

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 231**

51 Int. Cl.:
C08L 23/32 (2006.01)
C08L 23/36 (2006.01)
C08F 236/08 (2006.01)
C08F 210/12 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06775118 .0**
96 Fecha de presentación: **16.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1922362**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2008**

54 Título: **Compuesto de caucho, curable con peróxido, que contiene ionómeros de halobutilo con alto contenido de multiolefina**

30 Prioridad:
26.08.2005 US 711573 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2012

73 Titular/es:
LANXESS INC.
1265 VIDAL STREET SOUTH
SARNIA, ONTARIO N7T 7M2, CA

72 Inventor/es:
RESENDES, Rui y
HICKEY, Janice Nicole

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 377 231 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

Compuesto de caucho, curable con peróxido, que contiene ionómeros de halobutilo con alto contenido de multiolefina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un compuesto de caucho, curable con peróxido, que contiene un agente de curado con peróxido e ionómero de butilo preparado haciendo reaccionar un polímero de butilo halogenado, que tiene un alto porcentaje molar de multiolefina, con al menos un nucleófilo basado en nitrógeno y/o fósforo.

Antecedentes de la invención

10 Se entiende que el caucho butílico es un copolímero de una isoolefina y uno o más multiolefinas, preferentemente conjugadas, como comonómeros. El butilo comercial comprende una parte principal de isoolefina y una cantidad menor, no superior al 2,5% mol, de una multiolefina conjugada. El caucho butílico o polímero de butilo es preparado, generalmente, en un procedimiento de suspensión acuosa usando cloruro de metilo, como un vehículo, y un catalizador Friedel-Crafts, como parte del iniciador de polimerización. El cloruro de metilo ofrece la ventaja de que $AlCl_3$, un catalizador de Friedel-Crafts relativamente barato, es soluble en el mismo, al igual que los comonómeros de isobutileno e isopreno. Además, el polímero de caucho butílico es insoluble en el cloruro de metilo y precipita de la solución como partículas finas. La polimerización es realizada, generalmente, a temperaturas de aproximadamente -90°C a -100°C. Véase la patente US No. 2.356.128 y Enciclopedia Ullmanns de Química Industrial, volumen A 23, 1993, páginas 288-295. Las bajas temperaturas de polimerización se requieren para alcanzar pesos moleculares que sean suficientemente altos para las aplicaciones de caucho.

20 Los compuestos de caucho butílico, curables con peróxido, ofrecen diversas ventajas sobre los sistemas convencionales, de curado con azufre. Típicamente, estos compuestos presentan tasas de curación extremadamente rápidas y los artículos curados resultantes tienden a poseer una excelente resistencia al calor. Además, las formulaciones curables con peróxido se consideran "limpias" en el sentido de que no contienen ninguna impureza inorgánica extraíble (por ejemplo, azufre). Por lo tanto, los artículos de goma limpios, pueden ser usados, por ejemplo, en tapas de condensador, dispositivos biomédicos, dispositivos farmacéuticos (tapones en viales que contienen 25 medicinas, émbolos en jeringas) y, posiblemente, en sellos para células de combustible.

Está bien aceptado que el caucho butílico y poliisobutileno se descomponen bajo la acción de peróxidos orgánicos. Además, las patentes US No. 3.862.265 y 4.749.505 divulgan que los copolímeros de una isomonoolefina C_4 a C_7 , con hasta el 10% en peso de isopreno o hasta el 20% en peso de para-alquilestireno, sufren una disminución de peso molecular cuando son sometidos a un mezclado de alto cizallamiento. Este efecto es mejorado en presencia de 30 iniciadores de radicales libres.

Un enfoque para la obtención de una formulación basada en butilo, curable con peróxido, se basa en el uso de caucho butílico convencional en conjunción con un compuesto aromático de vinilo, tal como divinilbenceno (DVB), y un peróxido orgánico (véase JP-A-107738/1994). En lugar de DVB, puede usarse también un monómero polifuncional, que contiene un grupo captador de electrones, (dimetacrilato de etileno, triacrilato de trimetilopropano, N,N'-m-fenileno dimaleimida) (véase JP-A-172547/1994). 35

Un terpolímero, disponible comercialmente, basado en isobutileno (IB), isopreno (IP) y DVB, XL-10000, puede ser curado solo con peróxidos. Sin embargo, este material posee algunas desventajas importantes. Por ejemplo, la presencia de niveles considerables de DVB libre puede presentar problemas de seguridad. Además, debido a que el DVB es incorporado durante el procedimiento de polimerización, se produce una cantidad considerable de reticulación durante la fabricación. La alta viscosidad Mooney resultante (60-75 MU, ML1+8@125°C) y la presencia de partículas de gel convierten este material en extremadamente difícil de procesar. Por estas razones, sería deseable disponer de un polímero basado en isobutileno que puede ser curado con peróxido, completamente soluble (es decir, libre de gel) y no contiene divinilbenceno, o contiene pequeñas cantidades de divinilbenceno en su composición. 40

White et al. (patente US No. 5,578.682) reivindicó un procedimiento para obtener un polímero con una distribución bimodal de pesos moleculares, derivado de un polímero que originalmente poseía una distribución monomodal de pesos moleculares. El polímero, por ejemplo, poliisobutileno un caucho butílico o un copolímero de isobutileno y para- 45 metilestireno, fue mezclado con un agente reticulante poliinsaturado (y, opcionalmente, un iniciador de radicales libres) y fue sometido a condiciones de mezclado de alto cizallamiento en presencia de peróxido orgánico. Esta bimodalización fue una consecuencia del acoplamiento de las cadenas poliméricas degradadas de radicales libres en la insaturación presente en el co-agente reticulante. Es importante señalar que esta patente no hizo mención acerca de 50 ningún compuesto de relleno de dichos polímeros modificados o el estado de curado de dichos compuestos.

