



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 466 381

51 Int. Cl.:

C08K 5/50 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(9) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 04.05.2004 E 04730999 (2)

97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.04.2014 EP 1633814

54 Título: Caucho HXNBR como agente de reticulación

(30) Prioridad:

15.05.2003 DE 10321875

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 10.06.2014

(73) Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%) Kennedyplatz 1 50569 Köln , DE

(72) Inventor/es:

ACHTEN, DIRK; WINKELBACH, HANS-RAFAEL y MEZGER, MARTIN

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Caucho HXNBR como agente de reticulación

20

25

35

45

- Esta invención se refiere al uso de un caucho de nitrilobutadieno carboxilado hidrogenado (HXNBR), derivado de los monómeros butadieno, acrilonitrilo, ácido metacrílico así como otros monómeros acrílicos y/o vinílicos, en el que están distribuidos molecularmente del 0,1 % al 5 % en peso de trifenilfosfina y que se prepara mediante hidrogenación de un caucho XNBR preparado por medio de polimerización en emulsión, de manera que el caucho HXNBR está dotado directamente de la trifenilfosfina distribuida molecularmente, como agente de reticulación para goma, plásticos y/o sistemas de adhesivo, estando seleccionados las gomas, plásticos y/o sistemas de adhesivo que van a reticularse del grupo que está constituido por poliuretanos, poliureas, poliésteres, poliamidas, polimetacrilatos, poliepóxidos, poliepiclorhidrinas, los productos de epóxidos bi o polifuncionales, tiiranos, isocianatos o carbodiimidas con aminas bi o polifuncionales, alcoholes o resinas de formaldehído-fenol, cauchos que se reticulan por medio de generadores de radicales, seleccionados de caucho de nitrilo, caucho de cloropreno, caucho de etileno-acrilato, fluorocaucho y polietileno clorosulfonado, y mezclas que pueden reticularse iónicamente.
 - Existe una gran necesidad de composiciones y/o sustancias que pueden usarse en medios completamente distintos tales como goma, plásticos y/o sistemas de adhesivo como agente de reticulación y eventualmente al mismo tiempo pueden usarse también como agente elastificante en estos medios.
 - En Handbook of Adhesives and Sealants. (1999), 700 pág. Petrie, Edward M., así como Handbook of Adhesives and Sealants Edited by Muller, B. primera edición, de E. M. Petrie. Materials and Corrosion (2000), 51(7), 525 se describen distintas sustancias o composiciones que pueden usarse respectivamente para un fin en o bien una goma, un plástico o un sistema de adhesivo.
- Así se dan a conocer derivados de EPM y EPDM injertados con anhídrido maleico como mezclas de adhesivo elastificantes.
- Igualmente se describe el uso de caucho de nitrilo carboxilado en mezclas/mezclas adhesivas de goma para mejorar las propiedades de adhesión de goma en soportes de resistencia de por ejemplo poliamida, poliéster, rayón, acero (galvanizado) y aluminio.
 - Además se da a conocer la covulcanización de caucho natural epoxidado con caucho de nitrilo carboxilado o EPM injertado con anhídrido maleico como agente de reticulación.
 - El uso de copolímeros de acrilato y ésteres de metacrilato con ácido acrílico o ácido metacrílico como agente adherente para PSA (*Pressure sensitive Adhesives*, adhesivos sensibles a la presión) se describe en el estado de la técnica.
- 40 Igualmente se conoce ya el uso de polímeros carboxilados a base de caucho de nitrilo carboxilado como aditivos para la adhesión de metal-metal.
 - En el estado de la técnica se describe también el uso de entre otras cosas también caucho de nitrilo carboxilado líquido para la elastificación y modificación a resistencia elevada a los choques de adhesivos, resinas epoxídicas así como termoplásticos para su uso como adhesivos (en polvo) y lacas (en polvo).
 - Así se da a conocer igualmente que pueden usarse polímeros carboxilados como adhesivos de contacto debido a la capacidad de formación de reticulaciones iónicas reversibles con MgO que conduce a una mejora de la velocidad de adhesión inicial a altas sin embargo también bajas temperaturas.
 - Además se describe la aplicación de polietileno modificado con grupos carboxilo como adhesivo termosellable, como láminas autoadhesivas y láminas protectoras.
- En el estado de la técnica no se conoce una reticulación o elastificación de este tipo mediante reacción directa de la goma, plásticos o sistemas de adhesivo con caucho HXNBR en presencia de activadores tales como trifenilfosfina y/u otros. Además tampoco se conoce el uso de caucho HXNBR que contiene activadores distribuidos molecularmente y eventualmente contiene otros activadores, como y/o agentes elastificantes.
- El documento WO 01/77185 A1 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de cauchos de nitrilo carboxilados. La hidrogenación puede realizarse en presencia de un catalizador que contiene rodio y de un cocatalizador-ligando. Un cocatalizador-ligando preferente es trifenilfosfina.
- El objetivo de la presente invención es, por tanto, proporcionar una sustancia o una composición que posibilite en caso necesario tanto azufre peroxídico, fotoquímico como reacciones de reticulación iónicas así como reacciones de adición y condensación con grupos activos de reticulación y acoplamiento de goma, plásticos y/o adhesivos.

Este objetivo se consigue mediante el uso de un caucho de nitrilobutadieno carboxilado hidrogenado (HXNBR), en el que está distribuida molecularmente trifenilfosfina, como agente de reticulación para goma, plásticos y/o sistemas de adhesivo, estando contenido del 0,11 % al 5 % en peso de trifenilfosfina distribuida molecularmente en el caucho HXNBR.

5

- Es ventajoso el uso de acuerdo con la invención, en el que el HXNBR, que contiene trifenilfosfina distribuida molecularmente, contiene aún otro activador no distribuido molecularmente.
- Es ventajoso el uso como agente de reticulación, en el que las gomas, plásticos y/o sistemas de adhesivo que van a reticularse se seleccionan del grupo que está constituido por poliuretanos, poliureas, poliésteres, poliamidas, polimetacrilatos, poliepóxidos, poliepiclorhidrina, los productos de epóxidos bi o polifuncionales, tiiranos, isocianatos o carbodiimidas con aminas bi o polifuncionales, alcoholes o resinas formaldehido-fenol, cauchos que se reticulan por medio de generadores de radicales y mezclas que pueden reticularse iónicamente.
- Otro objeto de la invención es un producto que puede obtenerse mediante mezclado conjunto de un caucho de nitrilobutadieno carboxilado hidrogenado (HXNBR), en el que está distribuida molecularmente trifenilfosfina, con goma, plástico y/o sistemas de adhesivo.
- Es ventajoso un producto en el que el caucho HXNBR, que contiene la trifenilfosfina molecularmente distribuida, contiene aún un activador adicional no distribuido molecularmente.

