

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 123**

51 Int. Cl.:

C08L 23/22 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2007 E 07115493 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 1897912**

54 Título: **Vulcanizados termoplásticos curados con peróxido que comprenden caucho de butilo**

30 Prioridad:

08.09.2006 US 843161 P

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

22.08.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RESENDES, RUI;
BEILBY, JON;
PUGSLEY, JUDY;
KRISTA, RAYNER y
FERRARI, LORENZO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 420 123 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

Vulcanizados termoplásticos curados con peróxido que comprenden caucho de butilo

Campo de la invención

La presente invención se refiere a vulcanizados termoplásticos curados con peróxido que comprenden un termoplástico y un elastómero de isomonoolefina-multiolefina, tal como caucho de butilo. De manera más particular, la invención se refiere a vulcanizados termoplásticos curados con peróxido en los que el elastómero comprende al menos un 3,5 % en moles de multiolefina con el fin de facilitar el curado con peróxido. Los vulcanizados termoplásticos de acuerdo con la presente invención resultan útiles en la preparación de artículos conformados para aplicaciones de alta pureza, tales como tapas de condensador, componentes médicos y componentes de pilas de combustible.

Antecedentes

El desarrollo de nuevas fibras elásticas por parte de Du Pont (documento de EE.UU. 2.623.031) y poliuretanos termoplásticos por parte de B.F. Goodrich (documento de EE.UU. 2.871.218) han conducido a una nueva clase de materiales conocidos como elastómeros termoplásticos (TPE). Por debajo de sus respectivas temperaturas de reblandecimiento, estos materiales poseen características físicas normalmente observadas para los compuestos que están basados en elastómeros termoestables con los atributos de aptitud de procesamiento de los termoplásticos tradicionales. Tras estos descubrimientos seminales, Gessler et. al. (documento de EE.UU. 3037954) describieron la preparación de una nueva categoría de TPE conocidos como vulcanizados termoplásticos (TPV). Los TPV son comercializados por medio de la presencia de una fase elastomérica, termoestable, dispersa, presente en el interior de la fase continua termoplástica. Esta clase de TPE se prepara por medio de un procedimiento de vulcanizado dinámico en el cual se dispersa la fase elastomérica, bajo cizalladura constante, a lo largo de una matriz termoplástica al tiempo que se produce el vulcanizado. Este procedimiento garantiza una distribución uniforme del material termoestable en el interior de la matriz plástica además de minimizar el tamaño de dominio termoestable y la distribución de tamaño de dominio. El trabajo pionero de Gessler et. al. estableció el fundamento para los desarrollos futuros de TPV que últimamente han conducido a la introducción de la clase de TPV más importante desde el punto de vista comercial, comercializada por Monsanto con el nombre comercial de Santoprene® (documento de EE.UU. 4.130.535 y el documento de EE.UU. 4.311.628). Santoprene® está basado en una fase de EPDM dinámicamente vulcanizada, dispersada en el interior de una matriz continua de polipropileno (PP).

El copolímero aleatorio de isobutileno (IB) e isopreno (IP) es un elastómero sintético comúnmente denominado como caucho de butilo (IIR). Desde 1940, IIR ha sido preparado por medio de un procedimiento de suspensión en el cual se copolimeriza aleatoriamente isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno (1-2 % en moles). La estructura de la cadena principal de IIR (Figura 1), que mayoritariamente está formada por segmentos de poliisobutileno, imparte impermeabilidad frente al aire superior, estabilidad oxidativa y excelente resistencia frente a la fatiga a este material (véase Chu, C.Y. and Vukov, R., *Macromolecules*, 18, 1423-1430, 1985).

La primera aplicación principal de IIR fue en los tubos internos de neumáticos. A pesar de los bajos niveles de insaturación de la cadena principal (aproximadamente de 0,8-1,8 % en moles), IIR posee actividad de vulcanizado suficiente para la aplicación de tubo interno. Con la evolución del revestimiento interno de los neumáticos, se hizo necesario mejorar la actividad de curado de IIR hasta niveles normalmente encontrados en los elastómeros convencionales basados en dieno tales como caucho de butadieno (BR) o caucho de estireno-butadieno (SBR). A tal fin, se desarrollaron calidades halogenadas de caucho de butilo. El tratamiento de disoluciones orgánicas de IIR con cloro elemental o bromo da como resultado el aislamiento de caucho de halobutilo (HIIR), tal como clorobutilo (CIIR) y caucho de bromobutilo (BIIR) (Figura 2). Estos materiales están comercializados por medio de la presencia de haluros alílicos reactivos a lo largo de la cadena principal del polímero.

En la preparación de TPV basado en calidades disponibles comercialmente de caucho de butilo, se dispone de varios envases de curado que son compatibles con IIR y/o HIIR. Se puede vulcanizar el caucho de butilo regular con un sistema de curado tradicional de acelerador de azufre o uno basado en resinas fenólicas. Con calidades halogenadas de caucho de butilo, se incrementa la versatilidad de curado. Además de los sistemas de curado basados en azufre tradicional o resina fenólica, se puede curar el caucho de halobutilo con nitrógeno polifuncional o nucleófilos basados en azufre, bismaleimidias o ácidos de Lewis tales como ZnO. De hecho, el primer ejemplo de un TPV como el proporcionado por Gessler et al., estaba formado por una fase elastomérica de clorobutilo curada con ZnO dispersada en el interior de una matriz continua de polipropileno. A la hora de seleccionar el tipo de butilo sobre el cual se encuentra basado TPV, halobutilo posee un número de desventajas. Independientemente del sistema de curado empleado, es bien sabido por los expertos en la técnica que los artículos curados basados en caucho de halobutilo contienen cantidades pequeñas de haluros orgánicos que surgen a partir de la degradación térmica inducida por vulcanización. Aunque los niveles de haluros orgánicos son bastante pequeños, la presencia puede excluir el uso de TPV basado en halobutilo en una variedad de aplicaciones farmacéuticas y de bienes de consumo.

