

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 242**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/39 (2006.01)
C08K 5/40 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2014 PCT/EP2014/055784**
87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154602**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2014 E 14711775 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2978803**

54 Título: **Procedimiento para reticular EPM y EPDM**

30 Prioridad:

26.03.2013 EP 13161082

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2017

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

BEEK, WALDO JOSEPH ELISABETH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 632 242 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

Procedimiento para reticular EPM y EPDM

La presente invención se refiere a un procedimiento para reticular elastómeros de etileno-propileno (EPM) y terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

5 Los elastómeros de tipo EPM se reticularan (curan) generalmente con peróxidos; los elastómeros de tipo EPDM pueden reticularse con azufre o peróxidos. La reticulación con peróxido proporciona generalmente mejores propiedades térmicas debido a la mayor estabilidad térmica de los enlaces C-C formados frente a los enlaces S-S, pero tiene una gran desventaja: la inhibición del oxígeno. Si no se excluye el aire durante el proceso de reticulación, se produce la inhibición del oxígeno, dejando una superficie pegajosa.

10 Las medidas para excluir el aire aumentan los costes y la complejidad de la reticulación. Además, la necesidad de exclusión del aire puede evitar que los mezcladores pasen del curado con azufre al curado con peróxido utilizando el equipo existente.

15 EPM y EPDM son polímeros saturados (de cadena). Su mecanismo de curado por radicales es diferente del de los polímeros insaturados de cadena, como SBR y NR. Se sabe que la reticulación por radicales en los polímeros insaturados se propaga debido a reacciones de adición de radicales; Tales reacciones de adición son mucho menos evidentes en polímeros saturados de cadena como EPM y EPDM. El efecto es que la eficacia de curado por radicales (peróxido) en EPM y EPDM es generalmente mucho menor que en otros elastómeros. Además, debido a la naturaleza rígida de los enlaces C-C formados en los elastómeros curados con peróxido, su resistencia al desgarro (resistencia a desgarrarse) es muy pobre.

20 Una deficiencia del curado con azufre de los elastómeros saturados de cadena es la resistencia a baja temperatura de los elastómeros curados resultantes. A altas temperaturas, los enlaces lábiles S-S se rompen y esto conduce a un mayor endurecimiento por compresión a altas temperaturas (típicamente > 100°C),

25 Una manera de mejorar la reticulación de los elastómeros saturados de cadena es el uso tanto de azufre como de peróxido como auxiliares de reticulación. Esto se llama curado híbrido, y conduce a una mejor resistencia al desgarro en comparación con el curado con peróxido y mejor resistencia a la temperatura en comparación con el curado con azufre. Un ejemplo de tal sistema es proporcionado por la solicitud de patente internacional WO 01/34680, que añade un elastómero de silicona o una policitracon- o polimaleimida como coagente a un sistema de reticulación que contiene azufre, un acelerador de curado de azufre y un peróxido.

30 Se ha encontrado ahora que no se requiere la adición de un coagente si se usa una combinación específica de aceleradores de curado de azufre.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para reticular un elastómero seleccionado entre EPM y EPDM que comprende la etapa de combinar dicho elastómero con los siguientes ingredientes:

- azufre elemental
- un peróxido
- 35 - un primer acelerador de curado de azufre que es una benzotiazolsulfenamida
- un segundo acelerador de curado de azufre seleccionado del grupo que consiste en ditiocarbamatos y tiuramas.

40 Cualquier elastómero de tipo EPM o EPDM puede reticularse con el procedimiento de la presente invención. Preferiblemente, el elastómero es EPDM. Más preferiblemente, es EPDM con un contenido de etileno en el intervalo 20-90% en peso, más preferiblemente 30-80% en peso, y lo más preferiblemente 45-75% en peso.

El dieno usado para formar el EPDM puede ser cualquier dieno usado convencionalmente tal como dicitropentadieno o etilidennorborneno. El contenido en dieno está preferiblemente en el intervalo 1-12% en peso, más preferiblemente 2-10% en peso, y lo más preferiblemente 2-9% en peso.

45 El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de elastómeros insaturados, es decir, elastómeros con un número de yodo de 50 o más. Este número de yodo se puede determinar de acuerdo con el método descrito por S.G. Gallo, et al., Industrial and Engineering Chemistry, vol. 40, 1948, pp. 12-80.

Los ejemplos de tales cauchos insaturados son cauchos naturales, cauchos de polibutadieno, cauchos de nitrilo, poliisopreno, policloropropeno y cauchos de poli(estireno-butadieno).

50 Como se ha explicado anteriormente, el mecanismo de curado de estos elastómeros difiere en gran medida del de los elastómeros saturados EPM y EPDM.

