

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 217**

51 Int. Cl.:

C09J 123/32 (2006.01)

C08F 8/40 (2006.01)

C09J 151/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2007 E 07004770 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 1835004**

54 Título: **Ionómero de butilo que tiene una adhesión a la superficie mejorada**

30 Prioridad:

14.03.2006 US 782149 P

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

13.11.2013

73 Titular/es:

**LANXESS INC. (100.0%)
Sarnia, Ontario N7T 7M2, CA**

72 Inventor/es:

**RESENDES, RUI, DR.;
KRISTA, RAYNER y
HICKEY, JANICE NICOLE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 429 217 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

Ionómero de butilo que tiene una adhesión a la superficie mejorada

Campo de la invención

5 La invención se refiere a ionómeros de caucho de butilo que tienen una adhesión a la superficie mejorada. Más particularmente, la invención se refiere a ionómeros de caucho de butilo que tienen una adhesión mejorada a las superficies que tienen funcionalidades superficiales polares, tales como vidrio, acero inoxidable y mylar, especialmente a ionómeros de caucho de butilo que tienen niveles elevados de isopreno (más de 3,0 % en moles).

Antecedentes

10 El poli(isobutileno-co-isopreno), o IIR, es un elastómero sintético comúnmente conocido como caucho de butilo, que ha sido preparado desde la década de los 40 a través de la copolimerización catiónica al azar de isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno (1-2 % en moles). Como resultado de su estructura molecular, el IIR posee una impermeabilidad al aire superior, un alto módulo de pérdida, estabilidad a la oxidación y resistencia a la fatiga prolongada.

15 El caucho de butilo se entiende que es un copolímero de una isoolefina y una o más multiolefinas, preferentemente conjugadas, como comonómeros. El butilo comercial comprende una porción principal de isoolefina y una cantidad menor, no más del 2,5 % en moles, de una multiolefina conjugada. El caucho de butilo o el polímero de butilo se preparan generalmente en un procedimiento en suspensión usando cloruro de metilo como vehículo y un catalizador de Friedel-Crafts como parte del iniciador de polimerización. Este procedimiento se describe con más detalle en la patente US-2.356.128 y en Ullmanns Enciclopedia of Industrial Chemistry, volumen A 23, 1993, páginas 288-295.

20 Los compuestos de caucho de butilo curables con peróxido ofrecen varias ventajas sobre los sistemas de curado con azufre. Por lo general, estos compuestos presentan tasas de curación extremadamente rápidas y los artículos curados resultantes tienden a poseer una excelente resistencia al calor. Además, las formulaciones curables con peróxido se considera que son "limpias" en el sentido de que no contienen impurezas inorgánicas extraíbles (por ejemplo, azufre). Por consiguiente, los artículos de caucho limpios se pueden utilizar, por ejemplo, en tapas de condensador, dispositivos biomédicos, dispositivos farmacéuticos (tapones de viales que contienen medicamentos, émbolos de jeringas) y posiblemente en los sellos para pilas de combustible.

25 Es bien aceptado que el poliisobutileno y el caucho de butilo se descomponen bajo la acción de peróxidos orgánicos. Por otra parte, los documentos US-3.862.265 y US-4.749.505 nos enseñan que los copolímeros de una isomonoolefina de C₄ a C₇ con hasta el 10 % en peso de isopreno o hasta el 20 % en peso de para-alkilquilestireno sufre una disminución del peso molecular cuando se somete a mezcla de alto cizallamiento. Este efecto se potencia en presencia de iniciadores de radicales libres.

30 A pesar de esto, los documentos CA-2.418.884 y 2.458.741 describen la preparación de compuestos que contienen butilo curables con peróxido con un elevado contenido de multiolefina. Específicamente, 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 halogenación de este caucho de butilo con un elevado contenido de multiolefina produce una funcionalidad haluro alílico reactiva dentro del elastómero. Con estos niveles elevados de isopreno ahora disponibles, es posible, en principio, generar análogos de BIIR que contienen funcionalidades de bromuro alílico que varían del 3 al 8 % en moles. En esencia, los niveles relativos de isopreno y bromuro alílico pueden ajustarse dentro de este rango. Procedimientos de halogenación de caucho de butilo convencionales se describen en, por ejemplo, Enciclopedia Ullmann de Química Industrial (Quinta edición completamente revisada, Volumen A231 Editores Elvies et al.) y/o "Tecnología del Caucho" (Tercera Edición) por Maurice Morton, Capítulo 10 (Van Nostrand Reinhold Company[®] 1987), especialmente págs. 297-300.

35 Además de permitir la co-vulcanización del caucho de halobutilo con otros cauchos de uso general, la presencia de funcionalidades haluro alílico permite reacciones de alquilación nucleófilas. Se ha demostrado recientemente que el tratamiento de caucho de butilo bromado (BIIR) con nitrógeno y/o nucleófilos de fósforo, en el estado sólido, conduce a la generación de los ionómeros de IIR con propiedades físicas y químicas interesantes (ver: Parent, J. S.; Liskova, A.; Whitney, R. A.; Resendes, R. Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry 43, 5671-5.679, 2005; Parent, J. S.; Liskova, A.; Resendes, R. Polymer 45, 8091-8096, 2004; Parent, J. S.; Penciu, A.; Guillen-Castellanos, S. A.; Liskova, A.; Whitney, R. A. Macromolecules 37, 7477-7483, 2004).