Otro objeto de la invención es una composición que contiene

- a) un caucho de nitrilobutadieno carboxilado hidrogenado (HXNBR), en el que está distribuida molecularmente trifenilfosfina y
 - b) un activador no distribuido molecularmente.
- Ventajosamente, la composición contiene del 10 % al 99,9 % en peso del componente a) y del 0,1 % al 90 % en peso del componente b).
 - Ventajosamente, el activador de la composición se selecciona del grupo que está constituido por etanolamina, aminas primarias alifáticas o aromáticas, aminas secundarias alifáticas o aromáticas, compuestos de fósforo orgánicos, catalizadores ácidos y mezclas de estos compuestos.

35

40

45

25

30

- La composición contiene el 0,1-5 % en peso de trifenilfosfina molecularmente distribuida en el caucho HXNBR.
- Ventajosamente, la composición contiene aún el 0-90 % en peso de otros aditivos seleccionados del grupo que está constituido por disolventes orgánicos, estabilizadores, emulsionantes, agua, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento y cargas.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de la composición que comprende las etapas

- a) proporcionar un caucho HXNBR que contiene trifenilfosfina distribuida molecularmente y se preparó mediante hidrogenación de un caucho XNBR preparado por medio de polimerización en emulsión.
 - b) mezclar este caucho HXNBR con otros activadores.
- Otro objetivo de la invención es el uso de caucho HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente como agente elastificante para goma, plásticos y/o sistemas de adhesivo.
 - Es ventajoso el uso del caucho HXNBR como agente elastificante para goma, plásticos y/o sistemas de adhesivo, cuando el caucho HXNBR contiene aún otro activador no distribuido molecularmente.
- La composición de acuerdo con la invención contiene del 10 % al 99,9 % en peso, preferentemente del 60 % al 99,9 % en peso de caucho de nitrilobutadieno carboxilado hidrogenado (HXNBR) y del 0,1 % al 90 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 40 % en peso de activador y del 0 % al 90 % en peso de aditivos. Por la composición de acuerdo con la invención ha de entenderse una mezcla de HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente y otros activadores adicionales.

60

65

Por un caucho de nitrilobutadieno carboxilado hidrogenado ha de entenderse todos los copolímeros conocidos por el experto que se derivan de los monómeros butadieno, acrilonitrilo, ácido metacrílico así como otros monómeros acrílicos y/o vinílicos que se preparan mediante una polimerización en emulsión para dar un XNBR (caucho de nitrilo-butadieno carboxilado), tal como se describe en el documento WO-A 01/77185, y a continuación se hidrogenan para dar HXNBR. Mediante este tipo de preparación, el caucho HXNBR está dotado directamente de un activador distribuido molecularmente, la trifenilfosfina. Con concentraciones bajas del activador se consigue por

medio de su distribución molecular una activación para reacciones de adición y condensación. Mediante la adición de otras cantidades de activadores puede ajustarse, regularse y elevarse la reactividad.

Por trifenilfosfina distribuida molecularmente se entiende una trifenilfosfina disuelta en HNBR. A este respecto, la trifenilfosfina está distribuida de modo que no se producen diferencias de concentración en una escala de tamaño por encima de 1 micrómetro entre HNBR y trifenilfosfina. A diferencia de esto, con el mezclado mecánico de trifenilfosfina en HNBR, dependiendo la calidad de la distribución de la trifenilfosfina en el HNBR de la duración de la mezcla, de la temperatura de la mezcla así como de la composición general de la mezcla, no puede conseguirse una distribución uniforme de este tipo.

10

5

Por los otros monómeros acrílicos y/o vinílicos ha de entenderse todos los monómeros acrílicos y/o vinílicos conocidos por el experto. Se prefieren vinilbencenos, acrilatos, metacrilatos así como sus ácidos libres. Se prefieren especialmente estireno, divinilbenceno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo metacrilonitrilo, ácido acrilmetacrílico, anhídrido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.

15

Preferentemente se usan cauchos HXNBR altamente hidrogenados. Por altamente hidrogenados se entiende cauchos HXNBR cuyo contenido en dobles enlaces es más bajo de 40 dobles enlaces por 1000 átomos de C. preferentemente más bajo de 15 dobles enlaces por 1000 átomos de C. Se prefiere especialmente un contenido en dobles enlaces en el intervalo de 0,2 a 15 dobles enlaces por 1000 átomos de C.

20

La preparación de un caucho HXNBR altamente hidrogenado se describe en el documento WO-A 01/77185. El caucho HXNBR se prepara partiendo de XNBR mediante hidrogenación en un procedimiento en disolución, pudiéndose transformar éste posteriormente en caucho sólido. Las unidades monoméricas pueden estar distribuidas estadísticamente como también a modo de bloque. Se prefiere una distribución estadística.

25

30

El caucho HXNBR que se usa en la composición de acuerdo con la invención y que contiene trifenilfosfina distribuida molecularmente y puede usarse también sin otra adición de activadores como agente elastificante y/o componente activo de reticulación para goma, plásticos y/o sistemas de adhesivo, tiene un contenido en grupos nitrilo en el intervalo del 10 % al 50 % en peso, preferentemente en el intervalo del 15 % al 45 % en peso y un contenido en ácido metacrílico en el intervalo del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente en el intervalo del 1 % al 10 % en peso con respecto a la proporción total del caucho HXNBR.

El caucho HXNBR contiene del 0.1 % al 5 % en peso de trifenilfosfina distribuida molecularmente.

35

El caucho HXNBR que contiene ya trifenilfosfina distribuida molecularmente se mezcla en la composición de acuerdo con la invención con otro activador.