Aunque IIR carece de cualquier haluro orgánico o precursores de haluro orgánico, la versatilidad de curado de este material se encuentra mucho más limitada que la del caucho de halobutilo. Por razones similares a las descritas

anteriormente, el uso de sistemas de curado con acelerador de azufre puede verse como problemática para los usos y bienes farmacéuticos y de consumo. En este caso, se crean sulfuros orgánicos o inorgánicos en forma de subproductos del procedimiento de vulcanizado. El uso de un sistema de curado basado en azufre presenta la desventaja añadida de producir reticulaciones de oligosulfuro de limitada estabilidad térmica. El sistema de curado de bajo contenido de azufre posee enlaces C-S que presentan una energía de disociación de 285 kJ/mol. Un sistema de curado con azufre tradicional posee reticulaciones de oligo-azufre con energías de enlace covalente S-S que varían de 155-270 kJ/mol (Sartomer Cure Concepts Volumen 1). Debido a las temperaturas de procesado necesarias para fundir y/o reblandecer el componente termoplástico de un TPV dado, el uso de sistemas de curado basados en azufre resulta problemático.

El uso de un sistema de curado basado en resina fenólica con IIR da lugar a artículos curados que poseen una excelente resistencia térmica, flexibilidad en cuanto a resistencia frente a la fatiga y bajos niveles de deformación permanente por compresión. Para los TPV basados en IIR, los sistemas de curado con resina fenólica son superiores a los envases de curado con azufre tradicionales (reticulaciones C-C más fuertes frente a reticulaciones S-C y C-S más lábiles). De hecho, un TPV basado en IIR curado con resina es una forma disponible AES bajo el nombre comercial de Trefsin®. Trefsin® se usa en aplicaciones en las cuales se requieren niveles elevados de impermeabilidad por un lado frente a gases y por otro frente a la humedad.

Aunque el uso de sistemas de curado con resina evita las limitaciones de estabilidad que normalmente se encuentran con los sistemas de curado basados en azufre, existen otras limitaciones. De manera específica, los TPV curados con resina son más higroscópicos y se pueden decolorar. Con el fin de minimizar la aparición de defectos, se puede retirar el exceso de humedad absorbida a lo largo de un procedimiento de secado, a alta temperatura y duradero, antes de la fabricación del artículo. La tendencia de estos materiales a decolorar necesita cargas más elevadas de pigmentos o el uso de tipos adicionales de pigmentos (K. Naskar, J. W. M. Noordermeer, Novel Peroxides as Crosslinking Agents in Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomers, documento otorgado en 2006 IRC, Lyon, Francia).

Los sistemas de curado con peróxido ofrecen varias ventajas con respecto a los sistemas de curado comentados anteriormente. Normalmente, los compuestos curados con peróxido muestran tasas de curado extremadamente rápidas y los artículos curados resultantes tienden a poseer una excelente resistencia térmica y una baja deformación permanente por compresión. Además, las formulaciones aptas para curado con peróxido son consideradas como "limpias" ya que no contienen ninguna impureza apta para extracción y no provocan decoloración. Por tanto, se usan artículos de caucho limpio, por ejemplo, en tapas para condensador, dispositivos biomédicos, dispositivos farmacéuticos (tapones en viales que contienen medicinas, porta-agujas para jeringas) y posiblemente en el sellado de pilas de combustible. Cuando se requieren altos niveles e impermeabilidad frente a gases y humedad, un TPV de butilo curado con peróxido resultaría deseable. De manera específica, evitando el uso de caucho de halobutilo o caucho de butilo regular con sustancias de curado basadas en azufre, también se elimina la posibilidad de disponer del artículo acabado contaminado con sulfuros o haluros orgánicos y/o inorgánicos aptos para extracción. Cuando se compara con un TPV basado en butilo que ha sido curado con resina, el TPV de butilo curado con peróxido no posee niveles elevados de naturaleza higroscópica ni tampoco tendencia a la decoloración. Estas mejoras serían un beneficio particular para las aplicaciones de bienes farmacéuticos y de consumo.

Resulta bien aceptado que poliisobutileno y el caucho de butilo descomponen bajo la acción de peróxidos orgánicos. Además, el documento de EE.UU. 3.862.265 y el documento de EE.UU. 4.749.505 muestran que los copolímeros de iso-monoolefina C₄ a C₇ con hasta el 10 % en peso de isopreno o hasta el 20 % en peso de para-alkylestireno experimentan una disminución de peso molecular cuando son sometidos a mezcla de alta cizalladura. Este efecto se mejora en presencia de iniciadores de radicales libres tales como peróxidos, y resulta indeseable en aplicaciones de TPV. Recientemente, se ha descrito la preparación de compuestos aptos para curado con peróxido y basados en butilo que emplean el uso de nuevas calidades de caucho de butilo con elevado contenido de isopreno (IP) que se puede producir en un procedimiento continuo, en la solicitud de patente relacionada de Canadá 2.418.884. De manera específica, el documento CA 2.418.884 describe la preparación continua de IIR con niveles de isopreno que varían del 3 al 8 % en moles. La capacidad para curar con peróxido estas nuevas calidades de IIR ha sido descrita en la solicitud de patente de Canadá CA 5.458.741.