40 Los grados existentes de elastómero de butilo se utilizan en una variedad de aplicaciones en las que la velocidad de permeación de gas es de gran importancia. La adhesión del caucho de butilo a superficies sólidas es una importante propiedad física que conduce a la formación de materiales compuestos. Por ejemplo, en las juntas de cierre de ventanas multipanel de vidrio relleno de gas, la baja permeabilidad de los elastómeros de butilo permite la retención de gases especiales de baja conductividad térmica durante la vida de la ventana. A medida que la creciente demanda de una mayor eficiencia energética impulsa mejoras en diseño de las ventanas, se requieren mejores propiedades de adhesión de las juntas de cierre de la ventana. Sin embargo, los polímeros de caucho de butilo existentes presentan sólo una moderada adhesión a las superficies de vidrio y, como resultado, tienen deficiencias

cuando se utilizan en aplicaciones compuestas de vidrio-polímero. Lo mismo se puede aplicar a las aplicaciones compuestas de metal-polímero y de plástico-polímero.

La publicación por Bayer del Manual para la industria del caucho, Segunda edición en la página 512, Tabla D10-1 y en la página 514 Tabla D10-2, así como en la página 515, Tabla D10-4 pone de manifiesto la mala adhesión de los elastómeros de butilo al acero, rayón, poliamida y poliéster. En los compuestos de caucho termoestables la mala adhesión del caucho de butilo es parcialmente superada con un laborioso proceso de recubrimiento del tejido/acero con un resorcinol, formaldehído, látex, sistema adhesivo RFL-isocianato. Además en el compuesto de caucho termoestable se incorpora un sistema adhesivo de resorcinol, formaldehído, RFL-sílice. Incluso con estos componentes, una valoración de adhesión de 3, 2, y 0 (escala 0-5, siendo 5 excelente) es todo lo que se puede esperar para el rayón, la poliamida y el poliéster de acabado regular, respectivamente.

El documento EP 1 591 480 A **divulga un procedimiento para preparar un elastómero de halobutilo cargado, que incluye mezclar un elastómero de halobutilo con al menos una carga mineral y al menos un modificador de fosfina y opcionalmente curar el elastómero cargado con azufre u otro agente de curado. Sin embargo, la adhesión sobre superficies no se menciona en absoluto.**

Los documentos US 4.256.857, WO 02/31093 A y GB 1.497.383-A **divulgan elastómeros de halobutilo modificados con amina. Sin embargo, la adhesión sobre superficies no se menciona en absoluto.**

Por tanto, existe necesidad de mejorar la adhesión entre el caucho de butilo y las superficies de vidrio, metal y/o plástico.

En el pasado, los polímeros de caucho de butilo han mostrado valores de adhesión de menos de **103,6 kPa [15 psi]** para el acero inoxidable, menos de **69,0 kPa [10 psi]** para el vidrio y menos de **34,5 kPa [5 psi]** para el mylar. Constantemente se buscan mejoras en estos valores de adhesión. Hasta la fecha no se han hecho intentos para caracterizar la adhesión entre ionómeros de caucho butilo y las superficies de vidrio, metal o plástico.

Por lo tanto, todavía sigue existiendo la necesidad de un polímero de butilo que tiene características de adhesión a la superficie mejoradas y de los artículos compuestos hechos a partir del mismo.

Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un artículo de material compuesto que comprende: un ionómero de caucho de butilo que comprende unidades repetitivas derivadas de al menos un monómero de multiolefina; al menos el 3,5 % en moles de unidades repetitivas derivadas de al menos un monómero de multiolefina, al menos el 0,5 % en moles de unidades repetitivas derivadas de un haluro alílico y al menos el 0,5 % en moles de un resto ionomérico; un sustrato que comprende un material de acero inoxidable, un material de vidrio o un material de mylar, y, en el que la adhesión del ionómero de caucho de butilo a la superficie del sustrato es al menos un 25 % mayor que la adhesión de un caucho de butilo no ionomérico a la misma superficie del sustrato.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el artículo de material compuesto se cura con peróxido.

La presente invención es ventajosa en aplicaciones donde se requiere una mayor adhesión entre el caucho y superficies de sustrato, como en las bandas de acero de los neumáticos, el aislamiento de las vibraciones en las ventanas, la mejora de los materiales de la vela de los barcos de vela, y similares.

Otras características de la invención se describirán en la siguiente descripción detallada.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El ionómero de caucho de butilo se prepara a partir de un polímero de caucho de butilo halogenado. Los polímeros de caucho de butilo se obtienen generalmente a partir de al menos un monómero de isoolefina, al menos un monómero de multiolefina y opcionalmente otros monómeros copolimerizables.

El polímero de caucho butilo no se limita a una isoolefina especial. Sin embargo, las isoolefinas dentro del intervalo de 4 a 16 átomos de carbono, preferentemente 4-7 átomos de carbono, tales como isobuteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 4-metil-1-penteno y mezclas de las mismas son las preferidas. La más preferido es isobuteno.

El polímero de caucho butilo no se limita a una multiolefina especial. Se pueden utilizar todas las multiolefinas copolimerizables con la isoolefina conocidas por el experto en la técnica. Sin embargo, se usan multiolefinas en el 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 mezclas de los mismos, preferentemente dienos conjugados. Se utiliza más preferentemente isopreno.