Para elevar la reactividad de los grupos carboxilo para reacciones de adición en epóxidos / isocianatos o reacciones 40

de condensación con aminas y alcoholes, han de añadirse con frecuencia activadores. Por activador se entiende todos los activadores conocidos por el experto. Se prefieren aquellos activadores que pueden usarse también para cauchos XNBR. Se prefieren especialmente catalizadores básicos o ácidos. Ventajosamente, el activador en la composición de acuerdo con la invención se selecciona del grupo que está constituido por catalizadores ácidos tales como ácido para-toluensulfónico, ácido salicílico, αAl₂O₃- activado o ácido silícico y compuestos básicos, preferentemente amínicos tales como etanolamina, aminas primarias o secundarias alifáticas, compuestos orgánicos de fósforo tales como trifenilfosfina, sales de fosfonio orgánicas tales como $R_3P^+-R^1$ con R = alquilo C_{1-6} , Ph; R^1 = $-CH(CO_2)-(CHR^2)_nCO_2H$ o $-CHR^3(CHR^2)_nCO_2R^4X$ -, R^2 = H; R^3 = H, Me, CO_2H ; R^4 = H, alquilo C_{1-6} ; n = 0-2; X- = anión

45

y mezclas de estos compuestos. Se prefieren muy especialmente etanolamina, dodecilamina, trifenilfosfina, ácido ptoluensulfónico, α-Al₂O₃- o, ácido silícico o mezclas de los mismos.

50

En la composición de acuerdo con la invención de caucho HXNBR, que contiene trifenilfosfina distribuida molecularmente, con activador adicional como también en el caucho HXNBR que contiene trifenilfosfina distribuida molecularmente sin activador adicional, pueden estar contenidos aún del 0 % al 90 % en peso, preferentemente del 0.001 % al 80 % en peso de otros aditivos. Otros aditivos se seleccionan del grupo de los disolventes orgánicos, estabilizadores, emulsionantes, aqua y plastificantes, coadyuvantes de procesamiento y cargas.

55

Los disolventes orgánicos preferentes son clorobenceno, acetona, metiletilcetona, cloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, tolueno o mezclas de los mismos.

60

Los estabilizadores preferentes son todos los agentes de protección frente al envejecimiento conocidos por el experto. Se prefieren especialmente 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), 2-mercaptobencimidazol, N-isopropil-N'-fenil-parafenilendiaminas.

65

Los emulsionantes preferentes son todos los emulsionantes conocidos por el experto tales como ácidos grasos y sus sales alcalinas y/o alcalinotérreas, ácidos de resina (desproporcionados) y sus sales, ácidos alquil-sulfónicos y ácido arilsulfónico, sulfatos orgánicos así como la clase de los emulsionantes no iónicos. Se prefieren especialmente los estearatos, oleatos, sulfatos orgánicos y sulfonatos de sodio y potasio y ácidos de resina.

Los plastificantes preferentes son fosfato de trioctilo, adipato de benciloctilo, poliftalatos, trimelitato de tri(2-etilhexilol), poliéteres aromáticos y etertioéteres.

Los coadyuvantes de procesamiento preferentes son estearilaminas y estearato de cinc.

Las cargas preferentes son hollín, sílice, talco, arcillas y carbonato de calcio.

Para la preparación de la composición de acuerdo con la invención se mezcla el caucho HXNBR, que contiene ya trifenilfosfina distribuida molecularmente, con el activador adicional de modo conocido por el experto. Preferentemente se usan para el mezclado mezcladores de rodillos, sin embargo también mezcladores internos y prensas extrusoras mezcladoras así como es posible la mezcla en disolución o dispersión.

Tanto el caucho HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente sin activador adicional como la composición de acuerdo con la invención, en la que se usa el caucho HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente y activadores adicionales, pueden usarse tanto como agente de reticulación como como agente elastificante para goma, plásticos y/o sistemas de adhesivo, dado que el caucho HXNBR, respectivamente trifenilfosfina distribuida molecularmente, sin embargo con y sin activador adicional además de una propiedad reticulante actúa también de manera elastificante en gomas, plásticos y/o sistemas de adhesivo.

- Por el término goma ha de entenderse los siguientes elastómeros. Compuestos poliméricos con un punto de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente de 20 °C, policloropreno, caucho de nitrilo-dieno, acrilatos de etileno-polietileno, caucho, fluorocauchos, polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo. Por el término plásticos ha de entenderse termoplásticos y durómeros (de termoplástico reticulado, que no puede fundirse): poliuretanos, poliureas, poliésteres, poliamidas, polimetacrilatos, poliepóxidos, poliepiclorhidrinas.
- Por sistemas de adhesivo ha de entenderse los siguientes adhesivos y/o sistemas de adhesivo como también agentes de revestimiento tales como lacas y cubiertas seleccionados de aquéllos que se preparan a partir de epóxidos bi- o polifuncionales / tiiranos / isocianatos / carbodiimidas en combinación con aminas bi o polifuncionales / alcoholes / ácidos carboxílicos, resinas de formaldehído-fenol o productos que se producen a partir de la reacción de (met)acrilatos funcionales reticulables y/o cauchos con generadores de radicales. Además ha de entenderse por sistemas de adhesivo también redes iónicas con estructuras básicas, seleccionadas del grupo que está constituido por sulfonatos polifuncionales, carboxilatos polifuncionales, compuestos de nitrógeno y fósforo polifuncionales o compuestos quelato que se hacen reaccionar con iones fuertemente polares.
- Por generadores de radicales se conocen todos los iniciadores conocidos por el experto, que pueden generar radicales. Se prefieren los generadores de radicales, seleccionados del grupo que está constituido por fotoiniciadores, peróxidos, azidas e iniciadores redox.
- Por (met)acrilatos funcionales, reticulables ha de entenderse preferentemente metacrilato de hidroxietilo y di(met)acrilato de cinc.
 - Por cauchos, que pueden hacerse reaccionar con los generadores de radicales, ha de entenderse caucho de nitrilo, caucho de cloropreno, caucho de etileno-acrilato (AEM), fluoro-caucho (FKM), polietileno clorosulfonado.
- Por redes iónicas ha de entenderse combinaciones de sulfonatos polifuncionales, carboxilatos, compuestos de nitrógeno polifuncionales, compuestos de fósforo polifuncionales o compuestos quelato polifuncionales con iones fuertemente polares. Por iones fuertemente polares ha de entenderse iones mono y multivalentes. Se prefieren especialmente iones mono y multivalentes seleccionados del grupo que está constituido por H, Li, Mg, Ca, Al, Ba, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn y Sn.
 - Los sulfonatos polifuncionales preferentes son poli(ácido estirenosulfónico) y polietileno clorosulfonado. Los carboxilatos preferentes son caucho de butadienonitrilo carboxilado (NBR), caucho de estirenobutadieno carboxilado (XSBR), copolímero de etileno-propileno injertado con anhídrido maleico (EPM), copolímero de etileno-propileno dieno (EPDM) o polipropileno (PP) y cauchos de etileno-acrilato (AEM).
 - Por compuestos de nitrógeno y fósforo polifuncionales o compuestos quelato ha de entenderse preferentemente polivinilpirrolidona, polifosfatos, EDTA (ácido etilendiamintetraacético o la sal de sodio de este ácido) y ácidos nucleicos.
- Para la fabricación de un producto a partir de una goma, un plástico o un sistema de adhesivo y el caucho HXNBR con la trifenilfosfina distribuida molecularmente o la composición de acuerdo con la invención de HXNBR, que contiene trifenilfosfina distribuida molecularmente y otro activador, puede encontrarse el caucho HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente tanto en forma sólida, en un disolvente orgánico adecuado o en dispersión acuosa.