50 **Sumario de la invención**

En el presente documento, se describe la preparación de una nueva clase de TPV basados en butilo en la cual la fase elastomérica dispersada es, por ejemplo, caucho de butilo de elevado contenido en isopreno, curado con peróxido y vulcanizado de forma dinámica.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un vulcanizado termoplástico curado con peróxido que comprende: un termoplástico; y, un elastómero no halogenado que comprende unidades de repetición procedentes de al menos un monómero de isomonoolefina C₄ a C₇ y al menos un 3,5 % en moles de unidades repetidas derivadas de al menos un monómero de multiolefinas C₄ a C₇.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un vulcanizado termoplástico preparado: proporcionando un termoplástico; proporcionando un elastómero no halogenado que comprende unidades de

repetición procedentes de al menos un monómero de isomonoolefina C₄ a C₇ y al menos un 3,5 % en moles de unidades de repetición procedentes de al menos un monómero de multiolefina C₄ a C₇; proporcionando un sistema de curado con peróxido activado térmicamente; y mezclando el material termoplástico y el elastómero no halogenado junto con el sistema de curado con peróxido a una temperatura de al menos 100 °C con el fin de formar el vulcanizado termoplástico.

Breve descripción de los dibujos

Habiendo resumido la invención, a continuación se describen sus realizaciones preferidas a modo de ejemplo con referencia a las figuras que acompañan, en las cuales:

La Figura 1 es una ilustración de la técnica anterior del caucho de butilo (IIR); y

La Figura 2 es una ilustración de la técnica anterior de la estructura de caucho de halobutilo (HIIR).

Descripción detallada

La invención no se encuentra limitada a una monoolefina o isolefina especial. No obstante, se prefieren isomonoolefinas dentro del intervalo de 4 a 16 átomos de carbono, en particular de 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. La más preferida es isobuteno.

La invención no se encuentra limitada a una multiolefina especial. Se puede usar cada multiolefina copolimerizable con la isolefina conocida por parte del experto en la técnica. No obstante, preferentemente, se usan multiolefinas dentro del intervalo de 4-14 átomos de carbono, tales como 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, ciclopentadieno, metilciclopentadieno, ciclohexadieno, 1-vinil-ciclohexadieno y sus mezclas, en particular dienos conjugados. De forma particularmente preferida, se usa isopreno.

En la presente invención, también se puede usar β -pineno como comonómero para la isolefina. Como monómeros opcionales se puede usar cualquier monómero copolimerizable con las isolefinas y/o dienos conocidos por el experto en la técnica. Preferentemente, se usan α -metilestireno, p-metil-estireno, cloroestireno, ciclopentadieno y metilciclopentadieno. También se pueden usar indeno y otros derivados de estireno en la presente invención.

El contenido de multiolefina es al menos mayor del 3,5 % en moles, más preferentemente mayor del 4,0 % en moles, incluso más preferentemente mayor del 4,5 % en moles, incluso más preferentemente mayor del 5,0 % en moles, todavía más preferentemente mayor del 6,0 % en moles, incluso más preferentemente mayor del 7,0 % en moles, incluso todavía más preferentemente mayor del 7,5 % en moles.

El polímero de butilo además comprende unidades procedentes de uno o más agentes de reticulación de multiolefina. La expresión agente de reticulación es conocida por el experto en la técnica y se entiende que indica un compuesto que provoca la reticulación química entre las cadenas poliméricas en oposición a un monómero que se añade a la cadena. Algunos ensayos preliminares sencillos revelan si un compuesto actuará como monómero o como agente de reticulación. La elección del agente de reticulación no se encuentra particularmente restringida. Preferentemente, la reticulación comprende un compuesto de hidrocarburo multiolefínico. Ejemplos de estos son norbornadieno, 2-isopropenilnorborneno, 2-vinil-norborneno, 1,3,5-hexatrieno, 2-fenil-1,3-butadieno, divinilbenceno, diisopropenilbenceno, diviniltolueno, divinilxileno y sus derivados alquil-sustituídos de C₁ a C₂₀. Más preferentemente, el agente de reticulación de multiolefina es divinilbenceno, diisopropenilbenceno, diviniltolueno, divinilxileno y sus derivados alquil sustituidos C₁ a C₂₀, y o mezclas de los compuestos proporcionados. De manera más preferida, el agente de reticulación de multiolefina comprende divinilbenceno y/o diisopropenilbenceno.

