

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 036**

51 Int. Cl.:

C08K 3/10 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2013 E 13161899 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2650327**

54 Título: **Composición de caucho curada con resol activado**

30 Prioridad:

12.04.2012 EP 12163844
26.07.2012 EP 12178007

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

16.12.2014

73 Titular/es:

LANXESS ELASTOMERS B.V. (100.0%)
Mijnweg 1
6167 AC Geleen, NL

72 Inventor/es:

HOUGH, PHILIP y
DUIN, VAN MARTIN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 525 036 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

Composición de caucho curada con resol activado

5 La invención se refiere a un proceso para preparar una composición de caucho vulcanizable que comprende al menos un polímero elastomérico, al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, un paquete activador, y al menos una zeolita activada, y a una composición de caucho vulcanizable preparada mediante dicho proceso.

10 La invención también se refiere a un proceso para la fabricación de un artículo vulcanizable que comprende las etapas de preparar una composición vulcanizable mediante el proceso mencionado anteriormente, modelar, y vulcanizar la composición de caucho vulcanizable. La invención se refiere además a un artículo vulcanizado.

15 Las composiciones de caucho vulcanizables que comprenden un polímero elastomérico que contiene reticulador de resina fenol formaldehído y un paquete activador se emplean ampliamente en la industria como se conoce, por ejemplo, en el documento de Patente US 3.287.440.

20 Una desventaja de la composición de caucho que se describe en el documento de Patente US 3.287.440 es que las composiciones de caucho descritas en el mismo tienen una velocidad de curación baja acusada con tiempos de vulcanización prolongados a temperaturas de vulcanización convencionales de hasta 170 °C. Otra desventaja es un bajo estado de curado que se pone de manifiesto por la elevada elongación permanente de los artículos vulcanizados obtenidos.

25 En el documento de Patente EP 2441797 se proporciona una composición de caucho vulcanizable que comprende reticulador de resina fenol formaldehído y un paquete activador que tiene una velocidad de curado y/o un estado de curado mejorados con respecto al documento de Patente US 3.287.440.

Sin embargo, existe un margen de mejora adicional a la vista de la velocidad de curado y/o el estado de curado.

30 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de caucho vulcanizable que tenga una velocidad de curado y/o un estado de curado mejorados en comparación con las composiciones de caucho vulcanizadas con un reticulador de resina fenol formaldehído conocidas en la técnica.

35 Este objetivo se alcanza mediante una composición de caucho vulcanizable que comprende al menos un polímero elastomérico, al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, un paquete activador, y al menos una zeolita activada, preparada mediante un proceso que comprende la etapa de preparar una mezcla de los siguientes componentes:
40 el al menos un polímero elastomérico, el al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, el paquete activador y la al menos una zeolita activada, por mezcla de los componentes y amasado, caracterizado por que la zeolita activada se añade antes de la adición del reticulador de resina fenol formaldehído y preferentemente también antes de la adición del paquete activador.

45 Los inventores de la presente invención descubrieron que en el caso de que la composición de caucho vulcanizable se prepare por adición de la zeolita activada al polímero elastomérico en un punto temporal dentro del ciclo de mezcla que está antes del reticulador de resina fenol formaldehído, y preferentemente también antes del paquete activador, se obtienen composiciones de caucho vulcanizables con velocidades de curado y/o estados de curado mejorados.

50 Además, la composición de caucho vulcanizable de acuerdo con la presente invención da como resultado propiedades mecánicas mejoradas del artículo vulcanizado que se reflejan en una mayor resistencia a la tracción y una compresión reducida obtenidas en un amplio intervalo de temperatura.

Sumario de la invención

55 La invención se refiere a un proceso para preparar una composición de caucho vulcanizable que comprende al menos un polímero elastomérico, al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, un paquete activador, y
60 al menos una zeolita activada, que comprende la etapa de preparar una mezcla de los siguientes componentes:

65 el al menos un polímero elastomérico, el al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, el paquete activador y la al menos una zeolita activada, por mezcla de los componentes y amasado, caracterizado por que la zeolita activada se añade antes de la adición del reticulador de resina fenol

formaldehído y preferentemente también antes de la adición del paquete activador, y a una composición de caucho vulcanizable que comprende al menos un polímero elastomérico, al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, un paquete activador y al menos una zeolita activada, preparada mediante dicho proceso.

5 La invención se refiere además a un proceso para la fabricación de un artículo de caucho vulcanizable que comprende las etapas de preparar una composición de caucho vulcanizable mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, modelar y vulcanizar la composición de caucho vulcanizable, y a un artículo vulcanizado fabricado mediante dicho proceso.

10 **Detalles de la invención**

Polímero elastomérico

15 El polímero elastomérico de acuerdo con la presente invención contiene preferentemente cauchos que contienen dobles enlaces denominados cauchos R de acuerdo con la norma DIN/ISO 1629. Estos cauchos tienen un doble enlace en la cadena principal y podrían contener dobles enlaces en la cadena lateral además de la cadena principal insaturada.

20 Estos incluyen, por ejemplo: caucho natural (NR), caucho de poliisopreno (IR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de nitrilo (NBR), caucho de butilo (IIR), copolímeros de isobutileno-isopreno bromados con contenidos de bromo del 0,1 al 10 % en peso (BIIR), copolímeros de isobutileno-isopreno clorados con contenidos de cloro del 0,1 al 10 % en peso (CIIR), caucho de nitrilo hidrogenado o parcialmente hidrogenado (HNBR), caucho de estireno-butadieno-acrilonitrilo (SNBR), caucho de estireno-isopreno-butadieno (SIBR) y policloropreno (CR) o mezclas de los mismos.

También se debería entender que el polímero elastomérico incluye cauchos que comprenden una cadena principal saturada, que se denominan cauchos M de acuerdo con la norma ISO 1629 y podrían contener dobles enlaces en la cadena lateral además de la cadena principal saturada. Estos incluyen, por ejemplo, caucho de etileno propileno EPDM, polietileno clorado CM y caucho clorosulfonado CSM.

30 El polímero elastomérico del tipo mencionado anteriormente en la composición de caucho de acuerdo con la presente invención se puede modificar, naturalmente, con grupos funcionales adicionales. En particular, son más preferentes los polímeros elastoméricos que se funcionalizan con grupos hidroxilo, carboxilo, anhídrido, amino, amido y/o epoxi. Los grupos funcionales se pueden introducir directamente durante la polimerización por medio de copolimerización con comonómeros adecuados o después de la polimerización por medio de la modificación del polímero.

40 En una realización preferente de la invención, el polímero elastomérico es caucho natural (NR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de nitrilo (NBR), caucho de nitrilo hidrogenado o parcialmente hidrogenado (HNBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), caucho de butilo (IIR), policloropreno (CR), caucho de etileno propileno (EPDM), polietileno clorado (CM), caucho clorosulfonado (CSM), copolímeros de isobutileno-isopreno clorados con contenidos de cloro del 0,1 al 10 % en peso (CIIR), copolímeros de isobutileno-isopreno bromados con contenidos de bromo del 0,1 al 10 % en peso (BIIR), caucho de poliisopreno (IR) o una mezcla de los mismos.

45 En otra realización preferente de la invención, el polímero elastomérico comprende dobles enlaces carbono-carbono 1,1-disustituidos o 1,1,2-trisustituidos. Tales estructuras di y trisustituidas reaccionan de forma especialmente satisfactoria con un reticulador de resina fenol formaldehído de acuerdo con la invención.

50 La composición de caucho puede comprender una mezcla de más de uno de los polímeros elastoméricos definidos anteriormente.

El polímero elastomérico puede tener una viscosidad Mooney (ML (1+4), 125 °C) en un intervalo, por ejemplo, de 10 a 150 MU, o preferentemente de 30 a 80 MU (ISO 289-1:2005).

55 La composición de caucho preparada de acuerdo con la invención también puede comprender polímeros distintos de los polímeros elastoméricos descritos anteriormente. Tales polímeros distintos de los polímeros elastoméricos incluyen, polietileno, polipropileno, polímero acrílico (por ejemplo, éster de alquilo de ácido poli(meta)acrílico, etc.), cloruro de polivinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, acetato de polivinilo, poliamidas, poliéster, polietileno clorado, polímeros de uretano, polímeros de estireno, polímeros de silicona, y resinas epoxi.

60 Estos polímeros distintos del polímero elastomérico pueden estar presentes solos o en combinación de dos o más tipos.

65 La proporción del polímero distinto del polímero elastomérico con respecto al polímero elastomérico puede ser 1,0 o inferior, preferentemente 0,66 o inferior.

Polímeros elastoméricos preferentes son copolímeros de etileno, una o más α -olefinas C_3 a C_{23} y un monómero de polieno. Los más preferentes son los copolímeros de etileno, propileno y un monómero de polieno (EPDM). Otras α -olefinas adecuadas para formar un copolímero incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno, α -olefinas de cadena ramificada tales como 4-metilbuten-1,5-metilpent-1-eno, 6-metilhept-1-eno, o mezclas que dichas α -olefinas.

El monómero de polieno se puede seleccionar entre dienos y trienos no conjugados. La copolimerización de monómeros de dieno o trieno permite la introducción de uno o más enlaces insaturados.