Sudo et. al. (patente US No. 5.994.465) reivindicó un procedimiento para la curación de butilo regular, con un contenido de isopreno del 0,5 al 2,5% mol, mediante un tratamiento con un peróxido y especies de bismaleimida. La solicitud CA-2.418.884, en tramitación junto con la presente, describe un procedimiento continuo para la producción de polímeros

que tienen una viscosidad Mooney de al menos 25 unidades Mooney y un contenido de gel inferior al 15% en peso, que comprende unidades de repetición derivadas de al menos un monómero de isoolefina, más del 4,1% de las unidades de repetición derivadas de al menos un monómero de multiolefina, y, opcionalmente, monómeros adicionales copolimerizables en presencia de $AlCl_3$ y una fuente de protones y/o un cationógeno, capaz de iniciar el procedimiento de polimerización y al menos un agente reticulante de multiolefina, en el que el procedimiento se realiza en ausencia de compuestos de metales de transición. Específicamente, el documento CA 2.418.884 describe la preparación continua de caucho butílico con niveles de isopreno en el intervalo del 3 al 8% mol.

Resumen de la invención

Sorprendentemente, ahora, con altos niveles de isopreno disponibles, es posible generar análogos de caucho butílico halogenado que contienen funcionalidades de haluro alílico en el intervalo del 3 al 8% mol. Utilizando las funcionalidades de haluro alílico presentes, es posible preparar especies ionoméricas basadas en butilo y, finalmente, optimizar los niveles de multiolefina residual, facilitando, de esta manera, el curado con peróxido de formulaciones basadas en este material.

La presente invención se refiere a un compuesto de caucho, curable con peróxido, que contiene ionómeros de butilo, preparado haciendo reaccionar un polímero de butilo halogenado, que tiene un alto porcentaje molar de multiolefina, con al menos un nucleófilo basado en fósforo y/o nitrógeno.

Descripción detallada de la invención

Preparación de polímeros de butilo con alto porcentaje mol de multiolefina

El polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, útil en la preparación del ionómero de butilo para el compuesto curable con peróxido según la presente invención, es derivado a partir de al menos un monómero de isoolefina, al menos un monómero de multiolefina y, opcionalmente, monómeros copolimerizables adicionales.

La presente invención no se limita a una isoolefina especial. Sin embargo, las isoolefinas en el intervalo de 4 a 16 átomos de carbono, preferentemente 4-7 átomos de carbono, tales como isobuteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 4-metil-1-penteno y sus mezclas, son preferentes. El isobuteno es más preferente.

La presente invención no se limita a una multiolefina especial. Puede usarse cualquier multiolefina copolimerizable con la isoolefina conocida por los expertos en la materia. Sin embargo, se usan las multiolefinas en el intervalo de 4 a 14 átomos de carbono, tales como isopreno, butadieno, 2-metilbutadieno, 2,4-dimetilbutadieno, piperilino, 3-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 2-neopentilbutadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2-metil-1,4-pentadieno, 2-metil-1,6-heptadieno, ciclopenta-dieno, metilciclopentadieno, ciclohexadieno, 1-vinil-ciclohexadieno y sus mezclas, preferentemente dienos conjugados. El isopreno es el que se usa más preferentemente.

En la presente invención, puede usarse también β -pineno como un co-monómero para la isoolefina.

Como monómeros opcionales, puede usarse cualquier monómero copolimerizable con las isoolefinas y/o dienos conocidos por las personas con conocimientos en la materia. Preferentemente, se usan α -metil-estireno, p-metil-estireno, cloroestireno, ciclopentadieno y metilciclopentadieno. Pueden usarse también indeno y otros derivados de estireno en la presente invención.

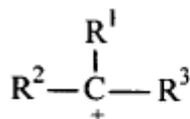
Preferentemente, la mezcla de monómeros para preparar el polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, presenta un contenido en el intervalo del 80% al 95% en peso de al menos un monómero de isoolefina y en el intervalo del 4,0% al 20% en peso de al menos un monómero de multiolefina y/o β -pineno y en el intervalo del 0,01% al 1% en peso de al menos un agente reticulante de multiolefina. Más preferentemente, la mezcla de monómeros contiene en el intervalo del 83% al 94% en peso de al menos un monómero de isoolefina y en el intervalo del 5,0% al 17% en peso de un monómero de multiolefina o β -pineno y en el intervalo del 0,01% al 1% en peso de al menos un agente reticulante de multiolefina. Más preferentemente, la mezcla de monómeros contiene en el intervalo del 85% al 93% en peso de al menos un monómero de isoolefina y en el intervalo del 6,0% al 15% en peso de al menos un monómero de multiolefina, incluyendo β - pineno y en el intervalo del 0,01% al 1% en peso de al menos un agente reticulante de multiolefina.

El peso molecular promedio en peso del polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina (Mw), es preferente mayor de 240 kg/mol, más preferentemente, mayor de 300 kg/mol, aún más preferentemente, mayor de 500 kg/mol, más preferentemente, mayor de 600 kg/mol.

El contenido de gel del polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, es preferentemente menor del 10% en peso, más preferentemente, menor del 5% en peso, aún más preferentemente, menor del 3% en peso, más preferentemente, menor del 1% en peso. En conexión con la presente invención, se entiende que el término "gel" hace referencia a una fracción del polímero insoluble durante 60 minutos en ciclohexano, hirviendo a reflujo.