Preferentemente, la mezcla de monómero usada para preparar el elastómero comprende, dentro del intervalo del 80 % al 95 % en peso, al menos un monómero de isomonoolefina, dentro del intervalo del 4,0 % al 20 % en peso al menos un monómero de multiolefina y dentro del intervalo del 0,01 % al 1 % en peso al menos un agente de reticulación de multiolefina. Más preferentemente, la mezcla monomérica comprende dentro del intervalo del 83 % al 94 % en peso al menos un monómero de isomonoolefina, dentro del intervalo del 5,0 % al 17 % en peso un monómero de multiolefina y dentro del intervalo del 0,01 % al 1 % en peso al menos un agente de reticulación de multiolefina. Del modo más preferido, la mezcla monomérica comprende dentro del intervalo del 85 % al 93 % en peso al menos un monómero de isolefina, dentro del intervalo del 6,0 % al 15 % en peso al menos un monómero de multiolefina y dentro del intervalo del 0,01 % al 1 % en peso al menos un agente de reticulación de multiolefina.

Preferentemente, el peso molecular medio expresado en peso, M_w, del elastómero es mayor que 240 kg/mol, más preferentemente mayor que 300 kg/mol, incluso más preferentemente mayor que 500 kg/mol, incluso más preferentemente mayor que 600 kg/mol, incluso más preferentemente mayor que 700 kg/mol.

Se puede usar cualquier material termoplástico conocido por los expertos en la técnica como apropiado para su uso en la formación de vulcanizados termoplásticos. Preferentemente, el termoplástico o termoplásticos seleccionados

se funden a temperaturas dentro del intervalo de 60 a 250 °C. Ejemplos de termoplásticos apropiados incluyen polipropileno, polietileno, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), resinas alílicas, alcohol etileno vinílico, fluoroplásticos, poliacetales, poliácridatos, poliácrlonitrilos, poliamidas, poliimididas, policarbonatos, poliésteres, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(cloruro de vinilideno) o sus mezclas.

Preferentemente, la cantidad proporcionada de elastómero es del 20 al 80 % en peso del termoplástico, más preferentemente del 30 al 70 % en peso, incluso más preferentemente del 40 al 60 % en peso. El elastómero se mezcla con el termoplástico y preferentemente se dispersa de manera uniforme por todo el termoplástico, con el fin de que el vulcanizado de termoplástico formado tras curado de la mezcla con peróxido presente propiedades sustancialmente consistentes a lo largo de todo el mismo. Se puede usar cualquier procedimiento de mezcla apropiado o equipamiento que logre la dispersión uniforme del elastómero en el termoplástico; por ejemplo, se puede usar un dispositivo de mezcla interna, un molino o un dispositivo de extrusión. En un procedimiento preferido, se proporcionan el termoplástico y el elastómero en forma de microgránulos o perlas y se mezclan usando un dispositivo de extrusión que produce condiciones suficientes para fundir al menos el termoplástico y preferentemente tanto el termoplástico como el elastómero. El termoplástico y el elastómero se pueden proporcionar al dispositivo de extrusión bien juntos o bien de forma secuencial. La temperatura del termoplástico y del elastómero en el interior del dispositivo de extrusión durante la mezcla es preferentemente de al menos 100 °C, más preferentemente de al menos 130 °C, incluso más preferentemente de al menos 150 °C, incluso más preferentemente de al menos 160 °C, incluso más preferentemente de al menos 170 °C.

Una vez que se han mezclado bien el termoplástico y el elastómero, se usa un sistema de curado con peróxido para formar el vulcanizado termoplástico. Los sistemas de curado con peróxido apropiados son bien conocidos por las personas expertas en la técnica y normalmente emplean un peróxido activado para iniciar las reacciones de reticulación de vulcanizado. La invención no se encuentra limitada a un sistema de curado con peróxido especial. Por ejemplo, los peróxidos orgánicos o inorgánicos resultan apropiados. Se prefieren peróxidos orgánicos tales como dialquilperóxidos, cetilperóxidos, aralkilperóxidos, éteres de peróxido o ésteres de peróxido. Ejemplos de peróxidos apropiados para su uso en el sistema de curado con peróxido incluyen 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano-3, di-terc-butil peróxido, 2,5-dimetil-2,5-(di-terc-butilperoxi)hexano, terc-butil cumil peróxido, di-(2-terc-butilperoxi isopropil)benzeno, dicumil peróxido, butil 4,4-di-(terc-butilperoxi)valerato, 1,1-di-(terc-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano, terc-butil-peroxibenzoato, terc-butil peroxi 3,5,5-trimetilhexanoato, dibencil peróxido, di(4-metilbenzoi)peróxido, di-2,4-diclorobenzoi peróxido o sus mezclas. Normalmente, la cantidad de peróxido en el compuesto se encuentra dentro del intervalo de 1 a 10 phr (phr = por ciento de caucho), preferentemente de 1 a 5 phr. Se puede usar un antioxidante junto con el peróxido como parte del sistema de curado con peróxido. Normalmente, el curado se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente de 130 a 180 °C. Los peróxidos de podrían aplicar de manera ventajosa en una forma unida a un polímero. Los sistemas apropiados se encuentran disponibles comercialmente, tales como Polydispersion® T(VC) D-40 de Rhein Chemie Rheinau GmbH, D (un polímero unido a di-terc-butilperoxi-isopropilbenzeno).

En una realización preferida, se añade el sistema de curado con peróxido a termoplástico mixto y el elastómero en el dispositivo de extrusión. El sistema de curado con peróxido bien se mezcla con el termoplástico y el elastómero antes de iniciar el vulcanizado o de manera concurrente con el mismo, dependiendo de la temperatura empleada en la etapa de mezcla del dispositivo de extrusión. Si se mezcla a temperaturas por debajo de la temperatura necesaria para iniciar térmicamente la reticulación de peróxido, se aumenta la temperatura para formar el vulcanizado termoplástico.