El monómero de dieno no conjugado tiene preferentemente de 5 a 14 átomos de carbono. Preferentemente, el monómero de dieno se caracteriza por la presencia de un grupo vinilo o norborneno en su estructura y puede incluir compuestos cíclicos y bicíclicos. Monómeros de dieno representativos incluyen 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, dicitropentadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 1,5-heptadieno, y 1,6-octadieno. El copolímero puede comprender una mezcla de más de un monómero de dieno. Son monómeros de dieno no conjugados preferentes para preparar un copolímero 1,4-hexadieno (HD), dicitropentadieno (DCPD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 5-vinil-2-norborneno (VNB).

El monómero de trieno tendrá al menos dos dobles enlaces no conjugados, y hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Son monómeros de trieno habituales útiles en el copolímero de la invención 1-isopropiliden-3,4,7,7-tetrahidroindeno, 1-isopropilidenciclopentadieno, dihidro-isodicitropentadieno, 2-(2-metilen-4-metil-3-pentenil)[2.2.1]biciclo-5-hepteno, 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno, 6,10-dimetil-1,5,9-undecatrieno, 4-etiliden-6,7-dimetil-1,6-octadieno, 7-metil-1,6-octadieno y 3,4,8-trimetil-1,4,7-nonatrieno.

Los copolímeros de etileno y propileno o una α -olefina superior pueden consistir de aproximadamente un 15 a un 80 % en peso de etileno y de aproximadamente un 85 a un 20 % en peso de una α -olefina C_3 a C_{23} siendo preferente una proporción en peso de aproximadamente un 35 a un 75 % en peso de etileno y de aproximadamente un 65 a un 25 % en peso de una α -olefina C_3 a C_{23} , siendo la proporción más preferente de un 45 a un 70 % en peso de etileno y de un 55 a un 30 % en peso de α -olefina C_3 a C_{23} , en las que la suma de las cantidades de etileno y α -olefina C_3 a C_{23} es un 100 % en peso. Los copolímeros pueden comprender además unidades derivadas de polieno. El nivel de las unidades derivadas de polieno podría ser de un 0,01 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,05 a un 15 % en peso, o más preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, en las que la cantidad de la α -olefina C_3 a C_{23} se reduce en dichos niveles de unidades derivadas de polieno, y la suma de etileno, α -olefina C_3 a C_{23} y unidades derivadas de polieno es un 100 % en peso.

Independientemente de los demás componentes de la composición de caucho vulcanizable, un bajo contenido de unidades derivadas de polieno puede causar la contracción superficial de la composición elastomérica vulcanizada obtenida. Por el contrario, un alto contenido de unidades derivadas de polieno puede producir grietas en la composición de caucho vulcanizada.

Otro polímero elastomérico preferente en la presente invención es caucho de butilo que es el tipo de caucho sintético preparado por copolimerización de una isoolefina con una proporción minoritaria de un polieno que tiene de 4 a 14 átomos de carbono por molécula. Las isoolefinas tienen generalmente de 4 a 7 átomos de carbono, y son preferentes isoolefinas tales como isobutileno o etil metil etileno. El polieno es habitualmente una diolefina alifática conjugada que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, y es preferentemente isopreno o butadieno. Otras diolefinas adecuadas que se pueden mencionar son compuestos tales como piperileno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; 1,2-dimetil-1,3-butadieno; 1,3-dimetil-1,3-butadieno; 1-metil-1,3-butadieno y 1,4-dimetil-1,3-butadieno. El caucho de butilo contiene solo cantidades relativamente bajas de dieno copolimerizado, habitualmente de aproximadamente un 0,5 a un 5 % en peso, y raras veces más de un 10 % en peso, del peso total del elastómero. En aras de la comodidad y la brevedad, los diversos cauchos sintéticos posibles dentro de esta clase se denominarán en general con el término caucho de butilo.

Otros polímeros elastoméricos preferentes en la presente invención son especialmente caucho natural y su contrapartida sintética caucho de poliisopreno.

No se debería entender que la composición de caucho preparada de acuerdo con la presente invención está limitada a un único polímero elastomérico seleccionado entre los mencionados anteriormente o los descritos preferentemente. La composición de caucho puede comprender una mezcla de más de uno de los polímeros elastoméricos definidos anteriormente. Tales mezclas podrían representar mezclas homogéneas o heterogéneas de polímeros en las que el reticulador de resina fenólica puede actuar en una o más fases así como actuar como agente de compatibilización entre las diferentes fases poliméricas. La composición de caucho vulcanizable de la presente invención se caracteriza preferentemente por que el polímero elastomérico es NR, BR, NBR, HNBR, SBR, SIBR, IIR, CR, EPDM, CM, CSM, CIIR, BIIR o IR o una mezcla de los mismos.

La cantidad del polímero elastomérico en la composición de caucho vulcanizable es 100 partes en peso. Si se emplea más de un polímero elastomérico, la cantidad de polímero elastomérico mencionada anteriormente se refiere a la suma de los polímeros elastoméricos empleados.

Reticulador de resina fenólica formaldehído

Las expresiones reticulador de resina fenol formaldehído, resina fenólica, reticulador de resina o resol tienen significados idénticos dentro de la presente solicitud e indican un producto de condensación a base de fenol y formaldehído usado como agente de curado.

Además, están los términos reticulación, curado y vulcanización usados con un significado singular y son palabras completamente intercambiables en el contexto de la presente solicitud, expresando todas ellas la termoestabilización o fijación de una red polimérica mediante la generación de enlaces covalentes entre las cadenas de caucho y sus grupos laterales.

El reticulador de resina fenol formaldehído puede estar presente en la composición preparada de acuerdo con la invención como tal, o se puede formar en la composición mediante un proceso *in situ* a partir de fenol y derivados de fenol con aldehídos y derivados de aldehído. Ejemplos adecuados de derivados de fenol incluyen fenoles alquilados, cresoles, bisfenol A, resorcinol, melamina y formaldehído, particularmente en una forma protegida tal como paraformaldehído y como hexametilentetramina, así como aldehídos superiores, tales como butiraldehído, benzaldehído, salicilaldehído, acroleína, crotonaldehído, acetaldehído, ácido glioxílico, ésteres glioxílicos y glioxal.

Son particularmente adecuados resoles a base de fenol alquilado y/o resorcinol y formaldehído.

Ejemplos de resinas fenólicas adecuadas son resinas de curado de octilfenol formaldehído. Son resinas comerciales de este tipo, por ejemplo, Ribetak R7530E, comercializada por Arkema, o SP1045, comercializada por SG.

La composición de caucho puede comprender una mezcla de más de uno de los reticuladores de resina fenol formaldehído definidos anteriormente.

Se obtienen buenos resultados si están presentes 0,5-20 partes en peso de un reticulador de resina fenol formaldehído por 100 partes en peso de polímero elastomérico. Preferentemente, están presentes 1-15 partes en peso, más preferentemente 2-10 partes en peso de un reticulador de resina fenol formaldehído por 100 partes en peso de polímero elastomérico. Si se emplea más de un reticulador de resina fenol formaldehído, la cantidad del reticulador de resina fenol formaldehído mencionado anteriormente se refiere a la suma de los reticuladores de resina fenol formaldehído empleados. Es importante que esté presente una cantidad suficiente de agente de curado, de modo que el artículo vulcanizado tenga buenas propiedades físicas y no sea pegajoso. Si está presente demasiado agente de curado, la composición vulcanizada de acuerdo con la invención carece de propiedades elásticas.

Paquete activador

Aunque la velocidad de curado inherente a la resina fenólica como tal podría ser suficiente para algunas aplicaciones, las composiciones de caucho vulcanizables en la práctica comercial comprenderán además preferentemente un paquete activador que comprende uno o más aceleradores o catalizadores que trabajan junto con la resina fenólica. La función principal de un acelerador en una composición de caucho vulcanizable es aumentar la velocidad de curado. Tales agentes también pueden afectar la densidad de reticulación y las correspondientes propiedades físicas de la composición de caucho vulcanizada de modo que cualquier aditivo acelerador tendería a mejorar tales propiedades.

En una realización se debe la invención, el paquete activador comprende al menos un haluro metálico.

Los aceleradores de haluro metálico de la invención son, a modo de ejemplo, haluros de ácido estables conocidos tales como cloruro de estaño, cloruro de cinc, cloruro de aluminio y, en general, haluros de los diversos metales del grupo 3 o superior de la tabla periódica de los elementos. Esta clase incluye, entre otros, cloruro ferroso, cloruro de cromo y cloruro de níquel, así como cloruro de cobalto, cloruro de manganeso y cloruro de cobre. Los cloruros metálicos constituyen una clase preferente de aceleradores en la composición de la invención. Sin embargo, la aceleración se puede obtener con sales metálicas de otros haluros tales como bromuro de aluminio y yoduro estánnico. Los fluoruros metálicos tales como fluoruro de aluminio pueden acelerar, aunque el fluoruro de aluminio no es particularmente deseable. Entre los cloruros metálicos, los más preferentes son los de estaño, cinc y aluminio.