65

55

5

10

15

Son ventajosas en el caucho HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente tanto sin como con activador adicional no sólo las propiedades elastificantes, sino también su amplia aplicación no sólo para una reacción peroxídica sino también para una reacción de reticulación fotoquímica, inducida por azufre o iónica así como reacciones de adición y condensación con los grupos activos de reticulación y acoplamiento de las gomas, plásticos y/o sistemas de adhesivo, que se reticulan por el caucho HXNBR que contiene trifenilfosfina distribuida molecularmente o la composición de acuerdo con la invención. Además, el caucho HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente, que se reticuló con y sin activador, puede usarse como agente elastificante, compatibilizador y adhesivo / materia prima de laca. Otra ventaja son las combinaciones estables, estables frente a aceites, estables frente a alta temperatura, oxidación y productos químicos que pueden obtenerse con el mezclado de caucho HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente o la composición de acuerdo con la invención.

Mediante la pluralidad de las posibilidades de enlace, el HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente así como el HXNBR con trifenilfosfina distribuida molecularmente y activador adicional ofrece un amplio campo de uso, mientras que en las adiciones convencionales conocidas hasta ahora era posible respectivamente únicamente un uso para únicamente un campo de uso.

Ejemplos

5

10

15

	•	
20	Therban® VP KA 8889	termopolímero de acrilonitrilo-butadieno-ácido metacrílico hidrogenado (HXNBR) de Bayer AG, contenido en acrilonitrilo del 32 % en peso.
20	Therban® C3407	copolímero de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR) de Bayer AG, contenido en acrilonitrilo del 34% en peso.
	Vanfre [®] VAM	fosfatoéster orgánico, ácido libre de Vanderbilt, densidad a 25 °C 0,97 g/ cm ³ .
	Rhenofit® DDA-70	derivado de difenilamina al 70 % en peso (<i>dry liquid</i> , líquido seco) de
25	Talonome BB/C/O	Rheinchemie
	Corax [®] N 550	negro de horno de extrusión rápida, <i>Fast Extruding Furnace</i> (FEF) de Degussa AG
	Diplast [®] TM 8-10ST Vulkanox [®] ZMB2	trimelitatos estab. de alcoholes lineales C ₈ -C ₁₉ de Lonza, densidad de 0,97 g/cm ³
	Vulkanox® ZMB2	sal de cinc de 4- y 5-metil-2-mercaptobencimidazol con una densidad de 1,25
30		g/cm ³ a 25 °C de Bayer AG
	Desmodur® 15	1,5-naftilendiisocianato de Bayer AG
	Desmodur® 44	4,4'-difenilmetanodiisocianato de Bayer AG
	Desmodur® TT	2,4-toluilendiisocianato dimérico de Bayer AG
0=	Rhenogran [®] P50	policarbodiimida el 50 % en peso con una densidad de 1,01 g/cm³ a 25 °C de
35	Polydispersion® T VC 40P	Rheinchemie
	Polydispersion 1 VC 40P	di-(terc-butil-peroxi-isopropil)-benceno al 40 % en peso de Rheinchemie con una densidad de 1,10 g/cm³ a 25 °C
	Perkalink® 301	trialilisocianurato de Akzo Nobel con una densidad de 1,16 g/cm ³ a 25 °C
	Trifenilfosfina*	disuelta molecularmente en el caucho
40	Epoxy [®] 4	metilen-bis-(N,N-glicidilanilina) de Bakelite AG
	DER RESIN® 332	dialilepóxido aromático de Dow
	Epoxy® 3	N,N-bis-(2,3-epoxipropil)4-(2,3-epoxipropoxi)-anilina de Bakelite AG
	DER [®] 732	poliglicoldiepóxido de Dow
	Trifenilfosfina	pura al 97 % de Aldrich
45	Vestamid [®]	poliamida 12 de Degussa
	Durethan [®] Trogamid [®]	poliamida 66 de Bayer AG poliamida 63 de Degussa AG
	Krynac [®] X7.40	terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-ácido metacrílico (XNBR) de Bayer,
	Riyilac X1.40	contenido en acrilonitrilo del 26,5 % en peso.
50	Vulkasil [®] S	sílice activa, precipitada, pH 6, superficie de aproximadamente 175 m²/g de
00	Tanadii C	Bayer AG
	Siliquest® RC-1 Silane	vinilsilano de Witco estearato de aluminio de Riedel de Haen AG, con una
	•	densidad de 0,95 g/cm ³ a 25 °C
	Resin [®] SP 1045	resina de octilfenolformaldehído activa por calor con grupos metilol de
55		Schenectady international
	Dicloruro de estaño	puro > 98 % de Fluka

Las composiciones no de acuerdo con la invención y los ejemplos comparativos y resultados resultantes de las mismas están caracterizadas con #.

Tabla 1: Formulaciones para la reticulación de mezclas de HXNBR con distintos diisocianatos y policarbodiimida en parte en presencia de un sistema de reticulación peroxídico en comparación con caucho HNBR convencional.

