

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 638**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2003 E 03769113 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1554334**

54 Título: **Materiales compuestos de caucho de nitrilo hidrogenado con procesabilidad mejorada**

30 Prioridad:

17.10.2002 CA 2409429

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.04.2013

73 Titular/es:

**LANXESS INC. (100.0%)
1265 VIDAL STREET SOUTH
SARNIA, ONTARIO N7T 7M2, CA**

72 Inventor/es:

**GUERIN, FREDERIC;
CAMPOMIZZI, EZIO;
FERRARI, LORENZO;
GAMLIN, JANET;
PAZUR, RICHARD y
VON HELLENS, CARL WALTER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 401 638 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

Materiales compuestos de caucho de nitrilo hidrogenado con procesabilidad mejorada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a materiales compuestos poliméricos que comprenden al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y opcionalmente al menos un agente de reticulación, a un procedimiento para preparar dicho material compuesto polimérico en el que se mezclan al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y opcionalmente al menos un agente de reticulación, y un procedimiento para la fabricación de un artículo conformado que comprende la etapa de moldeo por inyección de un material compuesto polimérico que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y al menos un agente de reticulación.

Antecedentes de la invención

15 El caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR), preparado mediante la hidrogenación selectiva de caucho de acrilonitrilo-butadieno (caucho de nitrilo; NBR, un copolímero que comprende al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo insaturado y opcionalmente comonómeros adicionales), es un caucho especializado que tiene una resistencia muy buena al calor, una excelente resistencia al ozono y química y excelente resistencia al aceite. Junto al elevado nivel de propiedades mecánicas del caucho (en particular, la elevada resistencia a la abrasión) no es sorprendente que
20 NBR y HNBR hayan encontrado un uso extendido en vehículos automotores (juntas herméticas, mangueras, cojinetes), aceites (estatores, juntas herméticas para bocas de pozos, placas para válvulas), elementos eléctricos (aislantes de cableado), ingeniería mecánica (ruedas, cilindros) e industria de construcción naval (juntas herméticas para conducciones, acoplamientos) entre otros.

25 El HNBR comercialmente disponible tiene una viscosidad Mooney en el intervalo de 55 a 105, un peso molecular en el intervalo de 200.000 a 500.000 g/mol, una polidispersidad mayor de 3,0 y un contenido residual de dobles enlaces (RDB) en el intervalo de 1 a 18 % (mediante espectroscopía de IR).

30 Una limitación en el procesamiento de HNBR es la viscosidad Mooney relativamente alta. En principio, el HNBR que tenga un peso molecular más bajo y una viscosidad Mooney más baja tendría mejor procesabilidad. Se han hecho intentos para reducir el peso molecular del polímero mediante masticación (rotura mecánica) y por medios químicos (utilizando, por ejemplo, un ácido fuerte), pero dichos procedimientos tienen las desventajas de que dan como resultado la introducción de grupos funcionales (tales como ácidos carboxílicos y grupos éster) en el polímero, y la alteración de la microestructura del polímero. Esto da como resultado cambios poco ventajosos en las propiedades del polímero. Además, estos tipos de soluciones, por sus propias características, producen polímeros que tienen una amplia distribución de pesos moleculares.

35 Es difícil de fabricar utilizando las tecnologías actuales un caucho de nitrilo hidrogenado que tenga una Mooney baja y una procesabilidad mejorada, pero que tenga la misma microestructura que aquellos cauchos que están actualmente disponibles. La hidrogenación de NBR para producir HNBR da como resultado un aumento en la viscosidad Mooney del polímero bruto. Esta Relación de Aumento de Mooney (MIR) es por lo general de alrededor de 2, dependiendo de la calidad del polímero, el nivel de hidrogenación y la naturaleza de la materia prima. Además,
40 limitaciones asociadas con la producción del propio NBR dictan el intervalo de baja viscosidad de la materia prima del HNBR. Actualmente, uno de los productos con viscosidad Mooney más baja disponible es Therban® VP KA 8837 (disponible de Bayer), que tiene una viscosidad Mooney de 55 (ML 1+4 @ 100°C) y un RDB del 18 %.

45 Las solicitudes de titularidad compartida CA-2.351.961, CA-2.357.470, CA 2.350.280 y CA 2.357.465 dan a conocer un HNBR de Mooney baja y un procedimiento para producir dicho HNBR con Mooney baja. Aunque el HNBR dado a conocer es perfectamente adecuado para la presente invención, dichas solicitudes no dicen nada acerca de los materiales compuestos poliméricos que comprenden dicho HNBR con Mooney baja y los procedimientos para producir artículos conformados a partir de dicho HNBR bajo.

50 El documento DE-A-10027768 da a conocer copolímeros basados en nitrilos insaturados y dienos conjugados que tienen una viscosidad Mooney en el intervalo de 15 a 150 unidades Mooney. El índice de polidispersidad de los copolímeros dados a conocer en el documento DE-A-10027768, es decir la relación "Mw/Mn", varía desde 3,5 a 250, preferiblemente desde 5,0 a 150. Los copolímeros de NBR utilizados en los ejemplos de DE-A-100 27 768 tienen un índice de polidispersidad de 85 (Ejemplo 1) y 3 (Ejemplo 2).

55 El documento EP-A-0419952 da a conocer un procedimiento para preparar un caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney de entre 30 hasta 50 mediante descomposición termooxidativa de un caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney de entre 55 a 100. Este procedimiento se lleva a cabo por medio de cizalladura con un índice de cizalladura específico hasta que se obtiene la viscosidad Mooney deseada. El documento EP-A-0419952 no ilustra ningún HNBR que tenga una polidispersidad de menos de 2,9.

El documento EP-A-0423593 da a conocer mezclas de policloropreno y un caucho de nitrilo hidrogenado en el que el caucho de nitrilo hidrogenado posee una viscosidad Mooney de entre 10 a 150, preferiblemente de entre 25 a 90. El documento EP-A-0423593 no da a conocer ningún HNBR que tenga una polidispersidad menor de 2,9.

5 El documento EP-A-0972797 da a conocer un caucho de copolímero muy saturado que contiene nitrilo que tiene una viscosidad Mooney de 5 a 135 y una distribución de pesos moleculares (es decir, índice de polidispersidad = "Mw/Mn") de entre 3,0 a 5,0.

Resumen de la invención

10 En uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a un material compuesto polimérico que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado ("HNBR") que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de entre 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y opcionalmente al menos un agente de reticulación. Se prefiere que el HNBR tenga un contenido residual en dobles enlaces (RDB) en el intervalo de 1 a 18 % (mediante espectroscopía de IR). En particular, la invención se refiere a materiales compuestos poliméricos que comprenden al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45, preferiblemente menos de 40
15 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9.