La polimerización del polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, se realiza en presencia de AlCl_3 y una fuente de protones y/o un cationógeno capaz de iniciar el procedimiento de polimerización. Una fuente de protones adecuada en la presente invención incluye cualquier compuesto que producirá un protón cuando se añada a AlCl_3 o una composición que contenga AlCl_3 . Los protones pueden ser generados a partir de la reacción de AlCl_3 con fuentes de protones, tales como agua, alcohol o fenol, para producir el protón y el correspondiente sub-producto. Dicha reacción puede ser preferente en caso de que la reacción de la fuente de protones sea más rápida con el aditivo protonado en comparación con su reacción con los monómeros. Otros reactivos generadores de protones incluyen tioles, ácidos carboxílicos, etc. Según la presente invención, cuando se desea un polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, de bajo peso molecular, es preferente un alcohol alifático o aromático. La fuente de protones más preferente es agua. La relación preferente de AlCl_3 a agua es entre 5:1 y 100:1 en peso. Puede ser ventajoso introducir además sistemas catalíticos derivables de AlCl_3 , cloruro de dietilaluminio, cloruro de etilaluminio, tetracloruro de titanio, tetracloruro de estaño, trifluoruro de boro, tricloruro de boro o metilalumoxano.

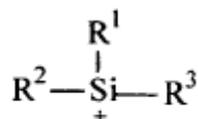
Además o en lugar de una fuente de protones, puede usarse un cationógeno capaz de iniciar el procedimiento de polimerización. Un cationógeno adecuado incluye cualquier compuesto que genere un carbo-catión bajo las condiciones presentes. Un grupo preferente de cationógenos incluye compuestos carbocatiónicos que tienen la fórmula:



Ab-

en la que R^1 , R^2 y R^3 son, independientemente, hidrógeno, o un grupo aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico, con la condición de que sólo uno de entre R^1 , R^2 y R^3 puede ser hidrógeno. Preferentemente, R^1 , R^2 y R^3 son, independientemente, un grupo C^1 a C^{20} , alifático o aromático, o un grupo alifático. Los ejemplos no limitativos de grupos aromáticos adecuados pueden ser seleccionados de entre fenilo, toliilo, xililo y bifenilo. Los ejemplos no limitativos de grupos alifáticos adecuados incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 3-metilpentilo y 3,5,5-trimetilhexilo.

Otro grupo preferente de cationógenos incluye compuestos catiónicos de silicio sustituidos, que tienen la fórmula:



Ab-

en la que R^1 , R^2 y R^3 son, independientemente, hidrógeno, o un grupo alifático o aromático, lineal, ramificado o cíclico, con la condición de que sólo uno de entre R^1 , R^2 y R^3 puede ser hidrógeno. Preferentemente, ninguno de entre R^1 , R^2 y R^3 es H. Preferentemente, R^1 , R^2 y R^3 son, independientemente, un grupo C_1 a C_{20} , aromático o alifático. Más preferentemente, R^1 , R^2 y R^3 son, independientemente, un grupo alquilo C_1 a C_8 . Los ejemplos de grupos aromáticos útiles pueden ser seleccionados de entre fenilo, toliilo, xililo y bifenilo. Los ejemplos no limitativos de grupos alifáticos útiles incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 3-metilpentilo y 3,5,5-trimetilhexilo. Un grupo preferente de cationes de silicio sustituidos con reactivos incluyen trimetilsililio, trietil-sililio y benzildimetilsililio. Dichos cationes pueden ser preparados, por ejemplo, mediante el intercambio del grupo hidruro de $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si-H}$ con un anión no coordinante (ANC), tal como $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}^-(\text{pfp})_4^-$, proporcionando composiciones tales como $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiB}(\text{pfp})_4^-$, que en el solvente apropiado, se obtiene el catión.

Según la presente invención, Ab-denota un anión. Los aniones preferentes incluyen aquellos que contienen un único complejo de coordinación que posee un núcleo metaloide o metal, que presenta una carga, que está cargado negativamente en la medida necesaria para equilibrar la carga en la especie de catalizador activo que pueden formarse cuando se combinan los dos componentes. Más preferentemente, Ab- corresponde a un compuesto con la fórmula general $[\text{MQ}_4]^-$, en la que

M es boro, aluminio, galio o indio en el estado de oxidación formal +3, y

Q es seleccionado, independientemente, de entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbiloóxido sustituido con halo y radicales sililhidrocarbilo sustituido con halo.

Preferentemente, no se usan compuestos nitro orgánicos o metales de transición en el procedimiento según la presente invención.

5 La mezcla de reacción usada para producir el polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, contiene además un agente reticulante de multiolefina. El término agente reticulante es conocido por las personas con conocimientos en la materia y se entiende que hace referencia a un compuesto que causa una reticulación química entre las cadenas poliméricas en oposición a un monómero que se añadirá a la cadena. Algunos ensayos preliminares sencillos revelarán si un compuesto actuará como un monómero o como un agente reticulante. La elección del agente reticulante no está restringida. Preferentemente, el agente reticulante contiene un compuesto multiolefínico de hidrocarburos. Los ejemplos de estos incluyen norbornadieno, 2-isopropenilnorborneno, 2-vinil-norborneno, 1,3,5-hexatrieno, 2-fenil-1,3-butadieno, divinilbenceno, diisopropenilbenceno, diviniltolueno, divinilxileno y sus derivados sustituidos con alquil C₁ a C₂₀. Más preferentemente, el agente reticulante de multiolefina es divinilbenceno, diiso-propenilbenceno, diviniltolueno, divinil-xileno y sus derivados sustituidos con alquil C₁ a C₂₀, y/o mezclas de los compuestos proporcionados. Más preferentemente, el agente reticulante de multiolefina contiene divinilbenceno y diisopropenilbenceno.