Los componentes de mezcla se indican en partes en peso (por 100) con respecto a la cantidad de caucho total usada (HXNBR / HNBR)	en partes e	od) osad ua	ır 100) con	respecto a	la cantida	d de cauc	ho total us	ada (HXNE	3R / HNBR)			
Composición de mezcla:	1	2	က	4	2	9	#2	8	6	10	11	12#
Therban [®] VP KA 8889	100	100	100	100	100	20	1	100	100	100	50	1
Therban [®] A3407	1	1	1	1	1	20	100	-	1	1	20	100
Vanfre [®] VAM	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Rhenofit® DDA-70	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	1,4	4,1	4,1
Corax [®] N 550	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Diplast [®] TM 8-10/ST	2	2	2	2	2	2	2	2	2	5	5	2
Vulkanox [®] ZMB2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	1	1	9,0	0,4	0,4	0,4
Desmodur [®] 15	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Desmodur [®] 44	1	8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Desmodur [®] TT	1	1	6	1	2	2	6	6	6	2	2	
Rhenogran [®] P-50	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1
Polydispersion® T VC40P	1	1	1	1	2	2	1	1	1	2	2	7
Perkalink® 301	1	1	1	1	1,5	1,5	1	1	1	1,5	1,5	1,5
Trifenilfosfina*	-	-	_	-	_	-	_	_	-	-	_	1

Para la preparación de la mezcla se añaden mezclando los componentes a un mezclador de rodillos en la sucesión caucho, cargas, estabilizadores y coadyuvantes de procesamiento. El rodillo tiene una temperatura de 60 °C.

Las mezclas mencionadas se someten a estudio a continuación para determinar el comportamiento de vulcanización, propiedades físicas, estabilidad frente al envejecimiento y comportamiento de hinchamiento en distintos medios.

Tabla 2 Resultados de la prueba de vulcanización de las mezclas en el reómetro Monsanto MDR 2000 E a 170 °C y 30 min.

Mezcla:		1	2	3	4	5	6	7#	8	9	10	11	12#
Fmín	(dNm)	1,4	1,7	1,7	2,0	1,5	1,6	1,6	6,0	2,1	1,9	1,9	1,6
Fmáx	(dNm)	7,6	10,2	10,1	14,9	15,6	19,5	2,2	26,7	13,3	13,6	16,2	20,5
Fmáx-Fmín	(dNm)	6,2	8,5	8,4	12,9	14,1	17,9	0,6	20,7	11,2	11,7	14,3	18,9
TS 02	(min)	2,5	1,8	1,0	1,1	1,2	1,1		0,8	1,0	1,3	1,1	1,4
T10	(min)	0,9	0,9	0,6	1,0	0,9	1,0		0,8	0,7	0,9	0,9	1,3
T 50	(min)	4,8	5,3	2,7	1,5	1,3	4,5		6,4	4,5	4,0	3,9	5,4
T 80	(min)	14,9	15,5	18,3	2,0	9,1	9,4		17,4	17,9	8,7	8,3	11,0
T 90	(min)	21,4	21,6	24,8	2,3	12,4	12,9		23,0	23,9	11,8	11,4	15,1
T 95	(min)	25,4	25,4	27,5	2,6	15,5	15,9		26,2	26,9	14,6	14,0	19,0
tan δ de MDI	R (final)	0,3	0,3	0,2		0,1	1,0		0,1	0,2	0,1	0,1	0,1

10

5

Se distingue claramente la elevada reactividad de mezclas que contienen HXNBR en comparación con mezclas de HNBR (fila Fmáx - Fmín) en relación con la actividad de reticulación de diisocianatos tales como Desmodur® 15/44/TT así como policarbodiimidas tales como Rhenogran® P50 así como también con respecto a reticulación peroxídica con Polydispersion® TVC 40P.

15

Tabla 3 Resultados de pruebas físicas de las propiedades de vulcanizado a temperatura ambiente en muestras no envejecidas/envejecidas.

El envejecimiento se realiza en el armario de secado con aire caliente o mediante almacenamiento en distintos medios.

Además de las curvas de alargamiento por tracción según la norma DIN 53504 se someten a prueba el hinchamiento de volumen y la dureza Shore A según la norma DIN 53 505.

La vulcanización se realizó a 170 °C durante el espacio de tiempo indicado respectivamente a

aproximadamente	30 bar de presión.	ei espacio de tiei	про по	ulcauo	respec	livanie	nie a
	ulcanizado: ISO-barra 2 (de placa	a de 2 mm)					
Mezcla:	` '	ĺ	8	9	10	11	12#
Tiempo de calenta	miento a 170 °C:	(min)	30	30	20	20	24
F	(MPa)		20,7	19	21	22	24
D	(%)		200	425	370	345	365
S 50	(MPa)		4,3	3,3	2,2	2,3	1,6
S 100	(MPa)		10	5,6	4,4	4,9	4,0
S 150	(MPa)		15,9	8,3	7,6	8,9	8,5
S 200	(MPa)		20,7	10,9	11,4	13,4	13,5
S 250	(MPa)		/	13,2	15	17,3	18,1
S 300	(MPa)		/	15,3	18	20,6	21,5
H (barra)	(Shore A)		82	80	73	73	66
Tras almacenamie	nto en aire caliente a 125 °C						
F (MPa)		Valor cero	20,7	19,3	21,6	22,7	24,8
F (MPa)		72 h	23,1	21,4	23,9	23,5	24,7
Tras almacenamie	nto en aire caliente a 125 °C						
F (MPa)		168 h	24,9	20,1	23,2	21,5	25,3
D (%)		Valor cero	200	425	370	345	365
D (%)	(%)	72 h	155	315	230	245	338
D (%)	(%)	168 h	187	243	192	214	216
Tras almacenamie	nto en aire caliente a 150 °C						
F (MPa)		Valor cero	20,7	19,3	21,6	22,7	24,8
F (MPa)		72 h	24,4	23,9	22,2	23,3	26,2
F (MPa)		168 h	22,7	23,3	22,3	22	24,9
D (%)		Valor cero	200	425	370	345	365
D (%)		72 h	135	210	145	175	307
D (%)		168 h	90	148	106	132	232

Tras almacenamiento en aceite	IRM 903 (aceite de referencia	a industrial) a 150 °C			
F (MPa)	Valor cero	20,7	19,3	21,6	22,7	24,8
F (MPa)	72 h	16,0	16,9	18,0	18,5	20,8
D (%)	Valor cero	200	425	370	345	365
D (%)	72 h	339	412	290	323	316
H (Shore A)	Valor cero	82	80	73	73	66
H (Shore A)	72 h	62,9	65,8	61	58,9	57,2
G (%)	72 h	14,3	13,1	13	15,6	17,1
V (%)	72 h	17,9	16,5	16,4	19,4	20,3
Tras almacenamiento en Pento 40 °C a 130 °C) a 125 °C	sin CHF 11S (aceite hidráulico	o sintético	con un int	ervalo de	temperatu	ra útil de -
F (MPa)	Valor cero	20,7	19,3	21,6	22,7	24,8
F (MPa)	72 h	18,5	18,5	22,6	22	24
D (%)	Valor cero	200	425	370	345	365
D (%)	72 h	312	413	304	316	356
H (Shore A)	Valor cero	82	80	73	73	66
H (Shore A)	72 h	73	76	69	69	63
G (%)	72 h	2,96	2,66	2,22	3,14	4,20
V (%)	72 h	5,18	5,10	4,43	5,57	6,30
Almacenamiento en agua desic	nizada (agua pura) a 100 °C					
G (%)	48 h	5,20	5,60	2,60	2,00	1,30
V (%)	48 h	5,90	6,10	2,50	1,80	1,20