20 En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un artículo conformado que comprende la etapa de moldear por inyección un material compuesto polimérico que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y al menos un agente de reticulación.

25 En otro aspecto más de la presente invención, un artículo conformado, tal como una junta hermética, manguera cojinete, estator, junta hermética para boca de pozo, placa para válvula, aislante de cableado, rueda, cilindro, junta hermética para conducción o un componente de calzado se prepara mediante moldeo por inyección y posterior endurecimiento de un material compuesto polimérico que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y opcionalmente al menos un agente de reticulación.

Descripción de la invención

30 Tal como se usa a lo largo de esta memoria, se pretende que el término "polímero de nitrilo" o NBR tenga un amplio significado y se entiende que abarca un copolímero que tiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo alfa, beta insaturado y opcionalmente además uno o más monómeros copolimerizables.

35 El dieno conjugado puede ser cualquier dieno conjugado, en particular un dieno C₄-C₆ conjugado. Los dienos conjugados preferidos son butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil butadieno y sus mezclas. Los dienos C₄-C₆ conjugados incluso más preferidos son butadieno, isopreno y sus mezclas. El dieno C₄-C₆ más preferido es butadieno.

El nitrilo alfa, beta insaturado puede ser cualquier nitrilo alfa, beta insaturado conocido, en particular un nitrilo C₃-C₅ alfa, beta insaturado. Los nitrilos C₃-C₅ alfa, beta insaturados preferidos son acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y sus mezclas, el nitrilo C₃-C₅ alfa, beta insaturado más preferido es acrilonitrilo

40 Preferiblemente, el copolímero comprende en el intervalo de 40 a 85 por ciento en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más dienos conjugado en el intervalo de 15 a 60 por ciento en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más nitrilos insaturados. Más preferiblemente, el copolímero comprende en el intervalo de 60 a 75 por ciento de unidades de repetición derivadas de uno o más dienos conjugados y en el intervalo de 25 a 40 por ciento en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más nitrilos insaturados. Lo más preferible, el copolímero comprende en el intervalo de 60 a 70 por ciento en peso de unidades de repetición derivadas de uno o
45 más dienos conjugados y en el intervalo de 30 a 40 por ciento en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más nitrilos insaturados.

Opcionalmente, el copolímero puede comprender además unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros copolimerizables, tales como ácidos carboxílicos insaturados. Ejemplos no limitantes de ácidos carboxílicos insaturados adecuados son ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Las unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros copolimerizables sustituirán bien el nitrilo o la porción de dieno del caucho de nitrilo y será evidente para el experto en la técnica que las cifras anteriores mencionadas tendrán que ajustarse para dar como resultado un 100 por ciento de peso. En el caso de los ácidos carboxílicos insaturados mencionados, el caucho de nitrilo comprende preferiblemente unidades de repetición derivadas de uno o más ácidos carboxílicos insaturados en el intervalo de 1 a 10 por ciento en peso del caucho,
55 desplazando esta cantidad una cantidad correspondiente de diolefina conjugada.

Otros monómeros adicionales opcionalmente preferidos son los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados o sus derivados (por ejemplo, ésteres, amidas) incluyendo sus mezclas.

5 Hidrogenado, en la presente invención, se entiende preferiblemente que significa al menos un 50 % de los dobles enlaces residuales (RDB) presentes en el polímero de nitrilo/NBR de partida que se hidrogena, preferiblemente se hidrogena más del 90 % del RDB, de forma más preferible se hidrogena más del 95 % del RDB y lo más preferible, se hidrogena más del 99 % del RDB.

Se determinó la viscosidad Mooney del caucho utilizando el test D 1646 de la ASTM.

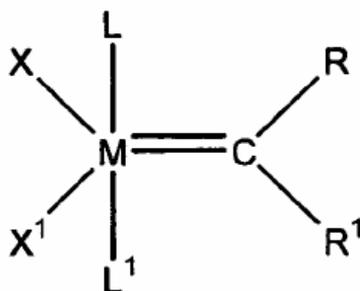
10 El material compuesto del polímero de la invención comprende al menos un HNBR que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C de acuerdo con el test D1646 de la ASTM) en el intervalo de 30 a aproximadamente 45, preferiblemente en el intervalo de 30 a 40.

Se prefiere que el NBR hidrogenado de baja Mooney de la presente invención tenga un índice de polidispersidad de menos de 2,9, preferido menos de 2,8, más preferido menos de 2,7, incluso más preferido menos de 2,6, incluso más preferido menos de 2,5, incluso más preferido menos de 2,4, incluso más preferido menos de 2,3, e incluso más preferido menos de 2,2.

15 La presente invención no está restringida a un procedimiento especial para la preparación del NBR hidrogenado. Sin embargo, el HBNR de la presente invención está fácilmente disponible en una síntesis de dos etapas tal como se da a conocer en los documentos CA-2.351.961, CA-2.357.470, CA 2.350.280 y CA 2.357.465, en la misma configuración de reacción o en diferentes reactores.

Etapa 1: Metátesis

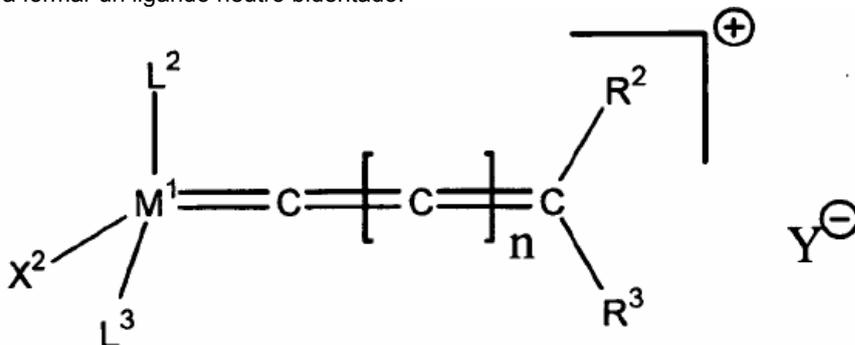
20 La reacción de metátesis se llevó a cabo en presencia de uno o más compuestos de las fórmulas generales I, II, III o IV;



Fórmula I

en la que:

25 M es Os o Ru,
 R y R', son, de forma independiente, hidrógeno o un hidrocarburo seleccionado entre el grupo que consiste en alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, arilo, carboxilato C₁-C₂₀, alcóxido C₁-C₂₀, alquinoxilo C₂-C₂₀, alquinoxilo C₂-C₂₀, ariloxilo, alcóxicarbonilo C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ y alquilsulfínilo C₁-C₂₀,
 X y X' son, de forma independiente, cualquier ligando aniónico, y
 30 L y L' son, de forma independiente, cualquier ligando neutro, tal como fosfinas, aminas, tioéteres o imidazolidinilideno (que se prefiere especialmente) o cualquier carbeno neutro, opcionalmente, L y L' se pueden unir entre sí para formar un ligando neutro bidentado.