El vulcanizado termoplástico se puede usar para crear una variedad de artículos conformados que son particularmente apropiados para aplicaciones de alta pureza. Los artículos conformados se pueden formar por medio de cualquier procedimiento apropiado, por ejemplo moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado o similar. Los artículos conformados pueden comprender, por ejemplo, tapas para condensador, componentes médicos, tales como componentes de dispositivos biomédicos o dispositivos farmacéuticos (por ejemplo, tapones en viales que contienen medicinas, porta-agujas para jeringas, etc.) y/o en componentes de pilas de combustible tales como sellantes.

De manera sorprendente, los artículos conformados preparados a partir de vulcanizados termoplásticos de la presente invención exhiben buena aptitud de reciclado. Tras el reciclado, los artículos conformados de la presente invención exhiben una pérdida relativamente pequeña de resistencia a la tracción y estiramiento último. Los vulcanizados termoplásticos de la presente invención exhiben una pérdida de resistencia a la tracción y estiramiento último (en comparación con los valores iniciales para esas propiedades) de menos del 55 % tras tres iteraciones de reciclado. La aptitud de reciclado de los TPV de acuerdo con la presente invención es un beneficio ambiental importante, en particular en las aplicaciones de mercado en masa tales como las pilas de combustible.

Los vulcanizados termoplásticos de la presente invención pueden comprender cargas minerales o no minerales del tipo conocido por las personas expertas en la técnica que resultan apropiadas para su uso con caucho de butilo o compuestos de caucho de butilo. Las cantidades son, de manera convencional, del 1 al 50 % en peso del vulcanizado termoplástico. Las cargas se pueden añadir al dispositivo de extrusión durante la mezcla del termoplástico con el elastómero y/o con el propio elastómero durante su formación. Ejemplos de cargas apropiadas

5 incluyen negro de carbono, talco, sílice, dióxido de titanio, etc. Los vulcanizados termoplásticos de la presente invención también pueden contener otros productos auxiliares para cauchos, tales como aceleradores de reacción, aceleradores de vulcanizado, sustancias auxiliares de aceleración de vulcanizado, antioxidantes, agentes de formación de espuma, agentes antienviejimiento, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, estabilizadores de ozono, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, adherentes, agentes de soplado, colorantes, pigmentos, ceras, expansores, ácidos orgánicos, inhibidores, óxidos metálicos y activadores tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, etc., que resultan conocidos en la industria del caucho.

A continuación, se describen otras características de la invención haciendo referencia a los Ejemplos siguientes.

Experimental

10 **Equipamiento**

Se determinaron las propiedades de dureza y deformación por esfuerzo con el uso de un durómetro de tipo A-2 siguiendo los requisitos de ASTM D-2240. Se generaron los datos de deformación por esfuerzo a 23 °C de acuerdo con los requisitos del Procedimiento A de ATSM D-412. Se usaron cortes de probetas del troquel C a partir de láminas de tensión de 2 mm de espesor (formadas en una prensa a 15.000 psi durante un total de 14 minutos a 15 temperaturas iguales o mayores que el punto de ebullición del material de matriz termoplástico). Los espectros RMN ¹H fueron registrados con un espectrómetro de Bruker DRX500® (500,13 MHz 1H) en CDCl₃ con desplazamientos químicos referenciados frente a tetrametilsilano. Se prepararon TPV con el uso de un molino estándar de Farrel de 150 mm de diámetro y un Brabeder Intelli-Torque Plasticorder®.

Materiales

20 Se usaron todos los reactivos, a menos que se especificara lo contrario, tal y como se recibieron de Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario). Se usó IIR (RB301)TM tal y como fue suministrado por LANXESS Inc. y se usó EPDM (Buna EP G 5450)TM tal y como fue suministrado por LANXESS Corp. Se usó HVA#2TM (Coagente) tal y como fue suministrado por DuPont Canada Inc, se usó Sunpar 2280TM (Plastificante) tal y como fue suministrado por R.E. Carroll Inc., se usó Irganox 1010TM (Antioxidante) tal y como fue suministrado por Ciba Specialty Chemicals Corp., 25 se usó Negro de Carbono IRB#7TM (Carga) tal y como fue suministrado por Balentine Enterprises Inc y se usó Triganox 145-45B-pdTM (Peróxido) tal y como fue suministrado por H.M. Royal.

Ejemplo 1, Preparación de Caucho de Butilo que Contiene un 7,5 % en moles de Isopreno.

30 El siguiente ejemplo ilustra la producción, por medio de un procedimiento continuo, de una nueva calidad de IIR que posee un contenido de isopreno de hasta el 8,0 % en moles y una viscosidad de Mooney (ML 1+8 @ 125 °C) entre 35 y 40 MU.