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

- 5 En una realización, el ionómero de caucho de butilo se prepara a partir de un polímero de caucho de butilo con un elevado contenido de multiolefina. La preparación de un polímero de butilo de caucho con un elevado contenido de multiolefina adecuado se describe en la solicitud copendiente CA-2.418.884, la cual se incorpora aquí por referencia. La mezcla de reacción usada para producir el polímero de butilo de caucho con un elevado contenido de multiolefina contiene además un agente de reticulación de multiolefina. El término de reticulación es conocido para los expertos en la técnica y se entiende que denota un compuesto que provoca la reticulación química entre las cadenas de polímero en oposición a un monómero que se sumará a la cadena. Algunos ensayos preliminares sencillos revelarán si un compuesto actuará como un monómero o un agente de reticulación. La elección del agente de reticulación no está restringida. Preferentemente, la reticulación contiene un compuesto de hidrocarburo multiolefínico. Ejemplos de estos incluyen norbornadieno, 2-isopropenilnorborneno, 2-vinil-norborneno, 1,3,5-hexatrieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 10 divinilbenceno, diisopropenilbenceno, diviniltolueno, divinilxileno y derivados alquilsustituídos C_1 a C_{20} de los mismos. Más preferentemente, el agente de reticulación multiolefínico es divinil-benceno, diiso-propenilbenceno, 15 diviniltolueno, divinil-xileno y derivados alquilo sustituido C_1 a C_{20} de los mismos y o mezclas de los compuestos dados. Más preferentemente, el agente de reticulación de multiolefina contiene divinilbenceno y diisopropenilbenceno.
- 20 Preferentemente, la mezcla de monómeros utilizada para preparar el polímero de butilo con un elevado contenido de multiolefina contiene en el intervalo de 80 % a 96 % en peso al menos un monómero de isolefina y en el intervalo del 3,0 % al 20 % en peso al menos un monómero de multiolefina y/o β -pineno y en el intervalo del 0,01 % al 1 % en peso al menos un agente de reticulación de multiolefina. Más preferentemente, la mezcla de monómeros contiene en el intervalo del 83 % al 94 % en peso al menos un monómero de isolefina y en el intervalo del 5,0 % al 17 % en peso un monómero de multiolefina o β -pineno y en el intervalo del 0,01 % al 1 % en peso al menos un agente de reticulación de multiolefina. Lo más preferentemente, la mezcla de monómeros contiene en el intervalo del 85 % al 25 93 % en peso al menos un monómero de isolefina y en el intervalo del 6,0 % al 15 % en peso al menos un monómero de multiolefina, incluyendo β -pineno y en el intervalo del 0,01 % al 1 % en peso de al menos un agente de reticulación de multiolefina.
- 30 El peso molecular ponderado medio del polímero de butilo con un elevado contenido de multiolefina (Pm), es preferentemente mayor que 240 kg/mol, más preferentemente mayor que 300 kg/mol, aún más preferentemente mayor que 500 kg/mol, lo más preferentemente mayor que 600 kg/mol.

El contenido de gel del polímero de butilo con elevado contenido en multiolefina es preferentemente menos del 5 % en peso, más preferentemente menos del 3 % en peso, incluso más preferentemente menos del 1 % en peso lo más preferentemente menos del 0,5 % en peso. En relación con la presente invención, el término "gel" se entiende que denota una fracción del polímero insoluble durante 60 minutos en ciclohexano hirviendo bajo reflujo.

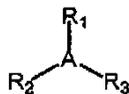
Un polímero de butilo normal contiene al menos el 0,5 % en moles, preferentemente al menos el 0,75 % en moles, más preferentemente al menos el 1,0 % en moles, aún más preferentemente al menos el 1,5 % en moles y todavía más preferentemente al menos el 2,0 % en moles e incluso más preferentemente al menos el 2,5 % en moles de unidades repetitivas derivadas de al menos un monómero de multiolefina. Un polímero de butilo con un elevado contenido de multiolefina contiene al menos el 3,0 % en moles, preferentemente al menos el 4,0 % en moles, más preferentemente al menos el 5,0 % en moles, aún más preferentemente al menos el 6,0 % en moles, todavía aún más preferentemente al menos el 7,0 % en moles de unidades repetitivas derivadas de al menos un monómero de multiolefina.

45 El polímero de butilo regular o polímero de butilo con un elevado contenido de multiolefina puede someterse a continuación a un procedimiento de halogenación con el fin de producir un polímero de halobutilo. La bromación o cloración se pueden realizar de acuerdo con el proceso conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, los procedimientos descritos en Rubber Technology (Tecnología del Caucho), 3ª ed., Editado por Maurice Morton, Kluwer Academic Publishers, págs. 297-300 y otros documentos citados en el mismo. Un ejemplo adicional se proporciona en una solicitud copendiente de Resendes, et al., Titulada "Method of Halogenating Butyl Rubber Without Acid Neutralization Agents" ("Método de halogenación del caucho de butilo sin agentes de neutralización del ácido"), que se incorpora aquí como referencia.

50 Durante la halogenación, parte o todo el contenido de multiolefina del polímero de butilo se convierte en haluros alílicos. Por consiguiente, los haluros alílicos en el polímero de halobutilo son unidades repetitivas derivadas de los monómeros multiolefina originalmente presentes en el polímero de butilo. Por supuesto, puede haber un contenido de multiolefina residual en el polímero de halobutilo y entonces tanto los haluros alílicos como las multiolefinas no halogenadas pueden estar presentes en el mismo polímero. Sin embargo, el contenido de haluro alílico total del polímero de halobutilo no puede exceder el contenido multiolefina de partida del polímero de butilo original. Por ejemplo, un polímero de halobutilo que tiene un 0,5 % en moles de haluros alílicos también tendría, por definición, por lo menos un 0,5 % en moles de unidades repetitivas derivadas del monómero de multiolefina y podría muy bien tener un contenido residual de multiolefina, especialmente cuando los polímeros de butilo con un elevado contenido

de multiolefina se usan como material de partida para el polímero de halobutilo. En consecuencia, en la presente invención los polímeros de halobutilo contienen al menos el 0,5 % en moles, más preferentemente al menos el 0,75 % en moles, aún más preferentemente al menos el 1,0 % en moles, incluso más preferentemente al menos el 1,5 % en moles de haluros alílicos y/o unidades repetitivas derivadas de haluros alílicos y pueden contener multiolefinas residuales.