Fórmula II

35 en la que:

M¹ es Os o Ru;

R² y R³ son, de forma independiente, hidrógeno, o un hidrocarburo seleccionado entre el grupo que consiste en alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, arilo, carboxilato C₁-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, alqueniloxilo C₂-C₂₀, alquiniloxilo C₂-C₂₀, ariloxilo, alcocarbonilo C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ y alquilsulfinilo C₁-C₂₀,

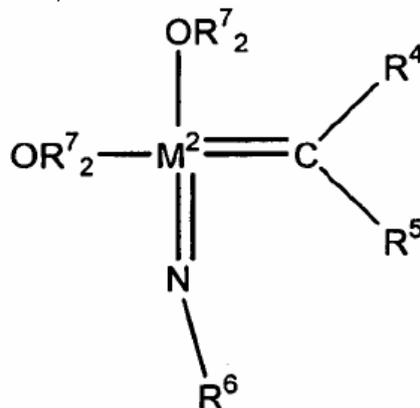
X² es un ligando aniónico, y

L² es un ligando neutro unido a π, independientemente de que sean monocíclicos o policíclicos,

L³ es un ligando seleccionado entre el grupo que consiste en fosfinas, fosfinas sulfonadas, fosfinas fluoradas, fosfinas funcionalizadas que soportan hasta tres grupos aminoalquilo, alquilamonio, alcoxialquilo, alcocarbonilalquilo, hidroxicarbonilalquilo, hidroxialquilo o cetoalquilo, fosfitos, fosfinitos, fosfonitos, fosfinaminas, arsinas, estibenos, éteres, aminas, amidas, iminas, sulfóxidos, tioéteres y piridinas.

Y es un anión no coordinante,

n es un entero en el intervalo de 0 a 5;

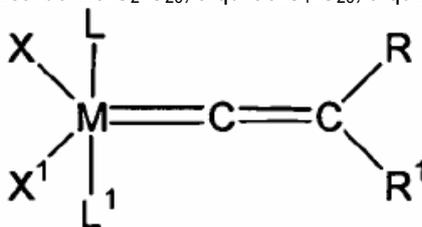


Fórmula III

15 en la que

M² es Mo o W,

R⁴ y R⁵ son, de forma independiente, hidrógeno o un hidrocarburo seleccionado entre el grupo que consiste en alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, arilo, carboxilato C₁-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, alqueniloxilo C₂-C₂₀, alquiniloxilo C₂-C₂₀, ariloxilo, alcocarbonilo C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ y alquilsulfinilo C₁-C₂₀.



Fórmula VI

R⁶ y R⁷ se seleccionan de forma independiente entre cualquier grupo alquilo, arilo, aralquilo no sustituido o halosustituido o sus análogos que contienen silicio, en los que

M es Os o Ru,

R y R¹ se seleccionan de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido, y alquilo sustituido o no sustituido,

X y X¹ son, de forma independiente, cualquier ligando aniónico, y

L y L¹ son, de forma independiente, cualquier ligando neutro, tal como fosfinas, aminas, tioéteres o imidazolidilideno (que son especialmente preferidos) o cualquier carbeno neutro, opcionalmente, L y L¹ se pueden unir entre sí para formar un ligando neutro bidentado;

Se prefieren los compuestos de Fórmula I. Son incluso más preferidos los compuestos de Fórmula I en los que L y L¹ son trialquilfosfinas o imidazolidinilideno, X y X¹ son iones cloruro y M es rutenio.

La cantidad de compuestos dependerá de la naturaleza y de la actividad catalítica del(de los) compuesto(s) en cuestión. Normalmente, la relación del(de los) compuesto(s) a NBR está en el intervalo de 0,005 a 5, preferiblemente en el intervalo de 0,025 a 1 y, de forma más preferible, en el intervalo de 0,1 a 0,5.

Se llevó a cabo la reacción de metátesis en presencia de una coolefina, que es preferiblemente una olefina C₂ a C₁₆ lineal o ramificada tal como etileno, isobuteno, estireno o 1-hexeno. Cuando la coolefina es un líquido (tal como (1-hexeno), la cantidad de coolefina empleada está preferiblemente en el intervalo de 1 a 200 % en peso. Cuando la coolefina es un gas (tal como etileno), la cantidad de coolefina empleada es tal que esta da como resultado una

presión en el recipiente de reacción en el intervalo de $1 \cdot 10^5$ Pa a $1 \cdot 10^7$ Pa, preferiblemente en el intervalo de $5,2 \cdot 10^5$ Pa a $4 \cdot 10^6$ Pa.

5 Se puede llevar a cabo la reacción de metátesis en cualquier solvente adecuado que no inactive el catalizador o que interfiera de otra forma con la reacción. Los solventes preferidos incluyen, pero no se limitan a, diclorometano, benceno, tolueno, tetrahidrofurano, ciclohexano. El solvente más preferido es monoclorobenceno (MCB). En determinados casos, la coolefina puede por sí misma actuar como un solvente (por ejemplo, 1-hexeno), en cuyo caso, no es necesario otro solvente.

10 La concentración de polímero de nitrilo (NBR) en la mezcla de reacción no es crítica, pero, de forma obvia, debe ser tal que no se impida la reacción si la mezcla, por ejemplo, es demasiado viscosa para agitarse eficazmente. Preferiblemente, la concentración de NBR está en el intervalo de 1 a 20 % en peso, lo más preferible, en el intervalo de 6 a 15 % en peso.

La reacción de metátesis se llevó a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 140 °C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 120 °C.

15 El tiempo de reacción dependerá de numerosos factores, que incluyen la concentración del cemento, la cantidad de catalizador utilizado y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. La metátesis está normalmente completa en el lapso de tiempo comprendido en las primeras dos horas en condiciones típicas. Se puede controlar el progreso de la reacción de metátesis mediante técnicas analíticas normalizadas, utilizando, por ejemplo, la viscosidad GPC o de la solución. Cuando se hace referencia a lo largo de la memoria a la distribución de pesos moleculares del polímero, se determinó mediante cromatografía de exclusión mediante tamices moleculares utilizando un módulo de separación 2690 de Waters y un refractómetro diferencial 410 de Waters que funcionaba con la versión 3.05.01 del software Millenium de Waters. Se disolvieron las muestras en tetrahidrofurano (THF) estabilizado con BHT al 0,025 %.