Los haluros de metales pesados son eficaces independientemente del estado de oxidación del metal, y son eficaces incluso si el haluro está parcialmente hidrolizado, o es solo un haluro parcial, como en el oxiclорuro de cinc.

En el caso de que estén presentes haluros metálicos en las composiciones de caucho vulcanizables, se obtienen buenos resultados si están presentes de 0,5 a 10 partes en peso de un haluro metálico por 100 partes en peso de polímero elastomérico. Preferentemente, están presentes de 0,6 a 5 partes en peso, más preferentemente de 0,7 a 2 partes en peso de un haluro metálico por 100 partes en peso de polímero elastomérico. Si se emplea más de un haluro metálico, la cantidad de haluro metálico mencionada anteriormente se refiere a la suma de los haluros metálicos empleados.

Con el fin de mejorar la preparación de la composición de caucho, es deseable que el haluro metálico esté además coordinado con agentes de complejación tales como agua, alcoholes y éteres. Tales haluros metálicos complejados presentan solubilidad y dispersabilidad mejoradas en las composiciones de caucho.

- 5 En otra realización preferente de la invención, el paquete activador comprende al menos un compuesto orgánico halogenado.

Compuestos orgánicos halogenados adecuados son los compuestos a partir de los cuales se escinde haluro de hidrógeno en presencia de un compuesto metálico.

- 10 Compuestos orgánicos halogenados incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno con otros compuestos orgánicos polimerizables, plásticos que contienen halógenos, por ejemplo policloropreno; caucho de butilo halogenado, por ejemplo clorado o bromado; productos halogenados o clorosulfonados de polietileno o poliolefinas superiores de alta densidad o de baja densidad; mezclas coloidales de cloruro de polivinilo con un copolímero de acrilonitrilo-butadieno; hidrocarburos halogenados que contienen átomos
15 de halógeno que se pueden escindir o que pueden escindir haluro de hidrógeno, por ejemplo productos de cloración líquidos o sólidos de hidrocarburos parafínicos de origen natural o sintético; facticio que contienen halógenos, ácidos acéticos clorados; haluros de ácido, por ejemplo cloruros o bromuros de lauroílo, oleílo, estearilo o benzoílo, o compuestos tales como, por ejemplo, N-bromosuccinimida o N-bromoftalimida.

- 20 En el caso de que estén presentes compuestos orgánicos halogenados en las composiciones de caucho vulcanizables, se obtienen buenos resultados si están presentes de 1 a 20 partes en peso de compuestos orgánicos halogenados por 100 partes en peso de polímero elastomérico. Preferentemente, están presentes de 2 a 10 partes en peso, más preferentemente de 3 a 7 partes en peso de compuestos orgánicos halogenados por 100 partes en peso de polímero elastomérico. Si se emplea más de un compuesto orgánico halogenado, la cantidad de compuesto
25 orgánico halogenado mencionada anteriormente se refiere a la suma de los compuestos orgánicos halogenados empleados.

En otra realización preferente de la invención, la resina fenol formaldehído está halogenada. Tal resina halogenada representa la funcionalidad combinada de la resina fenólica anterior y el compuesto orgánico halogenado anterior.
30 Son preferentes las resinas fenólicas bromadas. Una resina comercial de este tipo es, por ejemplo, SP1055 (comercializada por SG).

- 35 En una realización de la invención, el paquete activador comprende además al menos un óxido de metal pesado. En el contexto de la presente invención, se considera que un metal pesado es un metal con un peso atómico de al menos 46 g/mol. Preferentemente, el óxido del metal pesado es óxido de cinc, óxido de plomo u óxido estannoso, más preferentemente óxido de cinc.

- 40 Se reconoce que tal óxido de metal pesado es especialmente útil en combinación con el compuesto orgánico halogenado y/o la resina fenólica halogenada mencionados anteriormente. Otra ventaja descrita en los experimentos de la presente solicitud es la moderación de la velocidad de curado, por ejemplo retardante de vulcanización prematura, y la estabilización de los compuestos vulcanizados frente al envejecimiento térmico.

En una realización preferente de la invención, la composición de caucho vulcanizable preparada de acuerdo con el proceso de la presente invención comprende óxido de cinc.
45

Una ventaja del óxido de metal pesado en la composición de acuerdo con la presente invención es una mejora del rendimiento de envejecimiento térmico de la composición de caucho vulcanizada que se refleja en la retención de las prioridades de tracción después del envejecimiento térmico.

- 50 En el caso de que estén presentes óxidos de metal pesado en las composiciones de caucho vulcanizables, se obtienen buenos resultados con 0,5-10,0 partes en peso de óxido de metal pesado por 100 partes en peso de polímero elastomérico. Preferentemente, con 0,6-5,0 partes en peso, más preferentemente con 1-2 partes en peso de óxido de metal pesado por 100 partes en peso de polímero elastomérico. Si se emplea más de un óxido de metal pesado, la cantidad de óxido de metal pesado mencionada anteriormente se refiere a la suma de los óxidos de metal
55 pesado empleados. Con una cantidad suficiente de óxido de metal pesado, se consiguen un buen tiempo de vulcanización prematura y una buena estabilidad térmica de la composición vulcanizada. Si se usa demasiado óxido de metal pesado, la velocidad de curado empeorará considerablemente.

Zeolita activada

- 60 En el contexto de la presente solicitud, la expresión "zeolita activada" refleja que la zeolita se caracteriza por que los poros están básicamente libres de moléculas de fácil adsorción. Básicamente libre significa que la zeolita comprende preferentemente de 0 a un 1 % en peso de moléculas adsorbidas, más preferentemente de 0 a un 0,5 % en peso, lo más preferentemente de 0 a un 0,1 % en peso, basado en la cantidad de zeolita. Ejemplos habituales de tales
65 moléculas de fácil adsorción son compuestos polares o hidrocarburos de bajo peso molecular. Sin embargo, la zeolita puede comprender moléculas de agua en forma de humedad como se menciona posteriormente. La

adsorción de tales moléculas dará como resultado una zeolita desactivada.

Se obtiene una zeolita activada sometiendo a un tratamiento de temperatura y/o baja presión tal que descomponga o retire básicamente los componentes de sus poros. En una realización preferente, se obtiene la zeolita activada
 5 sometiendo preferentemente a una temperatura de al menos 170 °C y tratamiento a baja presión, en particular a una presión de menos de 300 mm Hg, en particular por tratamiento de la zeolita durante al menos 8 horas, preferentemente al menos 12 horas, en particular al menos 24 horas a una temperatura de al menos 170 °C a una presión de menos de 300 mm Hg, en particular menos de 50 mm Hg, preferentemente menos de 15 mm Hg. La zeolita que se va a activar se describirá a continuación. Se puede obtener una zeolita activada con una buena
 10 actividad por tratamiento de una zeolita disponible en el mercado, en particular una zeolita 5A en forma de polvo a 180 °C y 10 mm Hg durante 48 horas. El tratamiento también puede consistir en el almacenamiento de la zeolita durante un periodo de 24 horas a 200 °C y a presión reducida, donde la presión preferente se identifica mediante los intervalos dados anteriormente. Los expertos en la materia conocen bien tal proceso de activación de zeolitas para producir una zeolita adecuada como agente de secado. Preferentemente, la zeolita activada es zeolita seca que
 15 tiene un contenido de agua de menos de un 0,5 % en peso de agua, y comprende preferentemente de 0 a un 1 % en peso. En particular, la zeolita activada no contiene haluros de ácido en más de un 0,1 % en peso. La desactivación de la zeolita puede transcurrir por difusión de compuestos tales como, por ejemplo, agua, hidrocarburos, ácidos o bases en los poros de la zeolita y expulsando los gases inertes potencialmente presentes tales como, por ejemplo, oxígeno y nitrógeno presentes del proceso de activación.

La desactivación deliberada de la zeolita se conoce, por ejemplo, de la inmovilización temporal o permanente de catalizadores en cuyo caso la zeolita asume el papel de material portador. La desactivación accidental de la zeolita
 20 tendrá lugar si la zeolita activada se expone al ambiente del cual absorberá humedad y/o otros compuestos. Se debería reconocer que la desactivación no intencionada mediante la humedad es difícil de evitar en el entorno de procesamiento de caucho donde se usa principalmente la composición de la presente invención y, por lo tanto, se considera que una desactivación significativa de la zeolita activada especialmente mediante la humedad está de acuerdo con el alcance de la presente invención. Tal desactivación de la zeolita comprendida en la composición de acuerdo con la invención mediante la humedad podría alcanzar niveles de un 75 %, preferentemente menos de un 50 %, más preferentemente en menos de un 25 % de la desactivación por humedad máxima en condiciones
 25 ambientales. Aunque se podría tolerar la desactivación por humedad en gran extensión, la carga de la zeolita activada comprendida en la composición de la presente invención con compuestos distintos del agua es menos de un 5 % del peso, preferentemente en menos de un 3 % en peso, más preferentemente en menos de un 1 % en peso en comparación con la zeolita activada.