El polímero de halobutilo se puede hacer reaccionar a continuación con al menos un nucleófilo que contiene nitrógeno y/o fósforo de acuerdo con la siguiente fórmula,



en la que:

10 A es un átomo de nitrógeno o fósforo y,

R₁, R₂ y R₃ se seleccionan entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, un sustituyente arilo que es monocíclico o que está compuesto de anillos C₄-C₈ condensados y/o un heteroátomo seleccionado entre, por ejemplo, B, N, O, Si, P y S.

15 En general, el nucleófilo apropiado contendrá al menos un centro de nitrógeno o fósforo neutro, que posee un par solitario de electrones que es a la vez electrónicamente y estéricamente accesible para la participación en reacciones de sustitución nucleófila. Nucleófilos adecuados incluyen trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, trimetilfosfina, trietilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, y trifetilfosfina.

20 La cantidad de nucleófilo que reacciona con el caucho de butilo puede estar en el intervalo de 1 a 5 equivalentes molares, más preferentemente de 1,5 a 4 equivalentes molares y aún más preferentemente de 2 a 3 equivalentes molares basado en la cantidad molar total de haluro alílico presente en el polímero de halobutilo.

El polímero de halobutilo y el nucleófilo se pueden hacer reaccionar durante aproximadamente 10 a 90 minutos, preferentemente de 15 a 60 minutos y más preferentemente de 20 a 30 minutos a temperaturas que varían de 80 a 200 °C, preferentemente de 90 a 160 °C y más preferentemente de 100 a 140 °C.

25 Puesto que el nucleófilo reacciona con la funcionalidad haluro alílico del polímero de halobutilo, el resto ionomérico resultante es una unidad repetitiva derivada de un haluro alílico. El contenido total del resto ionómero en el ionómero de butilo, por lo tanto, no puede superar la cantidad de partida de haluro alílico en el polímero de halobutilo, sin embargo, pueden estar presentes haluros alílicos residuales y/o multiolefinas residuales. El ionómero basado en halobutilo resultante posee preferentemente al menos el 0,5 % en moles, preferentemente al menos el 0,75 % en moles, más preferentemente al menos el 1,0 % en moles, aún más preferentemente al menos el 1,5 % en moles del resto ionomérico. Haluros alílicos residuales pueden estar presentes en una cantidad de desde el 0,1 % en moles hasta una cantidad que no exceda el contenido de haluro alílico original del polímero de halobutilo utilizado para producir el ionómero de butilo. La multiolefina residual puede estar presente en una cantidad de el 0,1 % en moles hasta una cantidad que no exceda el contenido multiolefina original del polímero de butilo utilizado para producir el polímero de halobutilo. Generalmente, el contenido residual de multiolefina del ionómero es del 0,1 al 6 % en moles, preferentemente del 0,2 al 5 % en moles, más preferentemente del 0,3 al 4 % en moles, aún más preferentemente del 0,4 al 3 % en moles, incluso aún más preferentemente del 0,5 al 2 % en moles, todavía aún más preferentemente del 0,7 al 1,5 % en moles, especialmente cuando el ionómero de butilo se basa en un polímero de butilo con un elevado contenido de multiolefina.

40 El ionómero de caucho de butilo presenta una adhesión mejorada a las superficies que tienen grupos funcionales polares. El ionómero de caucho de butilo presenta una adhesión a una superficie de sustrato dado, al menos un 25 % mayor que la adhesión de un caucho de butilo no ionomérico a la misma superficie de sustrato, preferentemente al menos el 50 % mayor, más preferentemente al menos el 100 % mayor, aún más preferentemente al menos el 150 % mayor, todavía más preferentemente al menos 200 % mayor, donde la adhesión se mide basándose en la norma ASTM D-429 Método A como se explica con más detalle en la sección del método. Un mayor contenido de resto ionomérico en el ionómero puede conducir a una mayor mejora en la adhesión. El ionómero puede presentar una mayor mejora en la adhesión a algunas superficies de sustrato que a otras. Específicamente, el ionómero puede tener una adhesión al acero inoxidable de al menos 172,4 kPa [25 psi], una adhesión al vidrio de al menos 137,9 kPa [20 psi] o una adhesión al mylar de al menos 69,0 kPa [10 psi].

50 El contenido de caucho de halobutilo con un elevado contenido de multiolefina se utiliza para preparar el ionómero del caucho de butilo y tiene al menos un 3,5 % en moles de 1,4 isopreno residual. El ionómero de caucho de butilo fabricado a partir de caucho de halobutilo con un elevado contenido de multiolefina presenta aún mayor adhesión a las superficies que tienen grupos funcionales polares. El ionómero de caucho de butilo hecho de caucho de halobutilo con un elevado contenido de multiolefina puede presentar una adhesión al menos un 150 % mayor que la adhesión de un caucho de butilo no ionomérico a la misma superficie de sustrato, preferentemente al menos un 200

% mayor. Específicamente, el ionómero de caucho de butilo hecho de caucho halobutilo con un elevado contenido de multiolefina presenta preferentemente una adhesión al acero inoxidable de al menos **241,3 kPa [35 psi]**, una adhesión al vidrio de al menos **206,8 kPa [30 psi]** o una adhesión al mylar de al menos **103,4 kPa [15 psi]**. Más preferentemente, la adhesión al mylar es al menos **137,9 kPa [20 psi]**, aún más preferentemente al menos **172,4 kPa [25 psi]**.