20 Las columnas utilizadas para la determinación fueron tres columnas en secuencia de gel mixto B de Polymer Labs. Los patrones de referencia utilizados fueron patrones de poliestireno de la American Polymer Standards Corp.

Etapa 2: Hidrogenación

25 Tras la reacción de metátesis, el polímero de nitrilo debe hidrogenarse para dar como resultado un polímero de nitrilo parcial o completamente hidrogenado (HNBR). La reducción del producto procedente de la reacción de metátesis se puede efectuar utilizando las técnicas de reducción normalizadas conocidas en la materia. Se pueden utilizar, por ejemplo, catalizadores de la hidrogenación homogéneos conocidos por los expertos en la técnica, tales como el catalizador de Wilkinson $\{(PPh_3)_3RhCl\}$.

30 La hidrogenación se puede llevar a cabo *in situ*, es decir en el mismo recipiente de reacción en el que se llevó a cabo la reacción de metátesis, sin necesidad de aislar en primer lugar el producto metatetizado. El catalizador de la hidrogenación se añade simplemente al recipiente, que se trata a continuación con hidrógeno para producir el HNBR.

35 El catalizador de Grubb, en presencia de hidrógeno, se convierte en un complejo dihidruro $(PR_3)_2RuCl_2H_2$, que es por sí mismo un catalizador de la hidrogenación de la olefina. De esta manera, en una reacción en un solo paso favorable, se utilizó el catalizador de Grubb para reducir el peso molecular del NBR en presencia de la coolefina. A continuación la mezcla de reacción se trató con hidrógeno, convirtiendo el complejo de Grubb en la especie dihidruro que a continuación hidrogenó el producto de la metátesis para producir el HNBR de la presente invención. La velocidad de hidrogenación fue inferior en este caso que en el caso en el que se utilizó el catalizador de Wilkinson para la etapa de hidrogenación, pero resulta claro que dicha solución es indudablemente, viable.

40

45 El HNBR de Mooney baja que forma un componente del material compuesto polimérico de la presente invención se puede caracterizar mediante las técnicas normalizadas conocidas en la materia. Por ejemplo, la distribución de pesos moleculares del polímero se determinó mediante cromatografía de exclusión mediante tamices moleculares (GPC) utilizando un módulo de separación 2690 de Waters y un refractómetro diferencial 410 de Waters que funcionaba con la versión 3.05.01 del software Millenium de Waters. Se disolvieron las muestras en tetrahidrofurano (THF) estabilizado con BHT al 0,025 %. Las columnas utilizadas para la determinación fueron tres columnas en secuencia de gel mixto B procedentes de Polymer Labs. Los patrones de referencia utilizados fueron patrones de poliestireno de la American Polymer Standards Corp.

50 El material compuesto del polímero de la presente invención comprende además al menos una carga. La carga puede ser una carga activa o una carga inactiva o una de sus mezclas. La carga puede ser en particular:

- sílices muy dispersas, preparadas, por ejemplo, mediante la precipitación de soluciones de silicato o hidrólisis a la llama de haluros de silicio, con áreas superficiales específicas en el intervalo entre 5 a 1000 m²/g, y con tamaños de partículas primarias en el intervalo de 10 a 400 nm; las sílices pueden estar opcionalmente presentes como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos tales como los de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr y Ti;
- 55 - silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio y silicatos metálicos alcalinotérreos o silicatos de calcio, con áreas superficiales específicas de BET en el intervalo de 20 a 400 m²/g y diámetros de partículas primarias en el intervalo de 10 a 400 nm;

- silicatos naturales, tales como caolín y otras sílices que se producen naturalmente;
- fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (agentes de apelmazamiento, extrudidos) o microesferas de vidrio;
- óxidos metálicos, tales como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de aluminio;
- carbonatos metálicos, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio y carbonato de cinc;
- 5 - hidróxidos metálicos, por ejemplo, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio;
- negros de humo; los negros de humo que se van a usar aquí se preparan mediante procedimientos de negro de humo, negro de horno o negro de gas y tienen preferiblemente áreas superficiales específicas de BET (DIN 66 131) en el intervalo de 20 a 200 m²/g, por ejemplo, negros de humo de SAF, ISAF, HAF, FEF o GPF;
- 10 - geles de caucho, especialmente aquellos basados en polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo y policloropreno;

o sus mezclas.

Ejemplos de cargas minerales preferidas incluyen sílices, silicatos, arcillas tales como bentonita, yeso, alúmina, dióxido de titanio, talco y las mezclas de estas. Estas partículas minerales tienen grupos hidroxilo en su superficie, que los hace actuar como hidrófilos y oleófilos. Esto agrava la dificultad de conseguir una buena interacción entre las partículas de carga y el caucho. Para muchos fines, el mineral preferido es la sílice, especialmente la sílice preparada mediante la precipitación del silicato de sodio con dióxido de carbono. Las partículas de sílice amorfa secas adecuadas para el uso de acuerdo con la presente invención pueden tener un tamaño de aglomerado de partícula promedio en el intervalo de 1 a 100 micrómetros, preferiblemente entre 10 y 50 micrómetros, y lo más preferible entre 10 y 25 micrómetros. Se prefiere que menos del 10 por ciento en volumen de los aglomerados de partículas tengan un tamaño de menos de 5 micrómetros o más de 50 micrómetros. Una sílice seca amorfa adecuada tiene además usualmente un área superficial de BET medida de acuerdo con la Norma DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, en el intervalo de 50 y 450 metros cuadrados por gramo y una absorción DBP, tal como se midió de acuerdo con la Norma DIN 53601, en el intervalo de 150 y 400 gramos por 100 gramos de sílice, y una pérdida por secado, tal como se midió de acuerdo con la norma DIN ISO 787/11, en el intervalo de entre 0 a 10 por ciento en peso. Las cargas de sílice adecuadas están disponibles con las marcas comerciales HiSil® 210, HiSil® 233 e HiSil® 243 de PPG Industries Inc. Son también adecuadas Vulkasil® S y Vulkasil® N, de Bayer AG.

A menudo, es ventajoso el uso de negro de humo como una carga. Normalmente, negro de humo está presente en el material compuesto polimérico en una cantidad en el intervalo de 20 a 200 partes en peso, preferiblemente de 30 a 150 partes en peso, de forma más preferible de 40 a 100 partes en peso. Además, puede ser ventajoso utilizar en el material compuesto polimérico de la invención una combinación de negro de humo y carga mineral. En esta combinación la relación de cargas minerales a negro de humo está normalmente en el intervalo de 0,05 a 20, preferiblemente 0,1 a 10.