La polimerización de polímero de butilo, con alto contenido de multiolefinas, puede realizarse en un procedimiento continuo en suspensión (suspensión), en un diluyente adecuado, tal como cloroalcanos, tal como se describe en la patente US No. 5.417.930.

20 Generalmente, los monómeros son polimerizados catiónicamente, preferentemente, a temperaturas en el intervalo de -120°C a +20°C, preferentemente en el intervalo de -100°C a -20°C, y presiones en el intervalo de 0,1 a 4 bar.

El uso de un reactor continuo, en lugar de un reactor por lotes, parece tener un efecto positivo sobre el procedimiento. Preferentemente, el procedimiento es realizado en al menos un reactor continuo, que tiene un volumen de entre 0,1 m³ y 100 m³, más preferentemente, entre 1 m³ y 10 m³.

25 Pueden tenerse en cuenta solventes inertes o diluyentes (medio de reacción), conocidos por la persona con conocimientos en la materia, para la polimerización de butilo. Estos incluyen alcanos, cloroalcanos, cicloalcanos o compuestos aromáticos, que, frecuentemente, están también mono- o poli-sustituidos con halógenos. Mezclas de hexano/cloroalcano, cloruro de metilo, diclorometano o sus mezclas, pueden ser preferentes. Preferentemente, en el procedimiento según la presente invención se usan cloroalcanos.

30 Preferentemente, la polimerización se realiza de manera continua. Preferentemente, el procedimiento es realizado con las tres corrientes de alimentación siguientes:

I) solvente/diluyente + isoolefina (preferentemente isobuteno) + multiolefina (preferentemente dieno, isopreno)

II) sistema iniciador

III) agente reticulante de multiolefina

35 Cabe señalar que el agente reticulante de multiolefina puede ser añadido también en la misma corriente de alimentación que la isoolefina y la multiolefina.

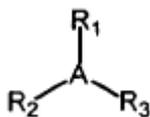
Preparación de polímero de halobutilo con alto contenido de multiolefina

40 A continuación, el polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, resultante puede ser sometido a un procedimiento de halogenación, para producir polímeros de halobutilo, con alto contenido de multiolefina. Puede realizarse un bromación o una cloración según el procedimiento conocido por las personas con conocimientos en la materia, tal como, los procedimientos descritos en Rubber Technology, 3^a Ed., editado por Maurice Morton, Kluwer Academic Publishers, pp 297-300 y las referencias citadas en esta referencia.

45 El polímero de halobutilo, con alto contenido de multiolefina, resultante debería tener un contenido total de haluro alílico del 0,05 al 2,0% mol, más preferentemente, del 0,2 al 1,0% mol, y aún más preferentemente del 0,5 al 0,8% mol. El polímero de halobutilo, con alto contenido de multiolefina, debería contener también niveles residuales de multiolefina en el intervalo del 2 al 10% mol, más preferentemente del 3 al 8% mol y aún más preferentemente del 4 al 7,5% mol.

Preparación de ionómero de butilo con alto contenido de multiolefina

Según el procedimiento de la presente invención, a continuación, el polímero de halobutilo, con alto contenido de multiolefina, puede hacerse reaccionar con al menos un nucleófilo que contiene nitrógeno y/o fósforo, según la fórmula siguiente:



- 5 en la que A es un átomo de nitrógeno o fósforo,
- R₁, R₂ y R₃ son seleccionados de entre el grupo consistente en sustituyentes alquilo C₁-C₁₈, lineales o ramificados, un sustituyente arilo que es monocíclico o está compuesto de anillos C₄-C₈ fusionados, y/o un heteroátomo seleccionado de entre, por ejemplo, B, N, O, Si, P y S.
- 10 En general, el nucleófilo apropiado contendrá al menos un centro neutro de nitrógeno o fósforo, que posee un solitario par de electrones, que es accesible, electrónica y estéricamente, para la participación en reacciones de sustituciones nucleofílicas. Los nucleófilos adecuados incluyen trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, trimetilfosfina, trietilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina y trifenilfosfina.
- 15 Según la presente invención, la cantidad de nucleófilo reaccionado con el caucho butílico, con alto contenido de multiolefina, está en el intervalo de 1 a 5 equivalentes molares, más preferente, de 1,5 a 4 equivalentes molares y, aún más preferentemente, de 2 a 3 equivalentes molares, en base a la cantidad molar total de haluros alílicos presentes en el polímero de halobutilo, con alto contenido de multiolefina.
- El polímero de halobutilo, con alto contenido de multiolefina, y el nucleófilo pueden hacerse reaccionar durante aproximadamente 10 a 90 minutos, preferentemente de 15 a 60 minutos y, más preferentemente, de 20 a 30 minutos a temperaturas de 80 a 200°C, preferentemente, de 90 a 160°C y, más preferentemente, de 100 a 140°C.
- 20 El ionómero basado en halobutilo, con alto contenido de multiolefina, resultante posee, preferentemente, del 0,05 al 2,0% mol, más preferentemente, del 0,2 al 1,0% mol y, aún más preferentemente, del 0,5 al 0,8% mol de la fracción ionomérica y del 2 al 10% mol, más preferentemente, del 3 al 8% mol y, aún más preferentemente, del 4 al 7,5% mol de multiolefina.
- 25 Según la presente invención, el ionómero resultante podría ser también una mezcla de la fracción ionomérica unida a polímero y haluro alílico de manera que la cantidad molar total de funcionalidad haluro alílico y fracción ionomérica están presentes en el intervalo del 0,05 al 2,0% mol, más preferentemente, del 0,2 al 1,0% mol y, aún más preferentemente, del 0,5 al 0,8% mol con multiolefina residual presente en el intervalo del 0,2 al 1,0% mol y, aún más preferentemente, del 0,5 al 0,8% mol.
- Preparación del compuesto de caucho curable con peróxido
- 30 Los compuestos de caucho de la invención son ideales para la producción de molduras de todo tipo, tales como componentes de neumáticos y artículos industriales de caucho, tales como tapones, elementos de amortiguación, perfiles, películas, revestimientos. Los ionómeros de halobutilo, con alto contenido de multiolefina, pueden ser usados solos o como una mezcla con otros cauchos, tales como NR, BR, HNBR, NBR, SBR, EPDM o fluoro-cauchos, para formar estos artículos curados. La preparación de estos compuestos es conocida por las personas con conocimientos
- 35 en la materia. En la mayoría de los casos, se añade negro de carbono como material de carga y se usa un sistema de curado basado en peróxido. La composición y la vulcanización, son llevadas a cabo mediante un procedimiento conocido por las personas con conocimientos en la materia, tal como el procedimiento divulgado en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, S. 66 et seq. (Compounding) y Vol. 17, S. 666 et seq. (Vulcanization).
- 40 La presente invención no está limitada a un sistema especial de curado con peróxido. Por ejemplo, los peróxidos orgánicos o inorgánicos son adecuados. Son preferentes los peróxidos orgánicos, tales como dialquilperóxidos, cetilperóxidos, aralquilperóxidos, peróxidos de éter, peróxidos de éster, tales como di-tert-butilperóxido, bis-(tert-butilperoxiisopropil) benzol, dicumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)-hexeno-(3), 1,1-bis-(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, benzoilperóxido, tert-butilcumilperóxido y tert-butilperbenzoato. Normalmente, la cantidad de peróxido en el compuesto está en el intervalo de 1 a 10 phr (= por cien partes de caucho), preferentemente de 1 a 5 phr. El curado subsiguiente es realizado, normalmente, a una temperatura
- 45 en el intervalo de 100 a 200°C, preferentemente de 130 a 180°C. Los peróxidos podrían ser aplicados, ventajosamente, en una forma unida a polímero. Los sistemas adecuados están disponibles comercialmente, tales como Polydispersion T (VC) D-40 P de Rhein Chemie Rheinau GmbH, D (= di-tert-butilperoxi-isopropilbenceno unido a polímero).
- 50 Aunque no es preferente, el compuesto puede contener además otros cauchos naturales o sintéticos, tales como BR (polibutadieno), ABR (copolímeros butadieno/ácido acrílico-alquiléster C1-C4), CR (poliisopreno), IR (poliisopreno), SBR (copolímeros estireno/butadieno) con contenidos de estireno en el intervalo del 1 al 60% en peso, NBR

(copolímeros de butadieno/acrilonitrilo) con contenidos de acrilonitrilo del 5 al 60% en peso, HNBR (caucho NBR, parcial o totalmente hidrogenado), EPDM (copolímeros de etileno/propileno/dieno), FKM (fluoropolímeros o fluorocauchos) y mezclas de los polímeros proporcionados.

5 El compuesto de caucho, curable con peróxido, según la presente invención puede contener también cargas. Las cargas según la presente invención están compuestas de partículas de un mineral; las cargas adecuadas incluyen sílice, silicatos, arcilla (tal como bentonita), yeso, aluminio, dióxido de titanio, talco, etc., así como sus mezclas.

Ejemplos adicionales de cargas adecuadas incluyen:

10 - sílices altamente dispersas, por ejemplo, preparadas mediante la precipitación de soluciones de silicato o la hidrólisis a la llama de haluros de silicio, con áreas superficiales específicas de 5 a 1.000, preferentemente, de 20 a 400 m²/g (área superficial específica BET), y con tamaños de partícula primaria de 10 a 400 nm; las sílices pueden estar presentes también, opcionalmente, como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como Al, Mg, Ca, Ba, Zn Zr y Ti;

- silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio y silicato de metal alcalinotérreo;

15 - silicato de magnesio o silicato de calcio, con áreas superficiales BET específicas de 20 a 400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10 a 400 nm;

- silicatos naturales, tales como caolín y sílice de origen natural;

- fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, extruidos) o microsferas de vidrio;

- óxidos metálicos, tales como óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de aluminio;

- carbonatos metálicos, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio y carbonato de zinc;

20 - hidróxidos de metal, por ejemplo, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio

o sus combinaciones.

25 Debido a que estas partículas minerales tienen grupos hidroxilo en su superficie, haciéndolas hidrófilas y oleófilas, es difícil conseguir una buena interacción entre las partículas de carga y el elastómero de butilo. Si se desea, la interacción entre las partículas de carga y el polímero puede ser mejorada mediante la introducción de modificadores de sílice. Los ejemplos no limitativos de dichos modificadores incluyen bis-[-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfuro, bis-[-(trietoxisilil)-propil]-disulfuro, N,N-dimetiletanolamina, etanolamina, trietoxisilil-propil-tiol y trietoxivinilsilano.