35 Se cree que la desactivación de la zeolita activada por compuestos distintos del agua produce un impacto negativo en el efecto contemplado de la presente invención, que es una mayor velocidad de curado y estado de curado debido a una reducción de la capacidad de adsorción de la zeolita combinado con la contaminación potencial de la composición por la desgasificación de los compuestos, de los cuales el agua es obviamente el menos perjudicial.

40 Además, la desactivación de la zeolita puede transcurrir por difusión de compuestos tales como, por ejemplo, agua, hidrocarburos, ácidos o bases en los poros de la zeolita y expulsión de gases inertes potencialmente presentes tales como, por ejemplo, oxígeno y nitrógeno presentes del proceso de secado, con lo cual la zeolita se vuelve ineficaz como desecante.

45 El documento de Patente US 3.036.986 describe un método para acelerar la reacción de curado de una formulación del caucho de butilo mediante el uso de un ácido fuerte. Dicho ácido fuerte se introduce en la formulación contenido dentro de los poros de un adsorbente del tamiz molecular zeolítico cristalino con niveles de carga de al menos un 5 % del peso.

50 Las zeolitas de la presente invención son los materiales microporosos de aluminosilicato cristalino natural y sintético que tienen una estructura porosa tridimensional. Estas zeolitas se distinguen claramente por su composición química y estructura cristalina como se determina mediante los patrones de difracción de rayos X.

Debido a la presencia de alúmina, las zeolitas exhiben una red cargada negativamente, que se equilibra con
 55 cationes positivos. Estos cationes se pueden intercambiar, lo que afecta al tamaño de poro y a las características de adsorción. Son ejemplos las formas potásica, sódica y cálcica de las zeolitas de tipo A que tienen aberturas de poro de aproximadamente 3, 4 y 5 Angstrom, respectivamente. Por lo tanto, se denominan Zeolita 3A, 4A y 5A. El catión metálico también se podría intercambiar con protones.

60 Otros ejemplos no limitantes de zeolitas sintéticas son la zeolita X y la zeolita Y. Ejemplos no limitantes de zeolitas de origen natural son mordenita, faujasita y erionita.

La zeolita activada se podría añadir a la composición en forma de polvo fino o como partículas dispersables
 65 agregadas.

Para conseguir una buena dispersión de la zeolita activada, la zeolita está preferentemente en forma de partículas

dispersables pequeñas y finas que se podrían agregar en aglomerados de mayor tamaño o procesarse en microgránulos. Generalmente, el tamaño medio de partícula dispersado está en el intervalo de 0,1-200 μm y más preferentemente la zeolita tiene un tamaño medio de partícula de 0,2-50 μm . Esto da como resultado un gran número de sitios bien dispersados dentro de la composición de caucho vulcanizable que proporciona el mayor efecto en el aumento de la velocidad de curado de la composición de caucho vulcanizable y no afecta negativamente a la calidad superficial del artículo moldeado y vulcanizado.

La composición de caucho puede comprender una mezcla de más de una de las zeolitas activadas definidas anteriormente.

La cantidad de zeolita activada usada en el proceso de acuerdo con la invención depende del efecto de aumento de la velocidad de curado requerida, pero también del tipo de zeolita usada, su tamaño de poro y su nivel de desactivación. Preferentemente, el nivel de zeolita activada es de 0,1 a 20 phr (partes por cien partes de caucho), más preferentemente de 0,5 a 15 phr y lo más preferentemente de 1 a 10 phr. Si se emplea a más de una zeolita activada, la cantidad de zeolita activada mencionada anteriormente se refiere a la suma de las zeolitas activadas empleadas.

La composición de caucho vulcanizable preparada de acuerdo con el proceso de la presente invención puede comprender además al menos un agente de reticulación diferente de la resina del fenol formaldehído.

Un agente de reticulación diferente de la resina de fenol formaldehído puede incluir, por ejemplo, azufre, compuestos de azufre, por ejemplo 4,4'-ditiomorfolina; peróxidos inorgánicos, por ejemplo, peróxido de dicumilo; nitrosocompuestos, por ejemplo, p-dinitrosobenceno, bisazidas y polihidrosilanos. Pueden estar presentes uno o más aceleradores y/o agentes complementarios de reticulación para ayudar a los agentes de reticulación. Son preferentes azufre en combinación con aceleradores habituales o peróxidos orgánicos en combinación con agentes complementarios habituales.

La presencia de un agente de reticulación adicional puede dar como resultado una mejora del estado de curado del compuesto de caucho y una mejora de las propiedades del polímero vulcanizado. Tal mejora se puede producir por el efecto sinérgico de los agentes de reticulación, la formación de una red doble mediante cada agente de reticulación individual o la incompatibilidad de curado de una fase de caucho en el caso de una mezcla de cauchos.

En el caso de que estén presentes agentes de reticulación adicionales en las composiciones de caucho vulcanizables, se obtienen buenos resultados con 0,1 a 20 partes en peso de agentes de reticulación adicionales por 100 partes en peso del polímero elastomérico. Preferentemente con 0,2 a 10 partes en peso, más preferentemente con 0,3 a 5 partes en peso de agentes de reticulación adicionales por 100 partes en peso del polímero elastomérico. Si se emplea más de un agente de reticulación adicional, la cantidad de agente de reticulación adicional mencionada anteriormente se refiere a la suma de los agentes de reticulación adicionales empleados.

Componentes adicionales

En una realización preferente de la invención, la composición de caucho vulcanizable preparada de acuerdo con la presente invención comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en adyuvantes de procesamiento, agentes de soplado, cargas, agentes de ablandamiento y estabilizantes o una combinación de los mismos.

Los adyuvantes de procesamiento incluyen, por ejemplo, ácido esteárico y sus derivados. Estos adyuvantes de procesamiento se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. En el caso de que estén presentes adyuvantes de procesamiento en la composición de caucho vulcanizable, la cantidad del adyuvante de procesamiento está en el intervalo, por ejemplo, de 0,1 a 20 phr, o preferentemente de 1 a 10 phr (partes por cien partes de caucho). Si se emplea más de un adyuvante de procesamiento, la cantidad de adyuvante de procesamiento mencionado anteriormente se refiere a la suma de los adyuvantes de procesamiento empleados.

Los agentes de soplado incluyen agentes de soplado orgánicos y agentes de soplado inorgánicos. Los agentes de soplado orgánicos incluyen, agentes de soplado azoicos, tales como azodicarbonamida (ADCA), azodicarboxilato de bario, azobisisobutironitrilo (AIBN), azociclohexilnitrilo, y azodiaminobenceno; agentes espumantes N-nitroso, tales como N,N'-dinitrosopentametilentetramina (DTP), N,N'-dimetil-N,N'-dinitroso tereftalamida, y trinitrosotrimetiltriamina; agentes espumantes de hidrazida, tales como 4,4'-oxibis(bencenosulfonil hidrazida) (OBSh), paratolueno sulfonilhidrazida, difenilsulfona-3,3'-disulfanilhidrazida, 2,4-toluenodisulfonilhidrazida, p,p-bis(bencenosulfonilhidrazida) éter, benceno-1,3-disulfonilhidrazida, y allilbis(sulfonilhidrazida); agentes espumantes de semicarbazida, tales como p-toluenosulfonil semicarbazida y 4,4'-oxibis(bencenosulfonil semicarbazida); agentes espumantes de fluoroalcano, tales como tricloromonofluorometano y dicloromonofluorometano; agentes espumantes de triazol, tales como 5-morfoil-1,2,3,4-tiazol; y otros agentes espumantes orgánicos conocidos. Los agentes espumantes orgánicos también incluyen micropartículas expansibles térmicamente que contienen microcápsulas en las que está encapsulado el material expansible térmicamente. Los agentes espumantes inorgánicos incluyen, por ejemplo, hidrogenocarbonatos, tales como hidrogenocarbonato sódico e hidrogenocarbonato de amonio; carbonatos, tales como carbonato sódico y carbonato de amonio; nitritos, tales como nitrito sódico y nitrito de amonio; sales de

borohidruro, tales como borohidruro sódico; azidas; y otros agentes espumantes inorgánicos conocidos. Estos agentes espumantes pueden estar presentes solos o en combinación de dos o más tipos.

5 La cantidad del agente de soplado adicional está en el intervalo de 0 a 20 phr, preferentemente de 0,1 a 19 phr. Si se emplea más de un agente de soplado, la cantidad de agente de soplado mencionada anteriormente se refiere a la suma de los agentes de soplado empleados.

10 Las cargas incluyen, por ejemplo, negro de humo, nanotubos de carbono, cargas inorgánicas, tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, ácido silícico y sales del mismo, arcilla, nanoarcillas, talco, polvo de mica, bentonita, sílice, alúmina, silicato de aluminio, negro de acetileno, y aluminio en polvo; cargas orgánicas, tales como corcho, celulosa y otras cargas conocidas. Estas cargas se pueden usar solas o en combinación de dos o más tipos.

15 En el caso de que estén presentes cargas en las composiciones de caucho vulcanizables, la cantidad de la carga está en el intervalo de 10 a 300 phr, preferentemente de 50 a 200 phr, o más preferentemente de 100 a 200 phr. Si se emplea más de una carga, la cantidad de carga mencionada anteriormente se refiere a la suma de las cargas empleadas. Preferentemente, el contenido de CaO es menor de un 0,5 % en peso.