El material compuesto polimérico puede comprender además ventajosamente otros cauchos naturales o sintéticos tales como BR (polibutadieno), ABR (copolímeros de butadieno / ácido acrílico-éster de alquilo C₁-C₄), CR (policloropreno), IR (poliisopreno), SBR (copolímeros de estireno/butadieno) con contenidos de estireno en el intervalo de 1 a 60 % en peso, NBR (copolímeros de butadieno acrilonitrilo) con contenidos de acrilonitrilo del 5 a 60 % en peso, HNBR con una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C de acuerdo con el test D1646 de la ASTM) de al menos 30 (caucho NBR parcial o totalmente hidrogenado), EPDM (copolímeros de etileno/propileno/dieno), FKM (fluoropolímeros o fluorocauchos), y las mezclas de los polímeros dados. Una mezcla cuidadosa con HNBR convencional reduce a menudo el coste del material compuesto polimérico sin sacrificar la procesabilidad. La cantidad de HNBR convencional y/o otros cauchos naturales o sintéticos dependerá de la condición del procedimiento que se va a aplicar durante la fabricación de los artículos conformados y está fácilmente disponible mediante unos pocos experimentos preliminares.

El material compuesto polimérico comprende opcionalmente además uno o más agentes de reticulación o sistemas de endurecimiento. La invención no está limitada a un sistema de endurecimiento especial, sin embargo, se prefiere el sistema de endurecimiento con peróxido. Por ejemplo, son adecuados los peróxidos inorgánicos u orgánicos. Se prefieren los peróxidos orgánicos, tales como dialquilperóxidos, cetilperóxidos, aralquilperóxidos, peróxidoéteres, peróxidoésteres, tales como di-terc-butilperóxido, bis-(terc-butilperoxiisopropil)-benceno, dicumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexeno-(3), 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, benzoilperóxido, terc-butilcumilperóxido y terc-butilperbenzoato. Normalmente la cantidad de peróxido en el material compuesto polimérico está en el intervalo de 1 a 12 phr (= por ciento de caucho), preferiblemente de 4 a 8 phr. Se lleva a cabo normalmente el endurecimiento posterior a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C, preferiblemente 130 a 180 °C. Los peróxidos se pueden aplicar ventajosamente en una forma unida al polímero. Están comercialmente disponibles sistemas adecuados tales como la polidispersión de T(VC) D-40 P de Rhein Chemie Rheinau GmbH, D (= polímero unido a di-terc-butilperoxi-isopropilbenceno).

La composición de caucho de acuerdo con la invención puede contener productos auxiliares adicionales para cauchos, tales como aceleradores de la reacción, aceleradores de la vulcanización, auxiliares de la aceleración de la vulcanización, antioxidantes, agentes espumantes, agentes antienviejamiento, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, estabilizantes del ozono, adyuvantes del procesamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes de soplado, colorantes alimentarios, pigmentos, ceras, extensores, ácidos orgánicos, inhibidores, óxidos metálicos, y activadores tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, que se conocen

en la industria del caucho. Se utilizan adyuvantes del caucho en cantidades convencionales, que dependen entre otros del uso previsto. Son cantidades convencionales, por ejemplo, de 0,1 a 50 % en peso, basándose en el caucho. Preferiblemente, la composición comprende en el intervalo de 0,1 a 20 phr de un ácido graso orgánico como un producto auxiliar, preferiblemente un ácido graso insaturado que tiene uno, dos o más dobles enlaces de carbono en la molécula que incluye de forma más preferible un 10 % en peso o más de un ácido dieno conjugado que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono conjugado en su molécula. Preferiblemente, aquellos ácidos grasos tienen en el intervalo de 8-22 átomos de carbono, de forma más preferible 12- 18. Los ejemplos incluyen ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oleico y sus sales de calcio, cinc, potasio y amonio. Preferiblemente, la composición comprende en el intervalo de 5 a 50 phr de un acrilato como un producto auxiliar. Se conocen los acrilatos adecuados a partir del documento EP-A1-0 319 320, in particular p. 3, l. 16 a 35, a partir del documento US-5 208 294, en particular Col. 2, l. 25 a 40, y a partir del documento US-4 983 678, en particular Col. 2, l. 45 a 62. Se hace referencia particular al acrilato de cinc, diacrilato de cinc, o dimetacrilato de cinc o a un acrilato líquido, tal como trimetilolpropanotrimetacrilato (TRIM), butanodioldimetacrilato (BDMA) y etilenglicoldimetacrilato (EDMA). Puede ser ventajoso usar una combinación de diferentes acrilatos y/o sus sales metálicas. De particular ventaja es usar a menudo acrilatos metálicos en combinación con un retardador de la progresión de la llama tal como fenoles estéricamente impedidos (por ejemplo, aminoalquilfenoles metil sustituidos, en particular 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol).

Los ingredientes del material compuesto polimérico final se mezclan juntos, adecuadamente a una temperatura elevada que puede ir de 25 °C a 200 °C. Normalmente el tiempo de mezclado no excede de una hora y un tiempo en el intervalo de 2 a 30 minutos es usualmente adecuado. La mezcla se lleva a cabo adecuadamente en un mezclador interno tal como un mezclador Banbury, o un mezclador interno en miniatura Haake o Brabender. Un mezclador de molienda de doble cilindro proporciona una buena dispersión de los aditivos en el elastómero. Un extrusor proporciona también una buena mezcla y permite también tiempos de mezcla más cortos. Es posible llevar a cabo la mezcla en dos o más etapas, y la mezcla se puede llevar a cabo en diferentes aparatos, por ejemplo, una etapa en un mezclador interno y una etapa en un extrusor. Sin embargo, debe tenerse cuidado que no se produzca una prerreticulación (= progresión de la llama) no deseada durante la etapa de mezcla. Para la composición y la vulcanización véase también: Encyclopedía of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, p. 66 y sig. (Composición) y Vol. 17, p. 666 y sig. (Vulcanización).

Debido a la baja viscosidad del material compuesto polimérico, el material compuesto polimérico es idealmente adecuado para procesarse pero sin limitarse a la tecnología de inyección por moldeo. El material compuesto polimérico puede ser también útil para moldeo por transferencia, para moldeo por compresión, o para moldeo mediante inyección líquida. El material compuesto polimérico que comprende un sistema de reticulación se introduce normalmente en un moldeo por inyección convencional y se inyecta en formas calentadas (160-230 °C) en las que tiene lugar la reticulación/vulcanización dependiendo de la composición de material compuesto polimérico y de la temperatura del molde.