Cuando se mide la mejora en la adhesión entre un ionómero de butilo y un caucho de butilo no ionomérico, el caucho de butilo utilizado como patrón de referencia debe ser casi idéntico al ionómero de butilo, excepto por el contenido de resto ionomérico. Por ejemplo, la insaturación residual del ionómero de butilo debe ser casi idéntica a la insaturación del caucho de butilo que se utiliza como un material de referencia de la adhesión. Los métodos de ensayo utilizados para poner a analizar el ionómero y el material de referencia de caucho de butilo también deben ser idénticos. Sólo se permiten diferencias traza entre el ionómero y el caucho de butilo de referencia. De esta manera, la mejora en la adhesión puede atribuirse únicamente a la presencia de la funcionalidad ionomérica en el ionómero y no a algunas otras propiedades del ionómero o del material de referencia.

En una realización preferida, el ionómero puede contener en el intervalo de 0,1 a 20 phr de un ácido graso orgánico, preferentemente un ácido graso insaturado que tiene uno, dos o más enlaces dobles de carbono en la molécula, que incluye más preferentemente el 10 % en peso o más de un ácido de dieno conjugado que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono conjugado en su molécula. Preferentemente los ácidos grasos tienen en el intervalo de 8 a 22 átomos de carbono, más preferentemente 12-18. Los ejemplos incluyen ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oleico y sus sales de calcio, zinc, magnesio, potasio, sodio y amonio. Los artículos de material compuestos se preparan a partir de cualquiera de los ionómeros de caucho de butilo anteriores que utilizan como sustratos materiales que tienen superficies como un material de acero inoxidable, un material de vidrio o un material de mylar.

Los artículos curados también se pueden fabricar con el ionómero de caucho de butilo y/o el material compuesto. Preferentemente, los artículos son curados con peróxido. En la curación del ionómero, hay muchos agentes adecuados de curado con peróxido que se pueden usar, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de benzoilo, 2,2'-bis-terc-butilperoxi diisopropilbenceno (Vulcup[®] 40KE), peróxido de benzoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano-3,2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, (2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y similares. Los mejores agentes de curado adecuados son determinados fácilmente por medio de unos pocos experimentos preliminares. Un agente de curado de peróxido preferido que comprende peróxido de dicumilo está disponible con la marca comercial DiCup[™] 40C. El agente de curado de peróxido se utiliza adecuadamente en una cantidad de 0,2 a 10 partes por cien partes de caucho (phr), preferentemente de 1 a 6 phr, más preferentemente de aproximadamente 4 phr.

También se pueden utilizar los coagentes de vulcanización conocidos por ser adecuados por los expertos en la técnica. Se hace mención al isocianurato de trialilo (TAIC), disponible comercialmente bajo la marca comercial de DuPont DIAK 7 o el N,N'-m-fenileno dimaleimida conocido como HVA-2[™] (DuPont Dow), cianurato de trialilo (TAC) o polibutadieno líquido conocido como Ricon[™] D 153 (suministrado por resinas Ricon). Las cantidades pueden ser equivalentes al peróxido de curado o menos.

También se puede incluir en el ionómero un antioxidante, adecuadamente en una cantidad de hasta 4 phr, preferentemente aproximadamente 2 phr. Ejemplos de antioxidantes adecuados incluyen p-dicumilo difenilamina (Naugard[®] 445), Vulkanox[®] DDA (un derivado de difenilamina), Vulkanox[®] ZMB2 (sal de zinc de metilmercapto bencimidazol), Vulkanox[®] HS (1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada) e Irganox[®] 1035 (tiodietileno bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)hidrocinamato de tiodietileno o bis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato suministrado por Ciba-Geigy. Vulkanox es una marca comercial de Lanxess Inc.

El artículo curado puede contener otros productos auxiliares para cauchos, tales como aceleradores de la reacción, aceleradores de la vulcanización, auxiliares de la aceleración de la vulcanización, antioxidantes, agentes espumantes, agentes antienviejecimiento, termoestabilizadores, fotoestabilizadores, estabilizadores del ozono, coadyuvantes del procesamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes expansores, colorantes, pigmentos, ceras, extendedores, ácidos orgánicos, inhibidores, óxidos metálicos y activadores, tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, etc., que son conocidos en la industria del caucho. Los coadyuvantes del caucho se utilizan en cantidades convencionales que dependen, entre otros, del uso previsto. El artículo curado también puede contener minerales y/o cargas no minerales. Cantidades convencionales son del 0,1 al 50 % en peso, basado en el caucho.

Las cargas minerales de acuerdo con la presente invención se componen de partículas de un mineral; cargas adecuadas incluyen sílice, silicatos, arcilla (tal como bentonita y nanoarcillas como la montmorillonita), arcillas modificadas organofílicamente, yeso, alúmina, dióxido de titanio, talco y similares, así como mezclas de los mismos.