20 Los agentes de ablandamiento incluyen aceites de petróleo (por ejemplo, aceite de proceso a base de parafina (aceite de parafina, etc.), aceite de proceso a base de nafteno, aceites de secado o aceites animales y vegetales (por ejemplo aceite de linaza, etc.), aceite de proceso aromático, etc.), asfalto, polímeros del bajo peso molecular, ésteres de ácidos orgánicos (por ejemplo, ésteres ftálicos (por ejemplo, ftalato de di-2-octilo (DOP), ftalato de dibutilo (DBP)), fosfato, ésteres de ácidos grasos superiores, ésteres de alquilsulfonato, etc.), y espesantes. Preferentemente, se usan aceites de petróleo, o más preferentemente aceite de proceso a base de parafina. Estos agentes de ablandamiento se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

25 En el caso de que estén presentes agentes de ablandamiento en las composiciones de caucho vulcanizables, la cantidad del agente de ablandamiento está en el intervalo de 10 a 200 phr, o preferentemente de 20 a 100 phr. Si se emplea más de un agente de ablandamiento, la cantidad de agente de ablandamiento mencionado anteriormente se refiere a la suma de los agentes de ablandamiento empleados.

Los estabilizantes incluyen retardadores del fuego, agentes antienviejimiento, estabilizantes térmicos, antioxidantes y antiozonantes.

35 En el caso de que estén presentes estabilizantes en las composiciones de caucho vulcanizables, estos estabilizantes pueden estar presentes solos o en combinación de dos o más tipos. La cantidad del estabilizante está en el intervalo de 0,5 a 20 phr, o preferentemente de 2 a 5 phr. Si se emplea más de un estabilizante, la cantidad de estabilizantes mencionada anteriormente se refiere a la suma de los estabilizantes empleados.

40 Además, dependiendo del fin y la aplicación, la composición de caucho vulcanizable puede contener ceras, pegamentos, desecantes, adhesivos y agentes colorantes dentro de un intervalo que no afecte el efecto excelente de la zeolita activada.

Artículo vulcanizado

45 Una realización de la invención se refiere a un proceso para la fabricación de un artículo vulcanizado que comprende las etapas de preparar una composición de caucho vulcanizable en un proceso de acuerdo con la presente invención o preparar una composición de caucho vulcanizable de acuerdo con la presente invención, modelar y vulcanizar la composición de caucho vulcanizable.

Proceso de preparación

En el proceso de la presente invención, se prepara una composición de caucho vulcanizable que comprende al menos un polímero elastomérico,

55 al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, un paquete activador, y al menos una zeolita activada,

que comprende la etapa de preparar una mezcla de los siguientes componentes:

60 el al menos un polímero elastomérico, el al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, el paquete activador y la al menos una zeolita activada, por mezcla de los componentes y amasado, caracterizado por que la zeolita activada se añade antes de la adición del reticulador de resina fenol formaldehído y preferentemente también antes de la adición del paquete activador.

65 Preferentemente, la zeolita activada se añade después de la adición de cargas o agentes de ablandamiento, si los hubiera.

En realidad, la mezcla se considera poner en contacto conjuntamente todos los componentes de la composición de

caucho vulcanizable por amasado.

En una realización preferente, el proceso de mezcla se lleva a cabo en una mezcladora interna, en una extrusora o en un molino. La zeolita activada se añade en un punto dentro del ciclo de mezcla que precede la adición del reticulador de resina fenol formaldehído y preferentemente también el paquete activador. Tal adición temprana dará como resultado una mejora del efecto de activación de la zeolita.

Preferentemente, el amasado se realiza en una mezcladora interna que tiene rotores tangenciales o entrecruzados diseñados con el fin de incorporar y dispersar los ingredientes que componen el caucho, incluyendo cargas, agentes de ablandamiento, sistemas protectores, activadores y sistemas del curado en una matriz de caucho. Habitualmente, la mezcla transcurre durante un tiempo que es lo suficientemente largo para asegurar una buena incorporación de todos los ingredientes que componen el caucho, mientras se mantienen por debajo de una temperatura por encima de la cual se produce la vulcanización del sistema del curado. Para compuestos de curado con resina, la temperatura de mezcla debería estar el intervalo de 85 a 110 °C, preferentemente de 90 a 95 °C.

Durante el amasado, también se puede calentar la mezcla. Preferentemente, la mezcla se lleva a cabo amasando en primer lugar en polímero elastomérico y la zeolita activada con los ingredientes opcionales tales como cargas, agentes de ablandamiento, óxidos de metal pesado, estabilizantes y agentes de soplado, según se considere apropiado, seguido del reticulador de resina fenol formaldehído, el paquete activador y cualquier otro agente de reticulación secundario. Los adyuvantes de procesamiento, tales como ácido esteárico, se pueden añadir opcionalmente antes, durante o después de la adición del reticulador de resina fenol formaldehído y del paquete activador, dependiendo de la mejora deseada en el proceso. Aunque la adición del reticulador de resina fenol formaldehído, el paquete activador y cualquier componente de agente de reticulación secundario se puede realizar en el mismo equipo de mezcla, el enfriamiento de la premezcla y la adición de estos componentes se llevan a cabo fácilmente en un segundo dispositivo de mezcla tal como un molino de dos rodillos. Tal uso de un segundo dispositivo de mezcla es ventajoso cuando el control de la temperatura en el proceso de amasado es difícil considerando que el reticulador de resina fenol formaldehído, el paquete activador y cualquier componente de agente de reticulación secundario son sensibles al calor y de ese modo se pueden mezclar en la composición a una temperatura inferior.

La composición de caucho vulcanizable preparada de acuerdo con la invención se puede recuperar del proceso de mezcla a granel o modelada en forma de láminas, planchas o microgránulos. El moldeado de la composición elastomérica puede tener lugar después de la mezcla, como una etapa de moldeado individual, antes del proceso de vulcanización o durante el proceso de vulcanización.

En una realización preferente, el moldeado de la composición de caucho vulcanizable se lleva a cabo por extrusión, calandrado, moldeado por compresión, moldeado a presión o moldeado por inyección.

La composición de caucho vulcanizable preparada de ese modo se calienta a una temperatura a la que tiene lugar el proceso de curado, de modo que se obtiene una composición de caucho reticulada. Una característica de la presente invención es que la presencia de una zeolita activada permite una reducción de la temperatura a la que tiene lugar el proceso de curado, dando como resultado un proceso más económico. Además, la menor temperatura de vulcanización dará como resultado un menor deterioro de la composición de caucho vulcanizada.

En una realización preferente, el curado de la composición de caucho se lleva a cabo en una autoclave de vapor, un túnel calentador por infrarrojos, un túnel de microondas, un túnel de aire caliente, un baño de sales, un lecho fluido, un molde o cualquier combinación de los mismos.

Una ventaja de la presente invención es que el tiempo de vulcanización de la composición de caucho vulcanizable que comprende un reticulador de resina fenol formaldehído está entre 5 segundos y 30 minutos y la temperatura de vulcanización está en el intervalo entre 120 y 250 °C. Más preferentemente, el tiempo de vulcanización está entre 15 segundos y 15 minutos y la temperatura de vulcanización está en el intervalo entre 140 y 240 °C. Lo más preferentemente, el tiempo de vulcanización está entre 1 y 10 minutos y la temperatura de vulcanización está en el intervalo entre 160 y 220 °C.

El proceso de curado se puede llevar a cabo en cualquier equipo que sea conocido y adecuado para el curado de una composición de caucho. Este se puede realizar en un proceso estático, así como en un proceso dinámico. En el primer caso, se puede hacer la mención del curado en una forma predeterminada, o termoformado, mediante el uso de un molde calentado.

Preferentemente, el proceso dinámico comprende un moldeado, por ejemplo, por extrusión para alimentar continuamente la composición de caucho modelada a una sección de curado (por ejemplo, un túnel de aire caliente). Cuando se usa una extrusora para el moldeado de la composición de caucho, se debería controlar cuidadosamente la temperatura con el fin de prevenir la vulcanización prematura, por ejemplo, la prevulcanización. A continuación, la mezcla se calienta en las condiciones en las que se vulcaniza la composición de caucho.

Opcionalmente, la composición curada se somete a un tratamiento de curado posterior que prolonga adicionalmente el tiempo de vulcanización.

5 El método para el curado de la composición de caucho no se limita de forma particular a los procesos anteriores. Alternativamente, la composición se puede modelar en una lámina usando una calandria, o similar, y a continuación se puede curar en una autoclave de vapor. Alternativamente, la composición de caucho se puede modelar en una forma compleja, tal como una forma irregular, mediante moldeado por inyección, conformado, u otro método de formación, y a continuación curarse.

10 Preferentemente, el proceso de acuerdo con la presente invención se caracteriza por que la vulcanización se lleva a cabo por calentamiento de la composición de caucho vulcanizable a una presión de aire ambiente normal en presencia de oxígeno.