Para muchos propósitos, el mineral preferente es sílice, especialmente sílice preparada mediante precipitación de dióxido de carbono de silicato de sodio.

30 Las partículas secadas de sílice amorfa adecuadas para su uso como carga mineral, según la presente invención, tienen un tamaño medio de partícula de aglomerado en el intervalo de 1 a 100 micrómetros, preferentemente, entre 10 y 50 micrómetros y, más preferentemente, entre 10 y 25 micrómetros. Es preferente que menos del 10 por ciento en volumen de las partículas de aglomerado tengan un tamaño menor de 5 micrómetros o mayor de 50 micrómetros. Una sílice seca amorfa adecuada tiene un área superficial BET, medida según la norma DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, de entre 50 y 450 metros cuadrados por gramo y una absorción DBP, medida según la norma DIN 53601, de entre 150 y 400 gramos por 100 gramos de sílice, y una pérdida de secado, medida según la norma DIN ISO 787/11, de entre 0 y 10 por ciento en peso. Las cargas adecuadas de sílice están disponibles comercialmente bajo la marca HiSil 210, HiSil 233 y HiSil 243, disponibles en PPG Industries Inc. También son adecuados Vulkasil S y Vulkasil N, disponibles comercialmente en Bayer AG.

Pueden usarse también cargas minerales en combinación con cargas no minerales conocidas, tales como

40 - negros de carbono; los negros de carbono adecuados son preparados, preferentemente, mediante el procedimiento de negro de lámpara, negro de horno o negro de gas ;y tienen áreas superficiales específicas BET de 20 a 200 m²/g, por ejemplo, negros de carbono SAF, ISAF, HAF, FEF o GPF, o

- geles de caucho, preferentemente los basados en polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo y policloropreno.

45 Las cargas no minerales son usadas normalmente como cargas en las composiciones de elastómero de halobutilo de la presente invención, pero en algunas realizaciones, pueden estar presentes en una cantidad de hasta 40 phr. Es preferente que la carga mineral constituya al menos el 55% en peso de la cantidad total de carga. Si la composición de elastómero de halobutilo de la presente invención es mezclada con otra composición elastomérica, esa otra

composición puede contener cargas minerales y/o no minerales.

El compuesto de caucho según la invención puede contener otros productos auxiliares adicionales para cauchos, tales como aceleradores de reacción, aceleradores de vulcanización, auxiliares de aceleración de vulcanización, antioxidantes, agentes espumantes, agentes anti-envejecimiento, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, estabilizadores de ozono, ayudas al procesamiento, plastificantes, adhesivos, agentes de soplado, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicos, inhibidores, óxidos metálicos, y activadores, tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, etc., conocidos en la industria del caucho. Las ayudas para el caucho son usadas en cantidades convencionales, que dependen, entre otras cosas, del uso previsto. Las cantidades convencionales son del 0,1 al 50% en peso, en base al caucho.

Preferentemente, el compuesto incluye, además, en el intervalo de 0,1 a 20 phr de un ácido graso orgánico, preferentemente, un ácido graso insaturado que tiene uno, dos o más enlaces dobles de carbono en la molécula, que incluye, más preferentemente, el 10% en peso o más de un ácido dieno conjugado que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono conjugado en su molécula. Preferentemente, esos ácidos grasos tienen 8-22 átomos de carbono, más preferentemente, 12-18. Los ejemplos incluyen ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oléico y sus sales de calcio, zinc, magnesio, potasio y amonio.

Los ingredientes del compuesto final son mezclados entre sí, adecuadamente, a una temperatura elevada, que puede estar entre 25°C y 200°C. Normalmente, el tiempo de mezclado no es superior a una hora y, normalmente, un tiempo en el intervalo de 2 a 30 minutos es adecuado. El mezclado se realiza adecuadamente en un mezclador interno, tal como un mezclador Banbury, o un mezclador interno Haake o Brabender en miniatura. Un mezclador de molino, de dos rodillos, proporciona también una buena dispersión de los aditivos en el interior del elastómero. Una extrusora proporciona también un buen mezclado, y permite tiempos de mezclado más cortos. Es posible realizar el mezclado en dos o más etapas, y el mezclado puede realizarse en diferentes aparatos, por ejemplo, una etapa en un mezclador interno y una etapa en una extrusora. Sin embargo, debe tenerse cuidado de que no ocurra una pre-reticulación (= quemado) durante la etapa de mezclado.

Los compuestos de la invención son muy adecuados para la fabricación de artículos moldeados, especialmente artículos moldeados para aplicaciones de alta pureza, tales como componentes de células de combustible (por ejemplo, tapas de condensador), dispositivos médicos.

La invención se ilustra adicionalmente, pero no se pretende que esté limitada por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes y los porcentajes son en peso, a menos que se especifique lo contrario.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la presente invención:

Ejemplos

Equipo: Se determinaron las propiedades de dureza y tracción-deformación usando un durómetro de tipo A-2 siguiendo los requisitos ASTM D-2240. Los datos de tracción-deformación se generaron a 23°C según los requisitos de la norma ASTM D-412, Procedimiento A. Se usaron piezas en forma de mancuernas de tinte C, cortadas a partir de láminas de tracción de 2 mm de espesor (curadas para tc90+5 minutos a 160°C). Los tiempos tc90 fueron determinados según la norma ASTM D-5289 usando un reómetro de dado móvil (Moving Die Rheometer, MDR 2000E) usando una frecuencia de oscilación de 1,7 Hz y un arco de 1° a 170°C durante 30 minutos de tiempo de ejecución total. El curado se consigue usando una prensa eléctrica equipada con un controlador programable Allan-Bradley. Se registraron los espectros 1 H RMN con un espectrómetro Bruker DRX500 (500,13 MHz 1 H) en CDCl₃, con desplazamientos químicos con referencia a tetrametilsilano.