Cualquier peróxido usado convencionalmente para curar EPM o EPDM puede usarse en el proceso de la presente invención. Los peróxidos preferidos incluyen peróxido de dicumilo, peróxido de metilcetona cíclico trimérico, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano y di(t-butilperoxisopropil)benceno.

5 El peróxido se usa preferiblemente en el procedimiento de la presente invención en una cantidad de 0,1-10 phr (partes en peso por cien partes en peso de resina), más preferiblemente 0,5-6 phr, y lo más preferiblemente 1-3 phr, calculado como peróxido puro.

El término "azufre elemental" se refiere a un compuesto con la fórmula S_n , en donde n es al menos 1, y por tanto incluye azufre en su estado atómico, oligomérico, cíclico y/o polimérico.

10 El azufre se usa preferiblemente en el procedimiento de la presente invención en una cantidad de 0,05-2 phr, más preferiblemente 0,1-1,5 phr, y lo más preferiblemente 0,2-1 phr.

El primer acelerador de curado de azufre es una benzotiazolsulfenamida. Los ejemplos de benzotiazolsulfenamidias adecuadas son N-t-butil-2-benzotiazolsulfenamida y N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol y N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida. La N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida es el primer acelerador de curado de azufre más preferido, porque no libera nitrosaminas no seguras tras su uso.

15 La benzotiazolsulfenamida se usa preferiblemente en el procedimiento de la presente invención en una cantidad de 0,5-5 phr, más preferiblemente 0,2-4 phr, y lo más preferiblemente 0,5-3 phr.

20 El segundo acelerador de curado de azufre se selecciona del grupo que consiste en ditiocarbamatos y tiuramas. Preferiblemente, el segundo acelerador de curado de azufre se selecciona del grupo que consiste en ditiocarbamatos y polisulfuros de tiuram. Los polisulfuros de tiuram se definen como tiuramas distintos de los monosulfuros de tiuram. Los polisulfuros de tiuram incluyen por tanto disulfuros de tiuram, trisulfuros de tiuram, tetrasulfuros de tiuram y hexasulfuros de tiuram. Más preferiblemente, el segundo acelerador de curado de azufre se selecciona del grupo que consiste en ditiocarbamatos y disulfuros de tiuram.

25 Está claro que la invención permite el uso de sólo un segundo acelerador de curado de azufre y el uso de más que un segundo acelerador de curado. Si se utiliza más que un segundo acelerador de curado de azufre, puede ser una combinación de dos o más ditiocarbamatos, una combinación de dos o más tiuramas o una combinación de al menos un ditiocarbamato y al menos un tiurama.

30 Los ejemplos de ditiocarbamatos adecuados son dimetilditiocarbamato de bismuto, dietilditiocarbamato de cadmio, diamilditiocarbamato de cadmio, dimetilditiocarbamato de cobre, diamilditiocarbamato de plomo, dimetilditiocarbamato de plomo, dietilditiocarbamato de selenio, dimetilditiocarbamato de selenio, dietilditiocarbamato de telurio, ditiocarbamato de piperidiniopentametileno, diamilditiocarbamato de cinc, diisobutilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, dimetilditiocarbamato de cinc, dibutilditiocarbamato de cobre, dimetilditiocarbamato de sodio, dietilditiocarbamato de sodio, dibutilditiocarbamato de sodio, di-n-butilditiocarbamato de cinc y dibencilditiocarbamato de cinc. Los ejemplos de monosulfuros de tiuram son monosulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de isobutiltiuram, monosulfuro de dibenciltiuram, monosulfuro de tetrabenciltiuram y monosulfuro de tetra-isobutiltiuram.

35 Los ejemplos de disulfuros de tiuram son disulfuro de tetrabutiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de isobutiltiuram, disulfuro de dibenciltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram y disulfuro de tetra-isobutiltiuram. Los ejemplos de tetra- y hexasulfuros de tiuram son tetrasulfuro de dipentametilenotiuram y hexasulfuro de dipentametilenotiuram, respectivamente.

40 Los segundos aceleradores de curado de azufre más preferidos son el disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y el dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC). El disulfuro de tetrabenciltiuram no libera nitrosaminas no seguras tras su uso.

El segundo acelerador de curado de azufre se usa preferiblemente en el procedimiento de la presente invención en una cantidad de 0,1-5 phr, más preferiblemente 0,3-4 phr, y lo más preferiblemente 0,5-3 phr.