Los sistemas de reticulación alternativos a base de diisocianatos generan en combinación con HXNBR propiedades físicas comparables tales como sistemas de reticulación peroxídicos clásicos para HNBR. Una combinación de distintos sistemas de reticulación y con ello una elección claramente más alta de campos de uso es posible en el caso de HXNBR en presencia de trifenilfosfina disuelta molecularmente.

<u>Tabla 4</u> Formulaciones para la reticulación de mezclas de HXNBR con diisocianato en parte en presencia de un sistema de reticulación peroxídico en comparación con caucho HNBR convencional.

Los componentes de mezcla se indican en partes total usada (HXNBR / HNBR).	en peso (por 100) con re	especto a la ca	antidad de caucho
Composición de mezcla:	13	14	15#
Therban® VP KA 8889	100	50	
Therban® A 3407		50	100
Vanfre® VAM		1	1
Rhenofit® DDA-70	1,4	1,4	1,4
Corax [®] N 550	50	50	50
Diplast® TM 8-10/ST	5	5	5
Vulkanox® ZMB2		0,4	0,4
Desmodur [®] TT	9	5	
Polydispersion® T VC 40P		5	7
PERKALINK® 301		1,5	1,5
Trifenilfosfina*	1	1	1

Para la preparación de la mezcla se añaden mezclando los componentes a un mezclador de rodillos en la sucesión caucho, cargas, estabilizadores, agentes de reticulación y coadyuvantes de procesamiento. El rodillo tiene una temperatura de 60 °C.

<u>Tabla 5</u> Resultados de la prueba de vulcanización de las mezclas en el reómetro Monsanto MDR 2000 E a 170 °C y 30 min.

		30 IIIIII.		
Mezcla:		13	14	15#
Fmín	(dNm)	6,8	1,8	1,6
Fmáx	(dNm)	35,7	20,8	21,5
Fmáx - Fmín	(dNm)	28,9	19	19,9
TS 02	(min)	0,52	1,01	1,3
T 10	(min)	0,6	1	1,3
T 50	(min)	3,1	4,3	5,3
T 80	(min)	10,7	9,2	10,9
T 90	(min)	17,2	12,6	14,9
T 95	(min)	22,4	15,7	18,8
tan δ de MDR (final)		0,04	0,09	0,06

10

15

Se distingue claramente la reactividad de mezclas que contienen HXNBR en comparación con mezclas de HNBR, mostrándose que con HXNBR en combinación con isocianatos pueden conseguirse densidades de reticulación (véase Fmáx-Fmín) que son comparables e incluso más altas que las densidades de reticulación conocidas a partir de reticulaciones peroxídicas clásicas. Un uso simultáneo de sistemas de reticulación a base de peróxido e isocianato se demuestra en relación a la actividad de reticulación de diisocianatos tales como Desmodur® TT así como también con respecto a reticulación peroxídica con Polydispersion® T VC 40P.

5

Tabla 6: Resultados de las pruebas de adhesión de las mezclas de goma 13-14 en distintas tiras de termoplástico.

Las resistencias a la separación se de velocidad de tirada de 100 mm/min. Las					
bar.	p. 155 tab 55 Taban near on a		p.o		
Mezcla:			13	14	15#
Resistencia a la separación a 23 °C / vel	ocidad de tirada 100 mm/min			•	•
Placas de Vestamid		F-Máx = el n inicial	nomento	de la	fuerza
F-Máx	N /25 mm		27	56	9
Resistencia a la separación en valor med	dio	N / 25 mm	12	13	9
Placas de Durethan					
F-Máx	N /25 mm		26	41	26
Resistencia a la separación en el valor m	nedio	N / 25 mm	22	22	16
Placas Trogamid [®]					
F-Máx	N /25 mm		44	88	8
Resistencia a la separación en el valor m	nedio	N / 25 mm	41	25	7

¹⁰ En presencia de HXNBR (Therban® KA8889) se consiguen valores de adhesión más altos en las distintas poliamidas que en comparación con HNBR no carboxilado (Therban® A 3407).

Tabla 7 Formulaciones para la reticulación de mezclas de HXNBK con distintos epóxidos y diferentes cantidades de trifenilfostina.	a reticul	acion d	e mezc	ilas de F	XNRY	con dis	tintos eg	SODIXOC	y ditere	intes ca	ntidades	s de trit	eniltostii	ā.
Los componentes de mezcla se indican en partes en peso (por 100) con respecto a la cantidad de caucho total usada (HXNBR /	ndican e	en parte	es en be	eso (por	. 100) cc	on resp	ecto a la	a cantida	ed de ca	aucho to	otal usa	da (HXN	JBR / H	/ HNBR).
Composición de mezcla:	16	11	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Therban [®] KA 8889	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Rhenofit® DDA-70	1,4	1,4	4,1	4,1	4,1	0,4	0,4	4,0	4,0	9,0	0,4	4'0	4,0	0,4
Corax® N 550	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Vulkanox [®] ZMB2/C5			0,4	0,4	0,4	1,4	4,1	1,4	4,1	1,4	4,1	4,1	4,1	1,4
Diplast® TM 8-10/ST			2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	2	2
Epoxy® 4			2	2	2									
DER Resin® 332	2	10							10	10	10			
Epoxy® 3						2	2	2						
DER [®] 732												2	2	2
Trifenilfosfina* + trifenilfosfina	1	-	_	1+2	1+4	_	1+2	1+4	-	1+2	1+4	-	1+1	1+2

Para la preparación de la mezcla se añaden mezclando los componentes a un mezclador de rodillos en la sucesión caucho, cargas, estabilizadores, agentes de reticulación y coadyuvantes de procesamiento. El rodillo tiene una temperatura de 60 °C.