15 Esta opción de proceso se caracteriza preferentemente por que la composición de caucho vulcanizable preparada de ese modo se calienta en aire caliente a una presión de aire ambiente normal, en un proceso discontinuo o en un proceso mediante el que la composición de caucho se modela y se transporta continuamente a través de un horno de curado de aire caliente, a una temperatura a la que tiene lugar el proceso de curado, de modo que se obtiene una composición de caucho reticulada. Las temperaturas de curado con aire caliente preferentes son de 115 a 260 °C, preferentemente de 160 a 220 °C.

20 Un beneficio del proceso de curado en caliente es que la presencia de una zeolita secada permite la reducción o la eliminación de porosidad dentro de la sección del producto de caucho curado, permitiendo la fabricación de un producto de caucho que tiene unas propiedades originales y tras envejecimiento, propiedades medias determinadas después de 48 h a 175 °C, comparables a las composiciones de caucho equivalentes curadas con peróxido, pero sin las desventajas del desarrollo de una superficie pegajosa en el producto de caucho curado, o la necesidad de incorporar posteriormente un proceso de lavado, como sería el caso cuando se pasa la composición de caucho curada con peróxido a través de sales líquidas fundidas.

30 Este es un beneficio bastante importante, dado que se puede considerar que las composiciones de caucho que exhiben tales velocidades rápidas y altos estados de curado son muy adecuadas para la producción de perfiles extruidos vulcanizados mediante un proceso de curado continuo, tal como mediante el uso de hornos de aire caliente, un baño de sales fundidas, un lecho fluido Ballotini, o cualquier otro método de vulcanización continua conocido por los expertos en la materia.

35 Cuando el método de vulcanización continua seleccionado es pasar el producto de caucho a través de un horno de aire caliente, el sistema de curado con resina tiene la ventaja distintiva, cuando se compara con los productos curados con peróxido, de que la reacción de curado no se inhibe en presencia de oxígeno, y por lo tanto la superficie del producto de caucho curado no se vuelve pegajosa. Se conoce bien que las trazas de oxígeno pueden inhibir la vulcanización con peróxidos dando como resultado una superficie pegajosa del producto curado, y se han publicado numerosos estudios que detallan los esfuerzos realizados para superar este problema.

40 Por lo tanto, es una práctica normal de fabricación curar de forma continua perfiles de caucho extruidos vulcanizados con peróxido en un ambiente donde se excluye el aire, y por lo tanto el oxígeno, y esto se consigue de la forma más habitual mediante el uso de sales fundidas conocidas más habitualmente como medio de curado líquido (LCM), mediante el que se sumerge el perfil de caucho extruido en un tanque de sales fundidas, tales como combinaciones
45 mezcladas de nitrato de litio y nitrato potásico, que se calienta a temperaturas que superan los 200 °C. Cuando se compara con el curado con aire caliente a través de un horno, el uso de los procesos LCM aumenta las preocupaciones medioambientales debido a las emisiones de vapores nocivos y a la necesidad de eliminar y refrescar el medio salino. La manipulación de productos de caucho a través de sales fundidas a temperaturas que superan los 200 °C también se puede considerar una preocupación para la salud y la seguridad de los operadores
50 debido a las salpicaduras de la sal fundida. Otra consideración es que la sal permanece en la superficie del producto de caucho cuando abandona el proceso de curado. Esto requiere que el producto de caucho pase a través de un proceso de lavado posterior para retirar la sal de la superficie del producto. Este es un proceso extraordinario que no es necesario cuando se curan los productos de caucho en aire caliente.

55 Por lo tanto, se puede concluir que podría ser ventajosa la vulcanización en aire caliente de composiciones de caucho curadas con resina que tienen unas propiedades originales y tras envejecimiento que son comparables a las composiciones de caucho curadas con peróxido, pero sin la susceptibilidad inherente a la degradación superficial mediante la escisión de cadena oxidativa.

60 Una ventaja de la presente invención es que se puede aplicar un curado a menor presión a la composición de caucho vulcanizable que comprende una zeolita activada. Tal curado a menor presión se caracteriza a menudo por la liberación no deseada de gases durante el proceso de curado dando como resultado porosidad dentro del artículo curado y defectos superficiales. Las composiciones de caucho vulcanizadas de la presente invención se caracterizan por una baja porosidad y una buena calidad superficial.

65 Otra ventaja de la presente invención se refiere a la composición de caucho vulcanizable preparada mediante el

proceso de la presente invención. Las composiciones de caucho se reticulan habitualmente con azufre o peróxido. El aumento de la velocidad de curado conseguido mediante la presente invención aumenta la velocidad de curado de las resinas fenólicas al mismo nivel de actividad que los curados con azufre y peróxido mientras que proporciona las ventajas del curado con resina a las composiciones de caucho, en concreto una buena resistencia del vulcanizado a las altas temperaturas y la inactividad frente al oxígeno durante el proceso de curado.

Una ventaja particular de la presente invención es que las composiciones de caucho vulcanizables preparadas mediante el proceso de la presente invención muestran un corto tiempo de curado ($t'c(90)$).

La invención también se refiere a un artículo vulcanizado, preparado mediante el proceso de acuerdo con la presente invención.

Otra ventaja particular de la presente invención es que los artículos vulcanizados preparados a partir de las composiciones de caucho vulcanizables de la invención muestran un alto estado de curado final (MH).

Otras características de un artículo vulcanizado de acuerdo con la presente invención son una baja compresión remanente tanto a temperaturas bajas ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) como altas ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) y una alta resistencia a la tracción. Otra característica es la buena estabilidad tras envejecimiento térmico del material vulcanizado expresada por solo un empeoramiento limitado de las propiedades de tracción tras un tratamiento prolongado de temperatura.

Las aplicaciones habituales para un artículo vulcanizado de acuerdo con la presente invención se encuentran en el segmento de la automoción, por ejemplo colgantes de escape, juntas ligeras frontales, manguitos de aire, perfiles de sellado, monturas de motor, en el segmento de la edificación y construcción, por ejemplo juntas, perfiles de construcción y laminado de caucho y en mercancías generales de caucho, por ejemplo cintas transportadoras, rodillos, revestimientos químicos y fabricaciones textiles flexibles reforzadas.

Ejemplos y experimentos comparativos

Procedimiento general

Las composiciones de los ejemplos y de los ejemplos comparativos se prepararon usando una mezcladora interna con una capacidad de 3 litros (Shaw K1 Mark IV Intermix) con cuchillas de rotor entrecruzadas y con una temperatura inicial de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. En primer lugar, se introdujo el polímero elastomérico en la mezcladora y se dejó que se desmenuzara durante un período de 30 segundos antes de añadir negro de humo, aceite mineral y zeolita. Se dejó que la mezcla continuara hasta conseguir una temperatura de mezcla de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, momento en que se añadieron los ingredientes restantes. Se dejó que la mezcla continuara hasta conseguir una temperatura de mezcla de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, momento en que los lotes se transfirieron a un molino de dos rodillos (Troester WNU 2) para su enfriamiento y mezcla para conseguir un alto nivel de dispersión de los ingredientes.

En los ejemplos de la invención 2 y 4, en los que se añadió la zeolita activada en un punto dentro del ciclo de mezcla que precedía a la adición del reticulador de resina fenol formaldehído, la velocidad de curado y el estado final de curado mejoran, con respecto a la velocidad de curado y al estado final de curado de los ejemplos comparativos 1 y 3.

Los compuestos Q y R son composiciones básicas que comprenden todos los componentes de las composiciones en los ejemplos de la invención 2 y 4 y en los ejemplos comparativos 1 y 3 excepto la zeolita activada.

El análisis de la reología de curado se llevó a cabo usando un reómetro de troquel en movimiento (MDR2000E) con condiciones de ensayo de 20 minutos a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las características de curado se expresan en ML, MH, AS (= MH - ML), ts_2 y $t'c(90)$, de acuerdo con la norma ISO 6502:1999.

Las piezas de ensayo se prepararon por curado a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando un tiempo de curado equivalente al doble de $t'c90$ según se determina mediante el ensayo de reología MDR.

Las piezas de ensayo se usaron para determinar las propiedades físicas indicadas en las tablas.

Si no se menciona de otro modo, se usaron los procedimientos y las condiciones del ensayo convencionales para la dureza (norma ISO 7619-1:2004), resistencia a la tracción (norma ISO 37:2005 mediante pesas de tipo 2), resistencia al desgarro (norma ISO 34-1:2010), envejecimiento en aire caliente (norma ISO 188:2007), ajuste de compresión (norma ISO 815-1:2008) y Mooney (norma ISO 289-1:2005).

La zeolita activada, como se usa en los siguientes ejemplos, se obtuvo mediante el tratamiento de zeolita 5A en forma de polvo (con un tamaño medio de partícula de $50\text{ }\mu\text{m}$) en un horno de vacío durante 48 horas a una temperatura de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una presión de aproximadamente 10 mm Hg .

Las composiciones y los resultados de los ejemplos y de los ejemplos comparativos se proporcionan en las tablas 1-4.