Materiales: Todos los reactivos, a menos que se especifique lo contrario, fueron usados tal como se recibieron de Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario). BIIR (BB2030) y estearato de calcio fueron usados tal como fueron suministrados por LANXESS Inc. Aceite de soja epoxidado (L.V. Lomas), Irganox 1076 (CIBA Canada Ltd.), Negro de carbono IRB # 7 (Balentine Enterprises Ltd.), HVA # 2 (DuPont Canadá) y DiCup 40C (Struktol Canadá) fueron usados tal como se recibieron de sus respectivos proveedores.

Ejemplo 1: Preparación de BIIR con alto contenido de isopreno

Se añadieron 110 ml de bromo elemental a una solución de 7 kg de 6,5% mol de 1,4 de polímero de butilo, con alto contenido de isopreno, preparado según el ejemplo 2 del documento CA 2.418.884 en 31,8 kg de hexano y 2,31 kg de agua en un reactor de 95 L, con agitación rápida. Después de 5 minutos, la reacción fue terminada mediante la adición de una solución cáustica de 76 g de NaOH en 1 litro de agua. Después de 10 minutos adicionales de agitación, una solución estabilizadora de 21,0 g de aceite de soja epoxidado y 0,25 g de Irganox[®] 1076 en 500 mL de hexanos y una de 47,0 g de aceite de soja epoxidado y 105 g de estearato de calcio en 500 ml de hexanos fue añadida a la mezcla de reacción. Después de una 1 h de agitación adicional, el polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, fue aislado mediante coagulación de vapor. El material final fue secado a un peso constante con el uso de un molino de

dos rodillos, de 25,4 cm x 50,8 cm, funcionando a 100°C. La microestructura del material resultante se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo 2: Preparación de ionómero IIR con alto contenido de isopreno

5 Se añadieron 48 g del Ejemplo 1 y 4,7 g (3 equivalentes molares en base al contenido de bromuro alílico del Ejemplo 1) de trifenilfosfina a un mezclador interno Brabender (capacidad 75 g) funcionando a 100°C y a una velocidad del rotor de 60 RPM. El mezclado se realizó durante un total de 60 minutos. Un análisis del producto final mediante ¹HMRN confirmó la conversión completa de todos los sitios de bromuro alílico del Ejemplo 1 a las especies ionoméricas correspondientes. Se encontró también que el material resultante poseía aproximadamente el 4,2% mol de 1,4-isopreno.

10 Ejemplo 3: Preparación de un artículo curado de IIR, con alto contenido de IP (comparativo)

40 g de IIR, con alto contenido de IP, que poseía un contenido de 1,4-IP del 4,2% mol (preparado según el Ejemplo 1 del documento CA 2.418.884, fueron introducidos en un mezclador interno Brabender en miniatura (capacidad = 75 g) funcionando a 30°C con una velocidad del rotor de 60 RPM. Después de 1 minuto de mezclado, 20 g de IRB # 7 fueron introducidos en la mezcla. Después de 2 minutos de mezclado adicionales, se añadieron 0,8 g de HVA #2 a la mezcla.
15 Después de 1 minuto, se añadieron 1,6 g de DiCup 40C en el mezclador interno. La mezcla resultante se dejó mezclar durante 2 minutos adicionales. La formulación resultante fue curada y las propiedades de tracción fueron determinadas tal como se ha descrito anteriormente. Estos resultados se presentan en la Tabla 2.

20 Ejemplo 4: Preparación de un artículo curado de ionómero de IRR, con alto contenido en IP, (invención)

Se introdujeron 40 g del Ejemplo 2 en un mezclador interno Brabender en miniatura (capacidad = 75 g) funcionando a 30°C con una velocidad del rotor de 60 RPM. Después de 1 minuto de mezclado, 20 g de IRB #7 fueron introducidos en la mezcla. Después de 2 minutos de mezclado adicionales, se añadieron 0,8 g de HVA #2 a la mezcla. Después de 1 minuto, se añadieron 1,6 g de DiCup 40C al mezclador interno. La mezcla resultante se dejó mezclar durante 2 minutos adicionales. La formulación resultante fue curada y las propiedades de tracción fueron determinadas tal como se ha descrito anteriormente. Estos resultados se presentan en la Tabla 2.

25 Tabla 1: Microestructura de ionómero de butilo, con alto contenido de isopreno

Total insaturados (% mol)	5,79
1,4 isopreno (% mol)	4,19
Isopreno ramificado (% mol)	0,32
Bromuro alílico (% mol)	0,71
Dieno conjugado (% mol)	0,04
Br Endo (% mol)	0,07

Tabla 2: Propiedades de tracción

	Ejemplo 3 (comparativo)	Ejemplo 4
Dureza Shore A2 (pts)	50	66
Tracción en rotura (MPa)	8,1	7,8
Elongación en rotura (%)	442	427
Esfuerzo @ 25% (MPa)	0,618	1,54
Esfuerzo @ 50% (MPa)	0,780	2,01
Esfuerzo @ 100% (MPa)	1,15	2,81
Esfuerzo @ 200% (MPa)	2,82	4,54
Esfuerzo @ 300% (MPa)	5,43	6,30

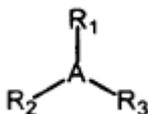
Tal como puede observarse en los ejemplos descritos anteriormente, el tratamiento de un análogo de BIIR, con alto contenido de isopropeno, (Ejemplo 1) con un nucleófilo basado en fósforo neutro resulta en la formación del ionómero de IIR, con alto contenido de IP, correspondiente (Ejemplo 2).