Otros ejemplos de cargas minerales adecuadas incluyen: sílices altamente dispersables, por ejemplo, preparados por la precipitación de soluciones de silicato o por hidrólisis a la llama de haluros de silicio, con áreas superficiales específicas de 5 a 1000, preferentemente de 20 a 400 m²/g (área superficial específica BET) y con tamaños de las partículas primarias de 10 a 400 nm; las sílices pueden estar también opcionalmente presentes como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos tales como Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr y Ti; silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio

y silicato de metal alcalinotérreo; silicato de magnesio o silicato de calcio, con áreas superficiales específicas BET de 20 a 400 m²/g y diámetros de las partículas primarias de 10 a 400 nm; silicatos naturales, tales como caolín y otros silicatos naturales y arcillas; fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, extruidos) o microesferas de vidrio; óxidos metálicos, tales como óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de aluminio; carbonatos metálicos, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio y carbonato de cinc e hidróxidos metálicos, por ej., hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio o combinaciones de los mismos.

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

Para muchos fines, el mineral preferido es sílice, especialmente sílice preparada por la precipitación de dióxido de carbono del silicato de sodio.

Las partículas de sílice amorfa secas adecuadas para su uso como cargas minerales de acuerdo con la presente invención tienen un tamaño de partículas de aglomerado promedio en el intervalo de 1 a 100 micras, preferentemente entre 10 y 50 micras y más preferentemente entre 10 y 25 micras. Se prefiere que menos del 10 por ciento en volumen de las partículas de aglomerado estén por debajo de 5 micras o más de 50 micras de tamaño. Una sílice amorfa seca adecuada tiene un área de superficie BET, medida de acuerdo con la norma DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, de entre 50 y 450 metros cuadrados por gramo y una absorción DBP, medida de acuerdo con la norma DIN 53601, de entre 150 y 400 gramos por 100 gramos de sílice y una pérdida por desecación, medida de acuerdo con la norma DIN ISO 787/11, de 0 a 10 por ciento en peso. Cargas de sílice adecuadas están disponibles comercialmente con los nombres comerciales HiSil 210, HiSil 233 y HiSil 243 disponibles de PPG Industries Inc. También son adecuados Vulkasil S™ y Vulkasil N™, comercialmente disponibles en Lanxess Inc.

Las cargas minerales también se pueden usar en combinación con cargas no minerales conocidas, tales como: negros de carbono - negros de carbono adecuados se preparan preferentemente mediante el proceso de negro de lámpara, negro de horno o negro de gas y tienen áreas superficiales específicas BET de 20 a 200 m²/g, por ejemplo, los negros de carbono SAF, ISAF, HAF, FEF o GPF y/o geles de caucho, preferentemente aquellos basados en copolímeros de polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo y policloropreno.

En algunas realizaciones, las cargas no minerales pueden estar presentes en una cantidad de hasta 40 phr. Se prefiere que la carga mineral constituya al menos el 55 % en peso de la cantidad total de la carga.

La composición y vulcanización pueden ser llevadas a cabo por un procedimiento conocido por los expertos en la técnica, tal como el procedimiento descrito en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, S. 66 y siguientes (Composición) y Vol. 17, S. 666 y siguientes. (Vulcanización).

La invención es muy adecuada para la fabricación de los artículos compuestos que contienen tanto un elastómero como un material de sustrato. Estos artículos son particularmente útiles en una variedad de aplicaciones, especialmente las aplicaciones que requieren características de amortiguación de la vibración o las características de impermeabilidad a los gases del caucho de butilo.

La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

40 Ejemplos

Equipo

Los espectros de RMN de ¹H se registraron con un espectrómetro Bruker DRX500 (500,13 MHz ¹H) en CDCl₃ con desplazamientos químicos referenciados al tetrametilsilano. Se utilizó un aparato Monsanto Tel-Tak Modelo TT-1 para determinar la adhesión de las muestras de caucho sin curar a una variedad de superficies de sustratos, incluyendo materiales tales como el acero inoxidable, vidrio, mylar y Teflón™.

Métodos

El procedimiento de ensayo de adhesión se basa en la norma ASTM D-429 Método A. Este ensayo determina la fuerza requerida para lograr la separación planar de un elastómero de un sustrato sólido. El compuesto a ensayar se laminó inicialmente con un molino de dos rodillos y se cortó en láminas de ensayo de 12,7 x 7,6 cm [5" x 3"] de espesor variable de 0,51 a 3,3 mm [0,020" a 0,130"]. Las láminas de ensayo se presionaron en un molde de 12,7 x 7,6 cm [5" x 3"] que contiene un material tejido cuadrado usando un peso de **6,8 kg [15 libras]** de peso durante 5 minutos a 100 °C. El molde se recubrió de mylar por un lado y de aluminio por el otro con el fin de preservar la integridad de las superficies de la muestra. El espesor de las muestras moldeadas varió desde **1,6 a 12,7 mm [1/16" a ½"]**. Las superficies de acero inoxidable y de vidrio se limpiaron y luego se conservaron en frascos de vidrio que contenían etanol, y las de Teflón™ y mylar fueron limpiadas con etanol directamente antes del ensayo. Todas las

superficies se cortaron en tiras de ensayo que medían **6,3 x 51 x 1,6 mm [1/4" x 2" x 1/16"]**. Los ensayos se realizaron dentro de las 16 horas de preparación de la muestra. Se tuvo cuidado para preparar y preservar la integridad de todas las superficies de las muestras.