La composición de alimentación de monómero estaba formada por el 4,40 % en peso de isopreno (IP o IC5) y el 25,7 % en peso de isobuteno (IB o IC4). Se introdujo la alimentación mezclada en el interior del reactor de polimerización continua a un caudal de 5900 kg/hora. Además, se introdujo DVB en el interior del reactor con un caudal de 5,4 a 6 kg/hora. Se inició la polimerización por medio de la introducción de una solución de AlCl₃/MeCl (0,23 % en peso de AlCl₃ en MeCl) con un caudal de 204 a 227 kg/hora. Se mantuvo la temperatura interna de la reacción continua entre -95 y -100 °C por medio del uso de un procedimiento de enfriamiento evaporativo. Tras la residencia suficiente en el interior del reactor, se separó el grumo de polímero formado de nuevo a partir del diluyente de MeCl con el uso de un tanque de lavado acuoso. En este momento, se introdujo aproximadamente el 1 % en peso de ácido esteárico en el interior del grumo del polímero. Antes del secado, se añadió el 0,1 % en peso de Irganox® 1010 al polímero. Se consiguió el secado del material resultante con el uso de un horno transportador. La 40 Tabla 1 detalla las características del material final.

Tabla 1

Contenido de isopreno (% en moles)	7,0-8,0
Contenido de DVB (% en moles)	0,0-0,11
Viscosidad de Mooney (MU, ML1+8@ 125 °C)	35-40
Contenido de Gel (% en peso)	< 5,0
Mw (kg/mol)	700-900
Mn (kg/mol)	100-105
Mz (kg/mol)	3200-5500
Conversión (%)	77-84

Ejemplo 2-4

Los siguientes ejemplos demuestran el efecto del peróxido y de una carga de coagente sobre las propiedades físicas de TPV de polipropileno isotáctico/butilo (iPP). Se prepararon los Ejemplos 2-4 de TPV con los ingredientes que se listan en la Tabla 2 con el uso de un Brabeder Plasti-Corder® que operaba a 180 °C a 150 rpm. Se añadió en primer lugar el plástico y se dejó fundir durante tres minutos (Etapa 1). Posteriormente, se añadió el Ejemplo 1 y se dejó mezclar con el plástico durante dos minutos (Etapa 2). A continuación, se añadieron el peróxido y el coagente y se dejó vulcanizar de forma dinámica el componente de butilo durante un minuto (Etapa 3). Posteriormente, se añadió el antioxidante y se descargó la mezcla tras 30 segundos (Etapa 4). A continuación se hizo pasar el compuesto a través de un molino para enfriamiento y laminado.

Tabla 2

Ejemplo	2	3	4
Ejemplo 1 (PHR)	70	70	70
iPP (PHR)	30	30	30
Co-agente (PHR)	0,38	0,75	1,75
Peróxido (PHR)	1,05	2,01	4,9
Anti-oxidante (PHR)	1	1	1
Dureza de Shore A2 (pts.)	44	54	64
Tracción Última (Mpa)	1,22	1,78	2,33
Estiramiento Último (%)	82,6	82,4	70,9

Como puede verse a partir de los datos presentados en la Tabla 2, el aumento de los niveles de peróxido y de coagente tiene como resultado una mayor resistencia de tracción y dureza, pero también un menor estiramiento último. No obstante, la pérdida de estiramiento (-14 %) no fue casi tan significativa como el aumento de resistencia de tracción (+91 %).

Ejemplo 4-8

Los siguientes ejemplos demuestran el efecto del tiempo de mezcla sobre las propiedades físicas del TPV. Los tiempos de mezcla de cada etapa que se han mencionado anteriormente se variaron para los Ejemplos 4-8 como se detalla en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	4(referencia)	5	6	7	8
Etapa 1 (min)	3	3	3	3	4
Etapa 2 (min)	2	3	3	2	2
Etapa 3 (min)	1	2	1	1	1
Etapa 4 (min)	0,5	0,5	0,5	1	0,5
Dureza de Shore A2 (pts.)	64	63	58	64	62
Tracción Última (MPa)	2,33	1,87	1,53	2,25	2,38
Estiramiento Último (%)	70,9	52,0	42,7	64,8	91,8

Los datos presentados en la Tabla 3 ilustran la interdependencia que existe entre los tiempos de mezcla (para cada una de las etapas) con las propiedades físicas del TPV final. El TPV preparado con el tiempo de la Etapa 1 más largo (es decir, etapa de fusión de plástico) poseía el mejor equilibrio de propiedades.

Ejemplo 9-12

Los siguientes ejemplos ilustran el efecto de la temperatura del molde sobre las propiedades físicas del TPV. Se prepararon los Ejemplos 9-12 de TPV con los ingredientes listados en la Tabla 4. Se prepararon estos ejemplos en primer lugar creando un lote maestro del Ejemplo 1, un plastificante, una carga y un coagente. La segunda etapa fue mezclar en un Brabender Plasti-Corder® a 180 °C a 150 rpm. Se añadió el plástico y se dejó fundir durante cuatro minutos. A continuación, se añadió el lote maestro y se dejó mezclar con el plástico durante dos minutos. Posteriormente, se añadió el peróxido y se dejó vulcanizar de forma dinámica el IIR durante un minuto. Posteriormente, se añadió el antioxidante y se descargó la mezcla trascurridos 30 segundos. Posteriormente se hizo pasar el compuesto a través de un molino para enfriamiento y laminado.

Tabla 4

Material	PHR
Ejemplo 1	70
Carga	20
Plastificante	5
Co-agente	1,75
iPP	30
Peróxido	4,9
Anti-oxidante	5

Se moldearon los TPV en una prensa PRECO™ durante 14 minutos a 15.000 psi y posteriormente se enfriaron en una prensa PHI™ durante 20 minutos. Se variaron las temperaturas de moldeo de los Ejemplos 9-12 tal y como se observa en la Tabla 5.