<u>Tabla 8</u> Resultados de la prueba de vulcanización de las mezclas en el reómetro Monsanto MDR 2000 E a 200 °C y 30 min 10,6 13,4 2,2 6,9 9,8 3,7 29 9,7 18,8 22,9 0,15 10,6 6,0 2,8 4,1 9,7 4 28 26,5 10,5 28,2 23,1 14,7 6,0 27 9 31,6 27,0 4,5 4,6 2,6 0,7 26 35,9 10,8 13,9 25,1 25 4 Ć 30,9 19,9 26,9 24,2 2,4 3,7 Reómetro Monsanto MDR 2000 E: 200 °C 24 32 23,0 34,2 0,02 0,8 4,4 6,9 2,7 0,7 23 15,5 34,9 19,4 0,02 3,3 0,7 0,7 5,7 9,1 22 38,5 32,9 14,2 19,8 5,6 6,0 3,2 8,6 21 10,4 26,5 0,03 16,1 6,0 0,8 3,4 4,8 20 6,7 27,2 0,03 19,8 7,4 6,0 9,9 0,0 2,2 4,5 19 9,1 38,5 31,6 0,02 6,9 0,8 6,0 5,4 8,3 2,4 9 21,3 27,4 34,2 25,2 0,02 8,0 3,4 4,6 32 13 20,3 19,5 14,4 22,4 25,8 27,8 0,07 8,0 5,2 5,1 16 tan 5 de MDR (final) Fmáx-Fmín (dNm) Fmáx (dNm) Fmin(dNm) FS 02(min) T 90(min) 10(min) F 80(min) 7 95(min) F 50(min) Mezcla:

La tabla 8 muestra la influencia del respectivo tipo de epóxido, de la cantidad de uso del epóxido y de la cantidad de uso de trifenilfosfina sobre la velocidad de reticulación y densidad de reticulación de HXNBR con epóxidos. Sólo en presencia de activadores se consigue una reticulación de HXNBR con los epóxidos mencionados a temperaturas aceptables \leq 200 °C y tiempos aceptables (T95) \leq 30 min.

<u>Tabla 9</u> Resultados de pruebas físicas de las propiedades de vulcanizado a temperatura ambiente.

5

10

20

Además de las curvas de alargamiento por tracción según la norma DIN 53504 se somete a prueba la dureza Shore A según la norma DIN 53 505. La vulcanización se realizó a 180/200 °C durante el espacio de tiempo indicado respectivamente a aproximadamente 30 bar de presión.

Propiedades	de vulcaniza	ido: ISC	D-barra	2 (de p	laca de	2 mm) a 23 º(С		
Mezcla:		21	22	23	24	25	26	27	28	29
tiempo de calentamiento a 200 °C:	(min)	35			40					
tiempo de calentamiento a 180 °C:	(min)	-	15	15	-	15	15	40	30	25
F	(MPa)	21,8	10,6	9	20,5	11,1	12,5	18,1	18,9	20,1
D	(%)	143	74	68	196	82	97	613	621	667
S 25	(MPa)	1,7	1,8	2	1,6	1,9	1,9			
S 50	(MPa)	4	5	5	3,2	4,5	4,1	1,5	1,5	1,4
S 75	(MPa)	7,8	10,8	10,8	5,7	9,3	8			
S 100	(MPa)	13,0			8,9		13,3	2,4	2,5	2,3
H (barra 3 x 2 mm)	(Shore A)	75	76	74	72	76	72	63	63	61

Los epóxidos polifuncionales pueden reaccionar en presencia de activadores adecuados con HXNBR con reticulación. Mediante el uso de trifenilfosfina disuelta molecularmente puede limitarse la cantidad de activador a un mínimo.

<u>Tabla 10</u> Formulaciones para la reticulación de mezclas de HXNBR y XNBR con distintas proporciones de iones multivalentes (estearato de aluminio) y distintas cargas (hollín / sílice).

Los componentes de mezcla se indican en p	artes e	n peso	(por 1	00) cor	respe	cto a la	cantic	lad de	caucho	total
usada (HXNBR / XNBR).										
Composición de mezcla:	30	31	32	33	34#	35#	36#	37#	38	39
Therban [®] KA 8889	100	100	100	100					100	100
Krynac [®] X7.40					100	100	100	100		
Rhenofit® DDA-70	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4		
Corax [®] N 550	50	50	50	50	50	50	50	50		
Vulkasil [®] S									50	50
Vanire [®] VAM									1	1
Diplast® TM 8-10/ST									10	10
Silquest® RC-1 Silane									4	4
Estearato de aluminio	1	2	4	8	1	2	4	8	2	8
Trifenilfosfina*	1	1	1	1					1	1

Para la preparación de la mezcla se añaden mezclando los componentes a un mezclador de rodillos en la sucesión caucho, cargas, estabilizadores, agentes de reticulación y coadyuvantes de procesamiento. El rodillo tiene una temperatura de 60 °C.

<u>Tabla 11</u> Resultados de la prueba de vulcanización de las mezclas en el reómetro Monsanto MDR 2000 E a 160 °C v 30 min.

				y 30 m	ın.					
		Reóm	etro Mon	santo M	DR 2000	E: 160°	С			
Mezcla:	30	31	32	33	34#	35#	36#	37#	38	39
Fmín (dNm)	2,6	3,4	5,0	4,1	1,7	2,2	3,3	4,8	5,8	9,2
Fmáx (dNm)	3,8	6,2	10,9	18,7	3,1	4,5	8,2	14,6	8,7	13,3
Fmáx-Fmín (dNm)	1,2	2,8	5,9	14,6	1,4	2,3	4,9	9,8	2,9	4,1
TS 02(min)		10,2	1,3	0,07		19,6	3,1	0,9	0,4	0,3
T 10(min)	0,8	0,5	0,5	0,06	0,8	0,8	0,6	0,6	0,2	0,2
T 50(min)	7,9	4,5	2,7	1	5	5,4	4,6	3,3	0,3	0,3
T 80(min)	18,3	13	9	4,5	14,7	15,7	14,4	11	0,4	0,4
T 90(min)	23,1	19	14,4	8,9	21,2	21,9	24,6	22,2	0,5	0,5
T 95(min)	25,9	23,2	19,4	14,8	25	25,5	24,6	22,2	0,6	0,6
tan δ de MDR (final)	0,56	0,36	0,21	0,18	0,6	0,4	0,3	0,2	0,58	0,33

Con proporción creciente de estearato de aluminio aumenta la densidad de reticulación. Este efecto está claramente marcado para HXNBR como para XNBR. Con HXNBR se consiguen densidades de reticulación más altas y

velocidades de reticulación más altas, aunque en el NBR está presente (el 7 % en comparación con el 5 % en el HXNBR) una concentración más alta de grupos carboxilo.