El material compuesto polimérico de la invención es muy adecuado para la fabricación de un artículo conformado, tal como una junta hermética, una manguera, cojinete, estator, junta hermética para boca de pozo, placa para válvula, aislante de cableado, rueda, cilindro, junta hermética para conducción en lugar de juntas o un componente de calzado preparado mediante tecnología de moldeo por inyección.

Ejemplos

Ejemplos 1-4

Dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)bencilideno rutenio (catalizador de la metátesis de Grubb), 1-hexeno y monoclorobenceno (MCB) se adquirieron de Alfa, Aldrich Chemicals, y PPG, respectivamente, y se utilizaron tal como se recibieron.

Se llevaron a cabo las reacciones de **metátesis** en el reactor piloto de alta presión en las siguientes condiciones:

Concentración del cemento	6 % en peso
Coolefina	Etileno
Concentración de la coolefina	3,45 MPa (500 psi)
Velocidad del agitador	600 rpm
Carga del catalizador	Véase la Tabla 1
Solvente	Monoclorobenceno
Perbunan	Copolímero de butadieno-acrilonitrilo estadístico con un contenido de acrilonitrilo de 34 % en moles y una Viscosidad Mooney ML (1+4)@ 100 °C de 30 MU.

El polímero (9 kg) se disolvió en monoclorobenceno (141 kg). El reactor se calentó a la temperatura deseada y se añadieron al reactor 2 l de solución de monoclorobenceno que contenía catalizador de Grubb. El reactor se presurizó con etileno a una presión de 3,45 MPa (500 psi). Se mantuvo constante la temperatura durante la totalidad de la reacción. Se utilizó una bobina de enfriamiento conectada a un controlador de temperatura y a un sensor térmico para regular la temperatura. Se vigiló el progreso de la reacción utilizando medidas de la viscosidad de la solución

para el 6 % de los cementos.

Se llevaron a cabo las reacciones de **hidrogenación** en el mismo reactor que para la metátesis en las siguientes condiciones:

Concentración de cemento sólido	12 %
Presión de H ₂ (g)	8,27 MPa (1200 psi)
Velocidad del agitador	600 rpm
Temperatura del reactor	138 °C
Carga del catalizador (Wilkinson)	Véase la Tabla 1
Trifenilfosfina	1 phr
Solvente	Monoclorobenceno

5 Se desgasificó el cemento de la reacción de metátesis 3 veces con 0,69 MPA de H₂ (100 psi) con agitación completa. Se aumentó la temperatura del reactor a 130 °C y se añadieron 2 l de solución de monoclorobenceno que contenían catalizador de Wilkinson y trifenilfosfina al reactor. Se dejó aumentar la temperatura a 138 °C y se mantuvo constante durante la totalidad de la reacción. Se vigiló la reacción de hidrogenación midiendo el nivel de dobles enlaces residuales (RDB) en diversos intervalos utilizando la espectroscopía de IR.

De forma alternativa, se podría usar el catalizador de la metátesis de rutenio para hidrogenar el polímero.

10

Tabla 1: propiedades del polímero bruto

	Therban® A3407 como comparación	Therban® C3467 como comparación	Therban® A3907 como comparación	Therban® C4307 como comparación
Carga de Wilkinson	N/A	N/A	N/A	N/A
ML (1+4 @ 100 °C)	70	70	70	70
RDB (por IR)	< 0,9 %	5,5 %	< 0,9 %	< 0,9 %
Mn	97000	95000	97000	87000
Mw	314000	301000	298000	290000
PDI	3,2	3,2	3,1	3,3
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Carga de Grubb				
Carga de Wilkinson	0,08 phr	0,05 phr	0,08 phr	0,08 phr
ML (1+4 @ 100 °C)	38,3	32,5	39,7	34,1
RDB (por IR)	< 0,9 %	5,5 %	< 0,9 %	< 0,9 %
Mn	70000	72000	70000	67000
Mw	197000	172000	186000	184000
PDI	2,8	2,4	2,7	2,8

Ejemplos 5-6: Prueba de composición y física en receta de peróxido

Los materiales compuestos poliméricos se mezclaron en un molino abierto. Se añadieron los agentes endurecedores en un molino abierto enfriado en una etapa de mezclado separada. Las formulaciones utilizadas en esta evaluación se basaron en una receta de peróxido simplificada de acuerdo con la Tabla 2.

15 Negro de humo N 660 Sterling-V disponible de Cabot Tire Blacks. Maglite® D es un MgO disponible de C.P. Hall. Naugard® 445 es una difenilamina disponible de Uniroyal chemical. Plasthall TOTM es un trioctil trimelitato disponible de C.P. Hall.

Vulkanox® ZMB-2/C5 es una sal de cinc de 4 y 5-metil-mercapto bencimidazol disponible de Bayer AG, DIAK n° 7 es un trialilisocianurato disponible de DuPont Dow Elastomers

20 Vulcup 40KE es un 2,2'-bis (terc-butilperoxi di-isopropilbenceno) disponible de Harwick Standard.

Tabla 2: Receta de composición

Experimento	5 (comp.)	6
Therban® A3407	100	
HNBR del Ejemplo 1		100
Negro de humo, N 660 Sterling-V	50	50
Maglite® D	3	3
Naugard® 445	1	1
Vulkanox® ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0,4	0,4
Óxido de cinc (Kadox® 920) Calidad PC 216	3	3
DIAK n° 7	1,5	1,5
Vulcup 40KE	7,5	7,5

Propiedades de los materiales compuestos poliméricos

La Tabla 3 muestra un resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos del Ejemplo 5 y 6. El ejemplo 5 es para comparación. Las características de endurecimiento del MDR fueron a 1,7 Hz 1° arc, 180 °C, 30 min, 100 dNm.

5

Tabla 3: Resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos

Ejemplo	5	6
Mooney ML 1+4@100 °C		
- Polímero bruto	70	38
- Material compuesto polimérico	105	67
MH (dN.m)	57,6	47,4
ML (dN.m)	3,2	1,6
Delta del par de torsión (dN.m)	54,5	45,8
t90 (minutos)	5,9	6,3
100 % de módulo (MPa)	8,7	7,9
Tracción a la rotura (MPa)	23,8	23,3
Elongación a la rotura	188	212
Dureza Shore A	70	68
Módulo de compresión en % después de 168 h @ 150 °C	22,88	24,24

En referencia a la Tabla 3, resulta claro que aunque el peso molecular (Mw) del HNBR de Mooney bajo utilizado en el material compuesto del polímero 6 es solo del 63 % del de Therban® A3407, las propiedades físicas siguen siendo muy buenas.