5

Tabla 5

Ejemplo	9	10	11	12
Temperatura del molde (°C)	180	190	200	210
Dureza de Shore A2 (pts.)	76	76	78	75
Tracción última (MPa)	3,82	4,14	4,46	4,18
Estiramiento último (%)	59,2	84,7	91,5	73,1

La Tabla 5 muestra que la resistencia a la tracción y el estiramiento alcanzan un máximo a 200 °C y se reducen de manera significativa a temperaturas mayores y menores. Estos datos ilustran la importancia de la temperatura de moldeo a la hora de adquirir las propiedades físicas óptimas de un TPV.

Ejemplos 13-15

10 Lo siguiente ilustra los beneficios de las propiedades físicas asociadas al uso de un IIR de alto contenido de IP (Ejemplo 1) en lugar de una calidad regular de IIR (RB301)™. Como ejemplo comparativo adicional, se preparó un TPV basado en caucho de EPDM (Buna EP G 5450™, Ejemplo 13) usando la misma secuencia empleada en los Ejemplos 14-15 (véase Tabla 6). Se moldearon los tres ejemplos en una prensa de vapor durante 14 minutos a 25.000 psi y posteriormente se colocaron en una prensa fría a 10.000 psi durante 20 minutos.

15

Tabla 6

Ejemplo	13	14	15
Ejemplo 1 (PHR)			70
RB 301 (PHR)		70	
EPDM (PHR)	70		
Carga (PHR)	20	20	20
Plastificante (PHR)	5	5	5
Co-agente (PHR)	1,75	1,75	1,75
iPP (PHR)	30	30	30
Peróxido (PHR)	4,9	4,9	4,9
Anti-oxidante (PHR)	5	5	5
Dureza de Shore A2 (pts.)	80	Sin dato	77
Tracción Última (MPa)	3,87	Sin dato	4,83
Estiramiento Último (%)	40,0	Sin dato	124

La Tabla 6 muestra que el TPV basado en IIR de alto contenido en IP presentó una resistencia a la tracción y un estiramiento último mucho mejor que TPV basado en EPDM. Teniendo en cuenta el hecho de que se sabe que las nuevas calidades de caucho de butilo se degradan bajo la acción de peróxidos, no fue posible obtener un TPV basado en RB 301™ (Ejemplo 14).

Ejemplos 15-18

5 Los siguientes ejemplos muestran la aptitud de reciclado de TPV basados en IIR de elevado contenido de IP. Se cortó el ejemplo 15 (como se ha descrito anteriormente) en bandas y se sometido a remoldeo bajo las mismas condiciones para producir el Ejemplo 16 (primer reciclado). El Ejemplo 16 se cortó posteriormente y se sometió a remoldeo para producir el Ejemplo 17 (segundo ciclo). A continuación, se cortó el Ejemplo 17 en bandas y se sometió a remoldeo para producir el Ejemplo 18 (tercer reciclado). La Tabla 17 lista las propiedades de esfuerzo/deformación de los Ejemplos 15-18.

Tabla 7

Ejemplo	15	16	17	18
Reciclado #		1	2	3
Dureza de Shore A2 (pts.)	77	75	74	71
Tracción Última (MPa)	4,83	3,61	2,29	2,74
Estiramiento Último (%)	124	85,3	92,2	61,0

10 La Tabla 7 muestra que la resistencia a la tracción de TPV se redujo en el 25 % y el estiramiento último se redujo en el 31 % tras el primer reciclado. A continuación se redujo la resistencia inicial a la tracción en el 53 % y el 26 % de su estiramiento último inicial tras el segundo reciclado. Finalmente, se redujo la resistencia inicial a la tracción en el 43 % y en el 51 % de su estiramiento último inicial tras el tercer reciclado.

15 El uso de un nueva calidad de caucho de butilo, de alto contenido en isopreno y apto para curado con peróxido (Ejemplo 1) permite preparar TPV de IIR/iPP curado con peróxido. El uso de un sistema de curado con peróxido da como resultado un número de ventajas cuando se compara con sistemas de curado conocidos para IIR o HIIR de calidades tradicionales. Como resultado de las reticulaciones C-C más fuertes (frente a las reticulaciones C-S o S-S) generadas en el curado con peróxido, cabría esperar que los TPV de la invención poseyeran niveles mejorados de estabilidad térmica, en comparación con los análogos curados con azufre.

20 Debido a que los TPV descritos anteriormente están basados en una calidad no halogenada de caucho de butilo, los artículos finales no contendrían ningún subproducto de vulcanizado con sulfuro, con haluro inorgánico u orgánico. Además, evitando el uso de un sistema de curado con resina fenólica, también se pueden evitar los niveles crecientes de naturaleza higroscópica y la decoloración del artículo. Teniendo en cuentas estas ventajas, los TPV descritos en el presente documento resultarían valiosos en un número de aplicaciones farmacéuticas y para bienes de consumo.

25 Lo anterior describe realizaciones preferidas de la invención y otras características y realizaciones de la invención resultarán evidentes para las personas expertas en la técnica. Las siguientes reivindicaciones deben entenderse ampliamente con referencia a lo anterior y se pretende que el inventor incluya otras variaciones y subcombinaciones que no se reivindican de manera explícita.