5 Al realizar los ensayos de adhesión, la muestra de caucho se colocó boca arriba en la parte inferior del soporte de muestras del aparato de Tel-Tak y se retiró la capa de protector de mylar. La superficie del sustrato elegido fue pulida con etanol y se colocó en el soporte de la muestra superior por encima de la muestra. Ambos soportes de muestras se colocaron a continuación en el aparato. Las superficies se movieron en contacto una con la otra y se activó automáticamente un temporizador incorporado ajustado a 60 s. Se aplicó una presión de contacto de **220,6 kPa [32 psi]** utilizando el aparato. Tras el tiempo de contacto de 60 s, las superficies de la muestra y el sustrato se separaron la una de la otra a una velocidad de **2,54 cm [1 pulgada]** por minuto, manteniendo constantemente una relación paralela entre las superficies. Se midió la fuerza requerida para separar la muestra de la superficie utilizando un medidor de fuerza calibrado con una capacidad de **2,488 g (80 onzas)** y un indicador incorporado para el valor máximo. Para muestras de **6,3 mm [1/4"]**, se pudo leer el valor de la fuerza máxima directamente del medidor de la fuerza en **kPa (libras por pulgada cuadrada (psi))**. Los ensayos se llevaron a cabo por triplicado y se dieron los valores medios.

Materiales

Todos los reactivos, a menos que se especifique lo contrario, se utilizaron tal como se recibió de Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario). Se utilizó BIIR (BB2030) como fue suministrado por LANXESS Inc.

Ejemplo 1. Preparación de IIR que contiene un 6,5 % en moles de isopreno.

20 El siguiente ejemplo ilustra la producción continua de un grado nuevo de IIR que posee un contenido de isopreno de hasta el 8,0 % en moles y viscosidad Mooney (ML 1 +8 a 125 °C) entre **35 y 40**.

La composición de alimentación de monómero estaba compuesta de 4,40 % en peso de isopreno (IP o IC5) y 25,7 % en peso de isobuteno (IB o IC4). Esta alimentación mixta fue introducida en el reactor de polimerización continua a una velocidad de 5.900 kg/hora. Además, se introdujo DVB en el reactor, a una velocidad de 5,4 a 6 kg/hora. La polimerización fue iniciada mediante la introducción de una solución de AlCl₃/MeCl (0,23 % en peso de AlCl₃ en MeCl) a una velocidad de 204 a 227 kg/hora. La temperatura interna de la reacción continua se mantuvo entre -95 y -100 °C mediante el uso de un procedimiento de enfriamiento evaporativo. Después de una permanencia suficiente en el reactor, los fragmentos de polímero recién formados fueron separados del diluyente MeCl con el uso de un tanque de evaporación instantánea acuosa. En este punto, se introdujo aproximadamente un 1 % en peso de ácido esteárico en los fragmentos de polímero. Antes del secado, se añadió un 0,1 % en peso del estabilizador Irganox[®] 1010 al polímero. El secado del material resultante se realizó con el uso de un horno de cinta transportadora. Se encontró que el material resultante contenía el 6,5 % en moles de isopreno por análisis de RMN de ¹H.

Ejemplo 2. Preparación de BIIR con alto contenido de isopreno.

35 A una solución de 7 kg del Ejemplo 1 en 31,8 kg de hexanos y 2,31 kg de agua, en un reactor de 95 l, se añadieron, con agitación rápida, 110 ml de bromo elemental. Después de 5 minutos, la reacción fue terminada mediante la adición de una solución cáustica compuesta de 76 g de NaOH en 1 l de agua. Después de 10 minutos adicionales de agitación, se añadió a la mezcla de reacción una solución estabilizante compuesta de 21,0 g de aceite de soja epoxidado y 0,25 g de Irganox 1076 en 500 ml de hexanos y una compuesta de 47,0 g de aceite de soja epoxidado y 105 g de estearato de calcio en 500 ml de hexanos. Después de 1 hora adicional de agitación, el BIIR con alto contenido de IP fue aislado mediante coagulación de vapor. El material final fue secado a un peso constante con el uso de un molino de dos rodillos de 25,4 cm x 50,8 cm, funcionando a 100 °C. La microestructura del material resultante se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Microestructura del Ejemplo 2

Total insat (% en moles)	5,79
1,4-Isopropeno (% en moles)	4,19
Isopreno ramificado (% en moles)	0,32
Bromuro alílico (% en moles)	0,71
Dieno conjugado (% en moles)	0,04
Br endo (% en moles)	0,07

Ejemplo 3. Preparación del ionómero de IIR.

45 Se añadieron 48 g de BB2030 y 4,7 g (3 equivalentes molares basado en el contenido de bromuro alílico del Ejemplo 1) de trifenilfosfina a un mezclador interno Brabender (capacidad 75 g) que funciona a 100 °C y a una velocidad del rotor de 60 RPM. El mezclado se llevó a cabo durante un total de 60 minutos. El análisis del producto final por RMN de ¹H confirmó la conversión completa de todo el bromuro alílico del Ejemplo 1 en las especies ionoméricas

correspondientes. También se encontró que el material resultante poseía el 0,4 % en moles de 1,4-IP residual.

Ejemplo 4. Preparación de ionómero de IIR con alto contenido de isopreno.

5 Se añadieron 48 g del Ejemplo 2 y 4,7 g (3 equivalentes molares basado en el contenido de bromuro alílico del Ejemplo 1) de trifenilfosfina a un mezclador interno Brabender (capacidad 75 g) que funciona a 100 °C y una
 10 velocidad del rotor de 60 RPM. El mezclado se llevó a cabo durante un total de 60 minutos. El análisis del producto final por RMN de ¹H confirmó la conversión completa de todo el bromuro alílico del Ejemplo 2 en las correspondientes especies ionoméricas. También se encontró que el material resultante poseía el 4,20 % en moles de 1,4-IP residual.