<u>Tabla 12</u> Resultados de pruebas físicas de las propiedades de vulcanizado a temperatura ambiente.

Además de las curvas de alargamiento por tracción según la norma DIN 53504 se somete a prueba la dureza Shore A según la norma DIN 53505. La vulcanización se realizó a 160 °C durante el espacio de tiempo indicado respectivamente a aproximadamente 30 bar de presión.

Propiedades de vulcanizado: ISO-barra 2 (de placa de 2 mm) a 23 °C										
Mezcla:	30	31	32	33	34#	35#	36#	37#	38	39
Tiempo de calentamiento a 160 °C: (min)	<u>30</u>	<u>30</u>	<u>25</u>	<u>20</u>	<u>30</u>	<u>30</u>	<u>30</u>	<u>30</u>	<u>30</u>	<u>30</u>
F(MPa)	8	10,4	12	15,4	0,7	2,3	5,5	9,4	2,4	9,6
D(%)	892	766	548	397	1315	961	471	251	1713	675
S 100(MPa)	2,0	2,3	3,6	7,2	1	1,4	2,4	5,5	0,8	2,2
S 200(MPa)	3,2	3,9	6,6	12,3	1,1	1,9	4	8,7	0,71	3,1
S 300(MPa)	4,5	5,7	9,4	14,7	1,2	2,3	5,2		0,7	4,2

5

10

15

20

Los polímeros que contienen grupos carboxilo tales como XNBR (caucho de nitrilo-butadieno carboxilado), HXNBR pueden reaccionar con iones multivalentes con reticulación. Con HXNBR, en presencia de trifenilfosfina disuelta molecularmente, se consiguen sorprendentemente propiedades físicas claramente más altas tal como la resistencia a la tracción y módulo con distintos alargamientos (por ejemplo S100 = módulo al 100 % de alargamiento, etc.) que con XNBR.

Tabla 13 Formulaciones para la reticulación de mezclas de HXNBR y HNBR con sistemas de reticulación de formaldehído-fenol.

Los componentes de mezcla se indican en partes en peso (por 100)) con respecto a	a la cantidad de			
caucho total usada (HXNBR / HNBR).					
Composición de mezcla	40#	41			
Therban [®] A 3407	100				
Therban® KA 8889		100			
Rhenofit® DDA-70	1,4	1,4			
Corax [®] N 550	50	50			
Resin® SP1045	4	4			
Dicloruro de estaño	0,5	0,5			
Trifenilfosfina*	1	1			

Para la preparación de la mezcla se añaden mezclando los componentes a un mezclador de rodillos en la sucesión caucho, cargas, estabilizadores, agentes de reticulación y coadyuvantes de procesamiento. El rodillo tiene una temperatura de 60 °C.

Tabla 14 Resultados de la prueba de vulcanización de las mezclas en el reómetro Monsanto MDR 2000 E a 160 °C v 30 min

Reómetro Monsanto MDR 2000 E : 160 °C								
Mezcla:		40#	41					
Fmín	(dNm)	2,5	2,1					
Fmáx	(dNm)	8,9	18,2					
Fmáx - Fmín	(dNm)	6,4	16,1					
TS 02	(min)	7,9	1,4					
T 10	(min)	3	1,2					
T 50	(min)	12,4	4					
T 80	(min)	21,5	8,3					
T 90	(min)	25,4	12,4					
T 95	(min)	27,7	17,3					
tan δ de MDR (final)		0,34	0,12					

En comparación con HNBR, HXNBR muestra una velocidad de reticulación y densidad de reticulación claramente más alta en la reticulación mediante sistemas de reticulación de formaldehído-fenol que pueden activarse con calor, tal como se usan habitualmente para la reticulación de por ejemplo butilcaucho (copolímeros de isoprenoisobutileno) pero no para la reticulación de HNBR.

REIVINDICACIONES

- 1. Uso de un caucho de nitrilobutadieno carboxilado hidrogenado (HXNBR), derivado de los monómeros butadieno, acrilonitrilo, ácido metacrílico así como otros monómeros acrílicos y/o vinílicos, en el que están distribuidos molecularmente del 0,1 % al 5 % en peso de trifenilfosfina y que se prepara mediante hidrogenación de un caucho XNBR preparado por medio de polimerización en emulsión, de manera que el caucho HXNBR está dotado directamente de la trifenilfosfina distribuida molecularmente, como agente de reticulación para goma, plásticos y/o sistemas de adhesivo, seleccionándose las gomas, plásticos y/o sistemas de adhesivo que van a reticularse del grupo que está constituido por poliuretanos, poliureas, poliésteres, poliamidas, polimetacrilatos, poliepóxidos, poliepiclorhidrinas, los productos de epóxidos bi o polifuncionales, tiiranos, isocianatos o carbodiimidas con aminas bi o polifuncionales, alcoholes o resinas de formaldehído-fenol, cauchos que se reticulan por medio de generadores de radicales, seleccionados de caucho de nitrilo, caucho de cloropreno, caucho de etileno-acrilato, fluorocaucho y polietileno clorosulfonado, y mezclas que pueden reticularse iónicamente.
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, conteniendo el HXNBR aún otro activador no distribuido molecularmente.

5

10

- 3. Uso según la reivindicación 2, usándose del 10 % al 99,9 % en peso del HXNBR, en el que está distribuida molecularmente trifenilfosfina, y del 0,1 % al 90 % en peso del activador no distribuido molecularmente, y los dos datos de % en peso resultan juntos 100.
- 4. Uso según una de las reivindicaciones 2 o 3, en el que el activador se selecciona del grupo que está constituido por etanolamina, aminas primarias o secundarias alifáticas o aromáticas, compuestos orgánicos de fósforo, catalizadores ácidos y mezclas de estos compuestos.
- 5. Uso según una de las reivindicaciones 2 o 3, usándose del 0 % al 90 % en peso de otros aditivos seleccionados del grupo que está constituido por disolventes orgánicos, estabilizadores, emulsionantes, agua, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento y cargas, con respecto a la suma de HXNBR, en el que está distribuida molecularmente trifenilfosfina y el activador no distribuido molecularmente.