REIVINDICACIONES

1. Un vulcanizado termoplástico curado con peróxido que comprende:
 - a) un termoplástico; y
 - b) un elastómero no halogenado que comprende unidades de repetición procedentes de al menos un monómero de isomonoolefina C₄ a C₇ y al menos un 3,5 % en moles de unidades de repetición procedentes de al menos un monómero de multiolefina C₄ a C₇.
2. El vulcanizado termoplástico de la reivindicación 1, en el que la isomonoolefina comprende isobuteno y la multiolefina comprende isopreno.
3. El vulcanizado termoplástico de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el termoplástico comprende polipropileno, polietileno, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), resinas alílicas, alcohol etilenvinílico, fluoroplásticos, poliacetales, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, poliamidas, poliimidias, policarbonatos, poliésteres, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(cloruro de vinilideno) o sus mezclas.
4. El vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el elastómero no halogenado comprende al menos un 5 % en moles de unidades de repetición procedentes de al menos un monómero de multiolefina C₄ a C₇.
5. El vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el elastómero no halogenado comprende al menos un 7,5 % en moles de unidades de repetición procedentes de al menos un monómero de multiolefina C₄ a C₇.
6. El vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el elastómero no halogenado se encuentra presente en una cantidad del 20 al 80 % en peso del vulcanizado termoplástico.
7. Un artículo conformado preparado a partir del vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. El artículo conformado de la reivindicación 7, que comprende una tapa para condensador, un componente de jeringa o un componente de pila de combustible.
9. El artículo conformado de las reivindicaciones 7 ó 8, en el que el artículo es reciclable al menos tres veces con una pérdida de resistencia de tracción inicial de menos del 55 % y una pérdida de estiramiento último inicial de menos del 55 %.
10. Un vulcanizado termoplástico preparado por medio de:
 - a) proporcionar un termoplástico;
 - b) proporcionar un elastómero no halogenado que comprende unidades de repetición procedentes de al menos un monómero de isomonoolefina C₄ a C₇ y al menos un 3,5 % en moles de unidades de repetición procedentes de al menos un monómero de multiolefina C₄ a C₇;
 - c) proporcionar un sistema de curado con peróxido activado térmicamente; y
 - d) mezclar el termoplástico y el elastómero no halogenado junto con el sistema de curado con peróxido a una temperatura de al menos 100 °C con el fin de formar el vulcanizado termoplástico.
11. El vulcanizado termoplástico de la reivindicación 10, en el que la isomonoolefina comprende isobuteno y la multiolefina comprende isopreno.
12. El vulcanizado termoplástico de las reivindicaciones 10 ó 11, en el que el termoplástico comprende polipropileno, polietileno, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), resinas alílicas, alcohol etilenvinílico, fluoroplásticos, poliacetales, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, poliamidas, poliimidias, policarbonatos, poliésteres, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(cloruro de vinilideno) o sus mezclas.
13. El vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el elastómero no halogenado comprende al menos un 5 % en moles de unidades de repetición procedentes de al menos un monómero multiolefina C₄ a C₇.
14. El vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el elastómero no halogenado comprende al menos un 7,5 % en moles de unidades de repetición procedentes de al menos un monómero multiolefina C₄ a C₇.
15. El vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el elastómero no halogenado se encuentra presente en una cantidad del 20 al 80 % en peso del vulcanizado termoplástico.
16. El vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en el que el sistema de curado con peróxido comprende 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexino-3, di-terc-butil peróxido, 2,5-dimetil-2,5-(di-terc-

butilperoxi)hexano, terc-butil cumil peróxido, di-(2-terc-butilperoxi isopropil)benceno, dicumil peróxido, butil 4,4-di-(terc-butilperoxi)valerato, 1,1-di-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, terc-butil-peroxibenzoato, terc-butil peroxi 3,5,5-trimetilhexanoato, dibencil peróxido, di(4-metilbenzoil)peróxido, di-2,4-diclorobenzoil peróxido o sus mezclas.

5 17. El vulcanizado termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en el que la mezcla se lleva a cabo en un dispositivo de extrusión bajo condiciones que provocan la fusión del termoplástico.

18. El vulcanizado termoplástico de la reivindicación 17, en la que la mezcla se lleva a cabo en el dispositivo de extrusión bajo condiciones que provocan la fusión del elastómero y en el que el elastómero se dispersa en el termoplástico.

10 19. El vulcanizado termoplástico de las reivindicaciones 17 ó 18, en el que el sistema de curado con peróxido se añade al termoplástico fundido y al elastómero en el dispositivo de extrusión.

20. El vulcanizado termoplástico de la reivindicación 19, en el que la temperatura del termoplástico fundido y del elastómero en el dispositivo de extrusión tras la adición del sistema de curado con peróxido es de al menos 130 °C.

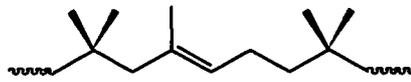


Fig. 1

TÉCNICA ANTERIOR

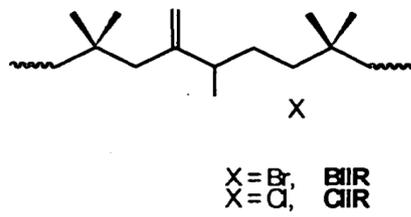


Fig. 2

TÉCNICA ANTERIOR