- 10 Con el fin de investigar la idoneidad del moldeo por inyección, se llevó a cabo una serie de experimentos a diversas presiones en un Reovulcámetro PV 400 capilar. El procedimiento de ensayo se describe en Intern. Polymer Processing III (1988) 2, pp. 86-90.

En la Tabla 4 se proporcionan los resultados.

Tabla 4 presión frente a grado de carga

Presión	Grado de carga (%) para el material compuesto 5	Grado de carga (%) para el material compuesto 6
50 bares (5000 kPa)	4,9	10,9
75 bares (7500 kPa)	11,2	24,6
95 bares (9500 kPa)	21,4	43

- 15 Las excelentes propiedades físicas de dicho polímero de bajo peso molecular pueden atribuirse a la estrecha distribución de pesos molecular. El bajo peso molecular es se apoya en una MWD más estrecha da como resultado una viscosidad favorable, lo que permite los procedimientos de moldeo por inyección para producir artículos conformados con una velocidad doble en comparación con el HNBR regular.

Ejemplos 7-10: composición y prueba física en receta de azufre

- 20 Los materiales compuestos poliméricos se mezclaron en un molino abierto. Se añadieron los agentes endurecedores

en un molino abierto enfriado en una etapa de mezclado separada. Las formulaciones utilizadas en esta evaluación se basaron en una receta de azufre simplificada de acuerdo con la Tabla 5.

- 5 Negro de humo N 660 Sterling-V disponible de Cabot Tire Blacks.
 Naugard® 445 es una difenilamina disponible de Uniroyal Chemical.
 Vulkanox® ZMB-2/C5 es una sal de cinc de 4 y 5-metil-mercapto bencimidazol disponible de Bayer AG
 Vulkacit CZ/EG-C es una benzothiazil-2-ciclohexil sulfonamida disponible de Bayer AG.
 Vulkacit Thiuram/C es un tetrametiltiuram disulfuro disponible de Bayer AG.
 El azufre Spider es un azufre elemental disponible de C.P. Hall.

Tabla 5: Receta de composición

Experimento	7 (comp.)	8	9	10
HNBR del ejemplo 3	0	30	70	100
Negro de humo, N 660 Sterling-V	50	50	50	50
Ácido esteárico Emersol 132 NF	1	1	1	1
Naugard 445	1	1	1	1
Vulkanox ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0,4	0,4	0,4	0,4
Óxido de cinc (Kadox 920) Calidad PC 216	3	3	3	3
Azufre Spider	0,5	0,5	0,5	0,5
Vulkacit CZ/EG-C (CBS)	0,5	0,5	0,5	0,5
Vulkacit Thiuram/c (D)	2	2	2	2

- 10 Propiedades de los materiales compuestos poliméricos

La tabla 6 muestra un resumen de las propiedades de los materiales compuestos de los ejemplos 7-10. El Ejemplo 7 es para comparación. Las características del endurecimiento de MDR fueron a 1,7 Hz, 1° arc, 170 °C, 30 min, 100 dNm.

Tabla 6. Resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos

Ejemplo	7	8	9	10
Mooney ML 1+4@100 °C				
- Polímero bruto	70			32,5
- Material compuesto polimérico	90,9	84,1	68,2	56,0
MH (dN.m)	44,4	44,2	41,7	36,2
ML (dN.m)	2,5	2,3	1,5	1,0
Delta del par de torsión (dN.m)	41,9	42	40,2	35,2
t90 (minutos)	2,8	2,9	3,3	3,9
100 % del módulo (MPa)	3,9	4,1	3,9	3,5
Tracción a la rotura (MPa)	23,97	24,48	23,75	22,27
Elongación a la rotura (%)	440	456	487	512
Dureza Shore A	68	68	66	66
Módulo de compresión en % después de 168h @ 150°C	66,27	62,72	64,38	69,63

- 15 **Ejemplos 11-12: Prueba de composición y física en mezclas con Levapren®**

La Tabla 7 muestra un resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos de los Ejemplos 11-12. El Ejemplo 11 es para comparación. Las características del endurecimiento del MDR fueron a 1,7 Hz, 1° arc, 180 °C, 30 min, 100 dNm.

Levapren® 700 HV es un copolímero de acetato de vinilo/etileno al 70 % disponible de Bayer AG.

- 20

Tabla 7: Receta de composición

Experimento	11 (comp.)	12
Therban® A3407	70	
HNBR del Ejemplo 3		70
Levapren® 700 HV	30	30
Negro de humo, N 660 Sterling-V	50	50

ES 2 401 638 T3

Maglite® D	3	3
Naugard® 445	1	1
Plasthall® TOTM	5	5
Vulkanox® ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0,4	0,4
Óxido de cinc (Kadox® 920) Calidad PC 216	3	3
DIAK nº 7	1,5	1,5
Vulcup 40KE	7,5	7,5

Propiedades de los materiales compuestos poliméricos

Tabla 8 resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos

Ejemplo	11	12
Mooney ML 1+4@100 °C		
- Polímero bruto (HNBR)	69	40
- Polímero bruto (Levapren H 700 HV)	27	27
- Material compuesto polimérico	66	46
MH (dN.m)	54	48,3
ML (dN.m)	2,4	1,5
Delta del par de torsión (dN.m)	51,5	46,8
t90 (minutos)	5,4	5,6
100 % del módulo (MPa)	10,4	9,9
Tracción a la rotura (MPa)	24	23,9
Elongación a la rotura (%)	181	196
Dureza Shore A	71	69
Módulo de compresión en % después de 168h @ 150°C	20,76	25,04

Ejemplos 13-16: Prueba de composición y física en mezclas con un HNBR comercialmente disponible con un contenido de ACN de 39 % en moles

- 5 La Tabla 9 muestra un resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos de los Ejemplos 13-16. El Ejemplo 13 es para comparación. Las características de endurecimiento del MDR fueron a 1,7 Hz, 1° arc, 180 °C, 30 min, 100 dNm.