El ejemplo comparativo 1 y el ejemplo de la invención 2 comparan composiciones a base de SBR mezclado con la adición de zeolita activada, tal como se observa en la Tabla 1. En el ejemplo comparativo 1, se toma el compuesto Q y con él se mezclan 10 phr de zeolita activada; de este modo la zeolita activada se añade después del reticulador de resina fenol formaldehído SP-1045 y también después del SnCl₂.2H₂O. En el ejemplo de la invención 2, se mezcla la misma formulación en una sola etapa de mezcla, produciéndose la adición de la zeolita activada antes de la adición del reticulador de resina fenol formaldehído SP-1045 y también antes del SnCl₂.2H₂O. En la Tabla 2, se puede observar que el estado de curado final (MH) del ejemplo comparativo 1 es menor que para el ejemplo de la invención 2. Del mismo modo, la tasa de curado para t'c(90) es mayor para el ejemplo comparativo 1 que para el ejemplo de la invención 2. Las diferencias observadas en estas medidas demuestran claramente que la adición de zeolita activada en el proceso de mezcla antes del reticulador de resina fenol formaldehído es ventajosa cuando se compara con la adición de la zeolita en el proceso de mezcla después de que ya se haya añadido el reticulador de resina fenol formaldehído.

Tabla 1

Ejemplo / Experimento Comp.		Compuesto Q	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de la invención 2
Compuesto Q			197,5	
SBR 1500 ¹⁾		100		100
Negro de humo		60		60
Zeolita Activada 5A ²⁾			10	10
Aceite mineral ³⁾		20		20
Cera ⁴⁾		2		
Agente protector ⁵⁾		2		
Resina SP-1045 ⁶⁾		10		10
SnCl ₂ .2H ₂ O		1,5		1,5
Ácido esteárico		2		2
<i>Lab total</i>	<i>phr</i>	<i>197,5</i>	<i>207,5</i>	<i>207,5</i>

1) SBR1500 (proveedor Lanxess Alemania GmbH)
 2) Zeolita 5A (proveedor Acros Organics)
 3) Aceite de proceso de tipo nafténico de Sunoco
 4) Cera de parafina 4110 de TerHell
 5) Antilux 654 de Rhein Chemie
 6) Resina de octilfenol reactiva al calor (proveedor Grupo S.I.)

15

Tabla 2

Reómetro MDR2000E	1/2°	x °C	y	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de la invención 2
Tiempo del ensayo			[min]	20	20
Temp. del ensayo			[°C]	180	180
ML			[dNm]	0,92	1,99
MH			[dNm]	16,71	21,18
MH - ML			[dNm]	15,79	19,19
ts2			[min]	0,83	0,63
t'c(90)			[min]	11,43	10,53

20

25

El ejemplo comparativo 3 y el ejemplo de la invención 4 comparan composiciones a base de caucho de polibutadieno de alto contenido en cis mezcladas con la adición zeolita activada, como se observa en la Tabla 3. En el ejemplo comparativo 3, se toma el Compuesto R y se mezclan con él 10 phr de zeolita activada; de ese modo la zeolita activada se añade después del reticulador de resina fenol formaldehído SP-1045 y también después del SnCl₂.2H₂O. En el ejemplo de la invención 4, se mezcla la misma formulación en una sola etapa de mezcla, produciéndose la adición de la zeolita activada antes de la adición del reticulador de resina fenol formaldehído SP-1045 y también antes del SnCl₂.2H₂O. En la Tabla 3 se puede observar que el estado de curado final (MH) del ejemplo comparativo 3 es menor que para el ejemplo de la invención 4. Las diferencias observadas en estas

medidas demuestran claramente que la adición de zeolita activada en el proceso de mezcla antes del reticulador de resina fenol formaldehído es ventajosa para un estado de curado superior, cuando se compara con la adición de la zeolita en el proceso de mezclado después de que ya se haya añadido el reticulador de resina fenol formaldehído.

5

Tabla 3

Ejemplo / Experimento Com.		Compuesto R	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo de la invención 4
Compuesto R			197,5	
Buna CB23 Hi Cis BR ¹⁾		100		100
Negro de humo		60		60
Zeolita Activada 5A ²⁾			10	10
Aceite mineral ³⁾		20		20
Cera ⁴⁾		2		
Agente protector ⁵⁾		2		
Resina SP-1045 ⁶⁾		10		10
SnCl ₂ .2H ₂ O		1,5		1,5
Ácido esteárico		2		2
<i>Total lab</i>	<i>Phr</i>	<i>197,5</i>	<i>207,5</i>	<i>207,5</i>

1) Caucho de butilo con un polímero de al menos un 96 % de cis-1,4-polibutadieno (proveedor Lanxess Alemania GmbH)
 2) Zeolita 5A (proveedor Acros Organics)
 3) Aceite de proceso de tipo nafténico de Sunoco
 4) Cera de parafina 4110 de TerHell
 5) Antilux 654 de Rhein Chemie
 6) Resina de octilfenol reactiva al calor (proveedor Grupo S.I.)

Tabla 4

Reómetro ½° x °C y MDR2000E		Ejemplo comparativo 3	Ejemplo de la invención 4
Tiempo del ensayo	[min]	20	20
Temp. del ensayo	[°C]	180	180
ML	[dNm]	2,97	3,96
MH	[dNm]	23,78	29,49
MH - ML	[dNm]	20,81	25,53
ts2	[min]	0,2	0,22
t'c(90)	[min]	3,27	3,57

10 Además de los procedimientos convencionales de ensayo, los ejemplos mostrados en la Tabla 5, todas las composiciones de caucho, se extruyeron usando una extrusora de alimentación en frío con un diámetro de tornillo de 45 mm para formar tubos con un diámetro interno de 8 mm y un diámetro externo de 20 mm. Los tubos extruidos se cortaron en longitudes de 10 cm, a continuación se suspendieron en un horno de aire caliente en circulación a 180 °C para tiempos de curado equivalentes a 4 veces t'c90 según se determina a partir de datos de ensayo con el reómetro MDR 2000. Se tomaron medidas de densidad de los tubos curados.

15

El ejemplo comparativo 4 representa un compuesto de EPDM curado con peróxido que presenta la adición de óxido de calcio a la composición de caucho, y se compara con el Compuesto A en el que no se usa desecante.

20

El ejemplo comparativo 5 representa un compuesto de EPDM curado con azufre que presenta la adición de óxido de calcio a la composición de caucho, y se compara con el Compuesto B en el que no se usa desecante.

El ejemplo de la invención 6 representa un compuesto de EPDM curado con resina que presenta la adición de zeolita a la composición de caucho, y se compara con el Ejemplo comparativo 7 en el que no se usa zeolita.

25

En la Tabla 6, se puede observar que las velocidades de curado para el Ejemplo comparativo 7 y el Ejemplo de la Invención 6 son considerablemente mayores que para los Compuestos A y B y los Ejemplos Comparativos 4 y 5, y

del mismo modo, las densidades finales de reticulación según se expresan por MH-ML son considerablemente más elevadas, lo que confirma la idoneidad potencial de estos compuestos para el curado continuo.

5 En la Tabla 7 se dan las propiedades físicas originales y de envejecimiento para cada composición de caucho, confirmando que las características de envejecimiento de la composición curada con resina con un desecante de zeolita, como se describe en el Ejemplo de la Invención 6, se compara favorablemente con las propiedades de envejecimiento de la composición de caucho curada con peróxido que usa un desecante de óxido de calcio, como se describe en el Ejemplo Comparativo 4. Además, se puede observar que la composición de caucho que se describe en el Ejemplo de la Invención 6, cuando se extruye en forma de tubo y se cura en aire caliente no muestra ningún signo de adherencia superficial, y es comparable con el compuesto B curado con azufre y el Ejemplo Comparativo 5, mientras que el compuesto A y el Ejemplo Comparativo 4, que son ambas composiciones de caucho curadas con peróxido, exhiben ambas adherencia superficial. Las medidas de densidad tomadas en los tubos curados se dan como un indicador de porosidad, en las que cuanto mayor es la densidad y más cercana es a la densidad de una pieza de ensayo modelada a partir de la misma composición de caucho, menor es el nivel de porosidad observado dentro de la sección del tubo curado. El Ejemplo de la Invención 6 muestra una reducción en porosidad cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 7, que no tiene ninguna zeolita en su composición, y un menor nivel de porosidad que el que se encontró en la composición de caucho curada con peróxido con desecante de óxido de calcio descrita en el Ejemplo Comparativo 4.

