el grupo que consiste en amina, una de sus sales, una amidina, una de sus sales y una mezcla de las mismas,
  - (2) un segundo acelerador de vulcanización que se escoge entre el grupo que consiste en un derivado de ditiofosfato ( $C_3-C_{32}$ ) o derivado de ditiofosfato de cinc ( $C_3-C_{32}$ ), un derivado de tiuram, un derivado de ditiocarbamato de cinc y una mezcla de los mismos.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el primer acelerador de vulcanización (1) es 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 ó 1,5-diazabicyclo[4,3,0]noneno-5.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la composición comprende además una carga que se escoge entre el grupo que consiste en sílice, negro de carbón, arcilla, talco, hidróxido de aluminio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio.
4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición además comprende un polímero como material aglutinante que se escoge entre el grupo que consiste en caucho de acrilato, caucho de acrilato de etileno, terpolímero de dieno etileno y propileno, copolímero de etileno propileno, acetato de etilenvinilo, acrilato de etilmetilo y una mezcla de los mismos.
5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición además comprende aditivos que se escogen entre el grupo que consiste en dispersantes y plastificantes.
6. Un procedimiento para la preparación de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los respectivos componentes se mezclan juntos.
7. Un uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como concentrado activador de curado para reticular elastómeros de acrilato de etileno o elastómeros de acrilato.
8. Un elastómero de acrilato de etileno o compuesto a base de elastómero de acrilato que se prepara reticulando un elastómero de acrilato de etileno o un elastómero de poliacrilato usando la composición de aceleradores de vulcanización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
9. El elastómero de acrilato de etileno o elastómero de acrilato de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el elastómero además comprende una diamina.
10. El uso del elastómero de acrilato de etileno o elastómero de acrilato de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, para conseguir productos de caucho termoestables, especialmente juntas, selladuras, tubos de goma, membranas o juntas tóricas.