Tabla 9 Receta de composición

Experimento	13	14	15	16
Therban® A3907	100	85	70	50
HNBR del Ejemplo 3		15	30	50
Negro de humo, N 660 Sterling-V	50	50	50	50
Maglite® D	3	3	3	3
Naugard® 445	1,1	1,1	1,1	1,1
Vulkanox® ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0,4	0,4	0,4	0,4
Óxido de cinc (Kadox® 920)	3	3	3	3
DIAK nº 7	1,5	1,5	1,5	1,5
Vulcup 40KE	7,5	7,5	7,5	7,5

Tabla 10 Resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos

Ejemplo	13	14	15	16
Mooney ML 1+4@100 °C				
- Material compuesto polimérico	98	91	81	70
MH (dN.m)	49,3	48,2	46,4	44,9
ML (dN.m)	2,6	2,4	2,1	1,9

Delta del par de torsión (dN.m)	46,7	45,8	44,3	43,1
t90 (minutos)	5,6	5,7	5,9	6,1
100 % del módulo (MPa)	7,45	7,09	7,01	6,51
Tracción a la rotura (MPa)	25,0	25,5	24,4	24,8
Elongación a la rotura (%)	235	255	232	261
Dureza Shore A	67	67	66	64
Módulo de compresión en % después de 168h @ 150°C	22,1	24,5	23,1	24,5

La Tabla 11 muestra un resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos de los Ejemplos 17-20. El Ejemplo 17 es para comparación, las características de endurecimiento del MDR fueron a 1,7 Hz, 1° arc. 180 °C, 30 min, 100 dNm.

5

Tabla 11 Receta de composición

Experimento	17	18	19	20
Therban® A3907	100	85	70	50
HNBR del Ejemplo 3		15	30	50
Negro de humo, N 660 Sterling-V	50	50	50	50
Maglite® D	3	3	3	3
Naugard® 445	1,1	1,1	1,1	1,1
Vulkanox® ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0,4	0,4	0,4	0,4
Óxido de cinc (Kadox® 920)	3	3	3	3
DIAC nº 7	1,5	1,5	1,5	1,5
Vulcup 40KE	7,5	7,5	7,5	7,5

Tabla 12 Resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos

Ejemplo	17	18	19	20
Mooney ML 1+4@100 °C				
- Material compuesto polimérico	86	85	75	67
MH (dN.m)	43,7	44,2	43,4	42,9
ML (dN.m)	1,7	2,0	1,9	1,7
Delta del par de torsión (dN.m)	42	42,2	41,6	41,2
t90 (minutos)	6,3	6,1	6,1	6,3
100 % del módulo (MPa)	7,75	7,31	6,37	6,86
Tracción a la rotura (MPa)	25,4	25,7	24,8	24,1
Elongación a la rotura (%)	248	279	272	260
Dureza Shore A	67	67	66	65
Módulo de compresión en % después de 168h @ 150°C	24,3	23,1	23,4	23,4

Ejemplos 21-22: Prueba de composición y física en una formulación en blanco

La tabla 13 muestra un resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos de los ejemplos 21-22. El Ejemplo 21 es para comparación. Las características de endurecimiento del MDR fueron a 1,7 Hz, 1° arc, 180 °C, 30 min, 100 dNm.

10

Hi-Sil 233 es una sílice amorfa hidratada precipitada disponible de Harwick Standard.

Silane A-174 DLC es un agente de acoplamiento disponible de Harwick Standard. La Arcilla de Caolín Satintone SP-33 está disponible de Engelhard.

15

Aflux 54 es un pentaeritritil tetraestearato disponible de Rhein Chemie. Saret 517 es un coagente disponible de Sartomer.

TP-95 es un di(butoxi-etoxi-etil) adipato disponible de Morton International.

Kronos (Titanox) 1000 está disponible de Kronos Titan.

TAIC-DLC-A es un trietil isocianurato.

Tabla 13 Receta de composición

Experimento	21	22
Therban® A3406	100	
HNBR del Ejemplo 4		100
Hi-SIL 233	25	25
Silane A-174 DLC	1,5	1,5
Arcilla de Caolín Satintone SP-33	30	30
Aflux 54	2	2
Saret 517	2	2
TP-95	20	
Kronox (Titanox) 1000	2	2
Maglite® D	5	5
Naugard® 445	1,1	1,1
Ácido Esteárico Emersol 132 NF	0,5	0,5
Vulkanox® ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0,4	0,4
Óxido de cinc (Kadox® 920)	5	5
TAIC-DLC-A	5,12	5,12
Vulcup 40KE	10	11

Tabla 14 resumen de las propiedades de los materiales compuestos poliméricos

Ejemplo	21	22
Mooney ML 1+4@100 °C		
- Material compuesto polimérico	44,7	49,7
MH (dN.m)	55,4	86
ML (dN.m)	1,6	0,6
Delta del par de torsión (dN.m)	53,7	84,4
t90 (minutos)	4,6	4,6
Ensayo de tracción (sin envejecimiento)		
100 % de módulo (MPa)	6,6	13
Tracción a la rotura (MPa)	14,4	16,1
Elongación a la rotura	222	132
Dureza Shore A	70	80
Ensayo de tracción (con envejecimiento @ 150 °C 168 h aire caliente)		
100 % de módulo (MPa)	13,4	20
Tracción a la rotura (MPa)	19,5	21,3
Elongación a la rotura	173	106
Dureza Shore A	82	83
Cambio en la tensión @ 100 (%)	104	54
Cambio en la tracción a la rotura (%)	35	32
Cambio en la elongación a la rotura (%)	-22	-20
Cambio en la dureza Shore A (pts)	12	3

- 5 En referencia a la Tabla 14, resulta claro que cuando se compone con un compuesto con la misma Viscosidad Mooney, se puede utilizar el HNBR de Mooney baja usado en el material compuesto 22 sin plastificante. Esto da como resultado un procesamiento igual y unas propiedades físicas sin envejecer mejoradas.

El inferior nivel de plastificante conduce a una mejora de la Relajación de la Tensión C (CSR) que se traduce a y mejora la retención de la Fuerza Inicial, tal como se muestra en la Figura 1: "Relajación del 25 % de la tensión Compresiva de la Tracción Compresiva, 150 °C".

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto polimérico que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y opcionalmente, al menos un agente de reticulación.
- 5 2. Un material compuesto polimérico de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la viscosidad Mooney del polímero bruto (ML 1+4 @ 100 °C) es menos de 40.
3. Un material compuesto polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en el que el material compuesto polimérico comprende un sistema de endurecimiento con peróxido o azufre.
- 10 4. Un procedimiento para preparar un material compuesto polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que se mezclan al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y opcionalmente al menos un agente de reticulación.
- 15 5. Un procedimiento para la fabricación de un artículo conformado que comprende la etapa de moldear por inyección un material compuesto polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad Mooney (ML 1 +4 @ 100 °C) en el intervalo de 30 a menos de 45 y un índice de polidispersidad de menos de 2,9, al menos una carga y al menos un agente de reticulación.
- 20 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el artículo conformado es una junta hermética, una manguera, un cojinete, un estator, una junta hermética para boca de pozo, una placa para válvula, un aislante de cableado, una rueda, un cilindro, cintas, una junta de fijación en sitio o una junta hermética para conducción.