20

Tabla 5

Ejemplo / Experimento Comp.	Compuesto A	Compuesto B	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo de la Invención 6
EPDM KULTAN 8340A ¹⁾	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Negro de humo	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
Carga de color blanco ²⁾	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Aceite mineral ³⁾	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00
CaO-80 (K. GR/DAB) ⁴⁾				10,00	10,00	
Zeolita activada 5A ⁵⁾						10,00
ZnO		8,00			8,00	
Ácido esteárico	0,50	1,00		0,50	1,00	
Paquete de peróxido ⁶⁾	9,00			9,00		
Coagente de peróxido ⁷⁾	2,00			2,00		
Paquete de curado con S ⁸⁾		6,70			6,70	
Azufre		0,80			0,80	
Resina SP-1045 ⁹⁾			10,00			10,00
SnCl ₂ .2H ₂ O			1,50			1,50
<i>Lab Total phr</i>	296,50	301,50	296,50	306,50	311,50	306,50

ES 2 525 036 T3

- 1) Terpolímero de Etileno Propileno Dieno / proveedor Lanxess Elastomers B.V.
 2) Talco
 3) Aceite de parafina Sunpa 2280...
 4) Desecante (dispersión activa al 80 % en un polímero)
 5) Zeolita 5A (proveedor Acros Organics)
 6) 6,0 phr de bis(terc-butilperoxiisopropil)benzina (40 % en un vehículo de EPDM); y 3,0 phr de 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (40 % en un vehículo de EPDM);
 7) Trimetacrilato de trimetilolpropano
 8) DPG - 80 (80 % en vehículo inerte); 0,5 phr; TBBS 0,5 phr; CBS - 80 (80 % en vehículo inerte) 1,4 phr; ZDEC - 80 (80 % en vehículo inerte) 2,3 phr; ZDBP - 50 (50 % en vehículo inerte) 2,0 phr
 9) resina de octilfenol reactiva al calor (proveedor Grupo S.I.)

Tabla 6

Reómetro MDR2000E	Unidades	Compuesto A	Compuesto B	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo de la Invención 6
Temp. de ensayo	[C]	180	180	180	180	180	180
Tiempo de ensayo	[min]	20	20	20	20	20	20
ML	[dNm]	0,80	0,59	1,09	0,80	0,57	1,42
MH	[dNm]	7,56	7,90	13,82	7,82	8,11	13,06
MH-ML	[dNm]	6,76	7,31	12,73	7,02	7,54	11,64
ts2	[min]	0,48	1,23	0,40	0,47	1,12	0,24
t'c(90)	[min]	3,91	2,71	9,93	4,07	2,19	2,73

Tabla 7

Propiedades	Unidades	Compuesto A	Compuesto B	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo de la Invencción 6
Dureza original	[ShoreA]	45,2	47,3	56,7	45,2	45,8	54,4
Dureza tras envejecimiento 48 horas @ 175°C	[ShoreA]	45,2	57,4	61,3	46,1	58	58
Cambio	[ShoreA]	0	10,1	4,6	0,9	12,2	3,6
Resistencia a la tracción	[MPa]	11,1	13,5	11,7	11,3	12,8	11,1
M 100	[MPa]	1,4	1,4	3,4	1,5	1,4	3,4
M 300	[MPa]	5,2	4	0	5,2	4	11,1
Elongación	[%]	525	738	260	531	716	291
Resistencia a la atracción tras envejecimiento 48 horas @ 175°C	[MPa]	4,4	9,1	4	4,3	7,9	8,9
Cambio	[%]	-60,4	-32,6	-65,8	-61,9	-38,3	-19,8
M 100	[MPa]	2	3,8	0	1,6	3,8	4,7
M 300	[MPa]	0	0	0	4,1	0	0
Elongación	[%]	236	235	86	341	219	182
Cambio	[%]	-55	-68,2	-66,9	-35,8	-69,4	-37,5
Ajuste de compresión (ISO / DIN tipo B)							
Tiempo de ensayo	[h]	72	72	72	72	72	72
Temp. de ensayo	[C]	23	23	23	23	23	23
CS Media	[%]	7	8	2	10	8	4
Ajuste de compresión (ISO / DIN tipo B)							
Tiempo de ensayo	[h]	24	24	24	24	24	24
Temp. de ensayo	[C]	100	100	100	100	100	100
CS Media	[%]	10,3	42,5	5,8	11,8	55,4	8,3

Ajuste de compresión (ISO / DIN tipo B)													
Tiempo de ensayo	[h]	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Temp. de ensayo	[C]	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
CS Media	[%]	16,3	82,9	23,6	17,3	86,3	22,4						
Ajuste de compresión (ISO / DIN tipo B)													
Tiempo de ensayo	[h]	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Temp. de ensayo	[C]	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25
CS Media	[%]	65,2	62,6	35,7	64,5	64,7	38,4						
Densidad de modelado	[Kg/m ³]	1,083	1,108	1,083	1,102	1,126	1,105						
Densidad del tubo curado en aire caliente	[Kg/m ³]	0,802	0,719	0,932	0,974	1,028	1,003						
Condiciones superficiales del tubo		Pegajoso	No pegajoso	No pegajoso	Pegajoso	No pegajoso	No pegajoso						

Se determinó una medida menos subjetiva de adherencia superficial después de curado con aire caliente en el Ejemplo Comparativo 7, el Ejemplo Comparativo 4, el Ejemplo Comparativo 5 y el Ejemplo de la Invención 6. Se

5 prepararon muestras de cada composición de caucho pasándolas a través de un molino de dos rodillos para formar una lámina de 2 mm de espesor de la que se cortaron cuadrados de 50 mm x 50 mm. A continuación, estos se suspendieron en un horno de laboratorio de aire forzado DIN durante 15 minutos a una temperatura de 180 °C. Se cortaron piezas de ensayo de las láminas curadas y se ensayaron en un ensayador Monsanto Tel-Tak. Aunque este ensayo no se describe en ninguna norma Nacional, se diseña para dar una medida numérica de la adherencia superficial de muestras de caucho y por lo tanto se considera que es un método de ensayo apropiado. El ensayo se lleva a cabo presionando manualmente dos piezas de ensayo de la misma muestra de modo que el área de contacto de las piezas de ensayo sea de 1cm². Después de un período de presión aplicada de 1 minuto se mide la carga requerida para separar las piezas de ensayo en onzas. Se llevaron a cabo cinco ensayos de cada composición de caucho, y el resultado se tomó como la medida media registrada. La Tabla 8 muestra que el Ejemplo Comparativo 7 (curado con resina sin ninguna zeolita), el Ejemplo Comparativo 5 (curado con azufre con óxido de calcio) y el Ejemplo de la Invención 6 (curado con resina con zeolita) tienen todos exactamente el mismo resultado Tel-Tak, mientras que el Ejemplo Comparativo 4 (curado con peróxido con óxido de calcio) presenta un resultado considerablemente mayor, indicando un aumento en la carga requerida para separar las piezas de ensayo.

10

15

Tabla 8

Ejemplo / Experimento Comp.	Unidades	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo de la Invención 6
Carga de separación Tel-Tak	[Onzas]	8	12	8	8

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición de caucho vulcanizable que comprende al menos un polímero elastomérico,
 5 al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, un paquete activador, y al menos una zeolita activada, que comprende la etapa de preparar una mezcla de los siguientes componentes:
- 10 el al menos un polímero elastomérico, el al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, el paquete activador y la al menos una zeolita activada, mezclando los componentes y amasando, **caracterizado por que** la zeolita activada se añade antes de la adición del reticulador de resina fenol formaldehído.
 15
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla se lleva a cabo en una mezcladora interna, en una extrusora o en un molino.
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la mezcla se amasa a una
 20 temperatura de 85 a 110 °C.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el polímero elastomérico es Caucho natural, Caucho de polibutadieno, Caucho de nitrilo, Caucho de nitrilo hidrogenado o parcialmente hidrogenado, Caucho de estireno-butadieno, Caucho de estireno-isopreno-butadieno, Caucho de butilo, Policloropreno, Caucho de etileno propileno, Polietileno clorado, Caucho clorosulfonado, Copolímeros de isobutileno-isopreno clorados con contenidos de cloro del 0,1 al 10 % en peso, Copolímeros de isobutileno-isopreno bromados con contenidos de bromo del 0,1 al 10 % en peso, Caucho de poliisopreno o una mezcla de los mismos.
 25
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el polímero elastomérico comprende dobles enlaces carbono-carbono 1,1-disustituidos o 1,1,2-trisustituidos.
 30
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el paquete activador comprende al menos un haluro metálico.
- 35 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el paquete activador comprende al menos un compuesto orgánico halogenado.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la resina de fenol formaldehído está halogenada.
 40
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el paquete activador comprende al menos un óxido de metal pesado.
- 45 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se mezcla y se amasa como componente adicional al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en adyuvante de procesamiento, agente de soplado, carga, agente de ablandamiento y estabilizante o una combinación de los mismos.
- 50 11. Una composición de caucho vulcanizable que comprende al menos un polímero elastomérico, al menos un reticulador de resina fenol formaldehído, un paquete activador, y al menos una zeolita activada, preparado mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
 55
12. Un proceso para la fabricación de un artículo vulcanizado que comprende las etapas de preparar una composición de caucho vulcanizable en un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o de preparar una composición de caucho vulcanizable de acuerdo con la reivindicación 11, modelar y vulcanizar la composición de caucho vulcanizable.
 60
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** el moldeado se lleva a cabo por extrusión, calandrado, moldeado por compresión, moldeado a presión, moldeado a presión, moldeado por inyección o una combinación de los mismos.
- 65 14. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado por que** la vulcanización se lleva a cabo por calentamiento de la composición de caucho vulcanizable a una presión de aire ambiente normal en presencia de

oxígeno.

15. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado por que** la vulcanización se lleva a cabo por calentamiento de la composición de caucho vulcanizable.

5

16. Un artículo vulcanizado fabricado mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15.