- 5 La presencia de unidades ionoméricas a lo largo del esqueleto de polímero de IIR permitió la obtención de excelentes propiedades físicas en los vulcanizados curados con peróxido. Tal como puede observarse a partir de los datos presentados en la Tabla 2, las propiedades de tracción determinadas para los compuestos (Ejemplo 4) basados en el ionómero de IIR, con alto contenido de IP, descrito en el Ejemplo 2, era superiores a las medidas para formulaciones basadas en caucho butílico con 4,2 % mol de IP (Ejemplo 3). Esta observación sugiere que la presencia de una red
- 10 ionomérica contribuye favorablemente a las propiedades físicas de los vulcanizados curados con peróxido.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de caucho, curable con peróxido, que comprende un agente de curado de peróxido y un ionómero de halobutilo, con alto contenido de multiolefina, preparado (a) polimerizando una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero de isoolefina, al menos un monómero de multiolefina y, opcionalmente, monómeros copolimerizables adicionales, en presencia de $AlCl_3$ y una fuente de protones y/o cationógeno capaz de iniciar el procedimiento de polimerización y al menos un agente reticulante de multiolefina para preparar un polímero de butilo, de alto contenido en multiolefina, y, a continuación, (b) halogenando el polímero de butilo, de alto contenido de multiolefina y (c) haciendo reaccionar el polímero de halobutilo, con alto contenido de multiolefina, con al menos un nucleófilo basado en nitrógeno y/o fósforo.

2. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que el nucleófilo tiene la fórmula general:



en la que A es un átomo de nitrógeno o fósforo, R_1 , R_2 y R_3 son seleccionados de entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo C_1 - C_{18} , lineales o ramificados, un sustituyente arilo, que es monocíclico o está compuesto de anillos C_4 - C_8 fusionados, y/o un heteroátomo seleccionado de entre, por ejemplo, B, N, O, Si, P y S.

3. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que la mezcla de monómeros comprende del 80% al 95% en peso de al menos un monómero de isoolefina y en el intervalo del 4,0% al 20% de al menos un monómero de multiolefina y/o β -pineno y en el intervalo del 0,01% al 1% en peso de al menos un agente reticulante de multiolefina.

4. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 3, en el que la mezcla de monómeros comprende en el intervalo del 83% al 94% en peso de al menos un monómero de isoolefina y en el intervalo del 5,0% al 17% en peso de un monómero de multiolefina o β -pineno y en el intervalo del 0,01% al 1% en peso de al menos un agente reticulante de multiolefina.

5. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 3, en el que la mezcla de monómeros comprende en el intervalo del 85% al 93% en peso de al menos un monómero de isoolefina y en el intervalo del 6,0% al 15% en peso de al menos un monómero de multiolefina, incluyendo β -pineno y en el intervalo del 0,01% al 1% en peso de al menos un agente reticulante de multiolefina.

6. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que la isoolefina es seleccionada de entre el grupo que consiste en isobuteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 4-metil-1-penteno y sus mezclas.

7. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en la que la multiolefina es seleccionada de entre el grupo que consiste en isopreno, butadieno, 2-metilbutadieno, 2,4-dimetilbutadieno, piperilina, 3-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 2-neopentilbutadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2-metil-1,4-pentadieno, 2-metil-1,6-heptadieno, ciclopenta-dieno, metilciclopentadieno, ciclohexadieno, 1-vinil-ciclohexadieno y sus mezclas.

8. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que el agente reticulante es seleccionado de entre el grupo que consiste en norbornadieno, 2-isopropenilnorborneno, 2-vinil-norborneno, 1,3,5-hexatrieno, 2-fenil-1,3-butadieno, divinilbenceno, diisopropenil-benceno, diviniltolueno, divinilxileno y sus derivados sustituidos con alquilo C_1 a C_{20} .

9. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que el polímero de butilo, con alto contenido de multiolefina, es halogenado con bromo o cloro.

10. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que el nucleófilo es seleccionado de entre el grupo que consiste en trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, trimetilfosfina, trietilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, trifenilfosfina y sus mezclas.

11. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que el ionómero de butilo, con alto contenido de multiolefina, comprende de aproximadamente el 2 al 10% mol de multiolefinas.

12. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que el ionómero de butilo, con alto contenido de multiolefina, comprende de aproximadamente del 4 al 7,5%mol de multiolefinas.
- 5 13. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, en el que el peróxido es seleccionado de entre el grupo que consiste en dialquilperóxidos, cetilperóxidos, aralquilperóxidos, peróxidos de éter y peróxidos de éster.
14. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 13, en el que el éster de peróxido es seleccionado de entre el grupo que consiste en di-tert-butilperóxido, bis-(tert-butilperoxiisopropil)-benzol, dicumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)-hexeno(3), 1,1-bis-(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, benzoilperóxido, tert-butilcumilperóxido y tert-butilperbenzoato.
- 10 15. Compuesto de caucho, curable con peróxido, según la reivindicación 1, que comprende además al menos una carga.
16. Artículo moldeado que comprende un compuesto según la reivindicación 1.
17. Artículo según la reivindicación 15, en la forma de un dispositivo médico o una tapa de condensador.