Resultados y Discusión.

10 Como puede verse a partir de los datos presentados en la Tabla 2, se observó un aumento significativo, sorprendente, en la adhesión como se determina a través de mediciones de Tel-Tak para los ionómeros derivados de BB2030 (Ejemplo 3) y Ejemplo 2 (Ejemplo 4). Esta observación sugeriría que los restos ionoméricos que se encuentran a lo largo de la cadena principal del polímero en los ejemplos 3 y 4 ayuda a mediar en las diferencias de energía superficial entre la matriz de IIR de base y la superficie en cuestión. Además, estos grupos ionoméricos
 15 polares poseen la capacidad de interactuar favorablemente con las funcionalidades polares presentes en las superficies de acero inoxidable y vidrio. Curiosamente, la presencia de niveles elevados de isopreno residual tal como se observa en el Ejemplo 4 (véase Ejemplo 3) influye positivamente en la resistencia adhesiva de este material.

Tabla 2: Adhesión determinada mediante el ensayo Tel-Tak.

Superficie	Adhesión promedio (kPa [PS1])			
	BB2030	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Acero inoxidable	78,0 [11,3]	66,9 [9,7]	209,1 [30,3]	264,3 [38,3]
Vidrio	41,4 [6,0]	48,3 [7,0]	188,4 [27,3]	227,7 [33,0]
Mylar	13,8 [2,0]	34,5 [5,0]	94,5 [13,7]	202,2 [29,3]
Teflón	10,3 [1,5]	20,7 [3,0]	25,5 [3,7]	26,2 [3,8]

20 Como puede verse a partir de los ejemplos descritos anteriormente, el tratamiento de un análogo de BIIR con alto contenido de isopreno (Ejemplo 2) con un nucleófilo de fósforo neutro tiene como resultado la formación del correspondiente ionómero de IIR con alto contenido de IP (Ejemplo 4). Además, el tratamiento de BB2030 con un nucleófilo de fósforo neutro tiene como resultado la formación del correspondiente ionómero de IIR (Ejemplo 3).
 25 Curiosamente, se observó un aumento significativo en la adhesión (como se determina a través de análisis de Tel-Tak) para los análogos ionoméricos BB2030 y del Ejemplo 2. Es importante destacar que los niveles elevados de isopreno residuales que se hallan en el Ejemplo 4 (véase el Ejemplo 3) parecen mejorar aún más esta fuerza adhesiva de los materiales particular. La adhesión al mylar era mayor que la adhesión al teflón. Se especula que la adhesión mejorada del mylar es debida a su hidrofilia relativa en comparación con el teflón. Por lo tanto, la adhesión a los sustratos que tienen características superficiales polares se espera que sea mayor que la adhesión a las superficies no polares. En general, la conversión de BIIR comercial (por ejemplo, BB2030) o BIIR con niveles elevados de isopreno (por ejemplo, Ejemplo 2) en las correspondientes especies ionoméricas tiene como resultado una mejora significativa en la adhesión a una variedad de superficies. Como ya se ha mencionado, la presencia de niveles elevados de isopreno residual mejora aún más la fuerza de adhesión.
 30

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de material compuesto que comprende:
- 5 a) un ionómero de caucho de butilo que comprende: unidades repetitivas derivadas de al menos un monómero de isoolefina; al menos el 3,5 % en moles de unidades repetitivas derivadas de al menos un monómero de multiolefina, al menos el 0,5 % en moles de unidades repetitivas derivadas de un haluro alílico y al menos el 0,5 % en moles de un resto ionomérico;
- 10 b) un sustrato que comprende un material de acero inoxidable, un material de vidrio o un material de mylar y, c) en el que la adhesión del ionómero de caucho de butilo a la superficie del sustrato es al menos un 25 % mayor que la adhesión de un caucho de butilo no ionomérico a la misma superficie de sustrato **donde la adhesión se mide basándose en la norma ASTM D-429 Método A.**
2. El artículo de material compuesto de la reivindicación 1, en el que la isoolefina comprende isobutileno, la multiolefina comprende isopreno y el haluro alílico comprende un bromuro.
3. El artículo de material compuesto de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además al menos el 0,3 % en moles de multiolefina residual.
- 15 4. El artículo de material compuesto de la reivindicación 3, que comprende además al menos el 1,5 % en moles de multiolefina residual.
5. El artículo de material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la superficie del sustrato es de acero inoxidable, vidrio, mylar o de Teflon™.
- 20 6. El artículo de material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una adhesión al acero inoxidable de al menos 241,3 kPa [35 psi], una adhesión al vidrio de al menos 206,8 kPa [30 psi], una adhesión al mylar de al menos 103,4 kPa [15 psi] o una adhesión al Teflon™ de al menos 25,9 psi [3,75] **donde la adhesión se mide basándose en la norma ASTM D-429 Método A.**
7. El artículo de material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una adhesión al mylar de al menos 172,4 kPa [25 psi] **donde la adhesión se mide basándose en la norma ASTM D-429 Método A.**
- 25 8. El artículo de material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la adhesión del ionómero de caucho de butilo a la superficie del sustrato es de al menos un 150 % mayor que la adhesión del caucho de butilo no ionomérico a la misma superficie de sustrato.
9. El artículo de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el artículo se cura con peróxido.