45 Otros aditivos de caucho convencionales también pueden estar presentes en el proceso de la presente invención, tales como negro de humo, sílice, arcilla, tiza, talco, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y carbonato de calcio, lubricantes, agentes de pegajosidad, ceras, antioxidantes, pigmentos, agentes de estabilización UV, antiozonantes, agentes de soplado, agentes de nucleación, aceites diluyentes, por ejemplo aceites parafínicos, estabilizadores de voltaje, retardantes de árboles de agua, desactivadores de metales, agentes de acoplamiento, tintes y colorantes. Si se usan, dichos aditivos son para ser usados en una cantidad suficiente para dar el efecto pretendido.

50 En el procedimiento de la presente invención no es necesario añadir coagentes, en particular elastómeros de silicona, poli-maleimidias (incluyendo bis- y tris-maleimidias) y policitraconimidias (incluyendo bis- y tris-citraconimidias) y por lo tanto están ausentes preferiblemente del procedimiento de la invención.

5 El procedimiento según la invención puede realizarse mezclando profusamente todos los componentes, preferiblemente a temperaturas a las que la semivida del iniciador es más que 0,5 horas, preferiblemente más que 1 hora, incluso más preferiblemente más que 2 horas. En la práctica, la temperatura es aproximadamente 50 a 150°C durante la fase de mezcla. La mezcla puede conseguirse de diversas maneras, como es sabido por el experto en la materia. Por ejemplo, los componentes se pueden mezclar en diversos aparatos, que incluyen molinos de rodillos múltiples, molinos de tornillo, mezcladores continuos, extrusores de mezcla y mezcladores Banbury, o disolverse en disolventes mutuos o compatibles. El procedimiento se realiza preferiblemente haciendo primero una mezcla del elastómero y cualquier aditivo añadido opcionalmente que no reaccione con el elastómero, por ejemplo en un mezclador Banbury o un extrusor continuo. Esta mezcla se mezcla adicionalmente en un molino calentado, por ejemplo un molino de dos rodillos, en el que se añaden el azufre, los aceleradores de curado de azufre y el peróxido, y se continúa moliendo hasta que se obtiene una mezcla íntima de todos los componentes. Los rodillos se mantienen preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 80 a 120°C. La composición se retira del molino en la forma de una lámina y después se lleva a una forma adecuada para un procesamiento posterior.

15 Después de mezclar, la composición se reticula a una temperatura preferida de 80°C, más preferiblemente 120°C, lo más preferiblemente 140°C, hasta 300°C, más preferiblemente hasta 200°C en un período de 2 minutos hasta 2 horas. Las temperaturas de reticulación más preferidas están en el intervalo de 150-200° C.

20 El EPM o EPDM reticulado resultante puede tener diversas aplicaciones, que incluyen sellos de puertas, sellos de ventanas, membranas para techos, banda de rodadura, revestimiento interior de banda de rodadura, pared lateral, revestimiento de alambre, revestimiento interior, compuesto de talón, mangueras, correas, tubos, soportes de motor, amortiguadores, aislantes, burletes, moldes, parachoques de vehículos y piezas semiconductoras y aislantes en alambres y cables.

Ejemplos

Ejemplo 1

25 Se realizó un diseño de experimento utilizando el programa informático Design-Expert®.

En este diseño de experimentos, se utilizaron dos aceleradores de curado con azufre: siendo el primer acelerador n-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS); siendo el segundo acelerador el disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD).

Se usó Perkadox® BC-40MB (una formulación de 40% en peso de peróxido de dicumilo sobre un vehículo elastomérico) como peróxido.

30 En la formulación mostrada en la Tabla 1, se variaron las cantidades de peróxido y acelerador para obtener una receta optimizada que satisficiera los siguientes criterios:

| | |
|---------------------------------------|-------------|
| Tiempo de curado del reómetro (t90) | < 10 min |
| Resistencia a la tracción | 12,7-13 MPa |
| Creciente (resistencia al desgarro) | > 52 kN / m |
| Endurecimiento por compresión a 70°C | < 14% |
| Endurecimiento por compresión a 100°C | < 31% |
| Endurecimiento por compresión a 120°C | < 37% |
| Cantidad de Perkadox BC-40MB | < 3 phr |

Tabla 1

| Ingredientes | Cantidad (gramos) |
|---|-------------------|
| Dutral® 4038 (EPDM con un contenido de etileno del 73%) | 100 |
| Negro de humo N772 | 70 |
| Negro de humo N550 | 70 |
| Aceite Texpar® 100 | 50 |
| Óxido de cinc | 3 |
| Ácido esteárico | 1 |
| Azufre | 0,4 |
| CBS | 0,5 - 3 |
| TBzTD | 0,5 - 3 |
| Px BC-40MB | 1 - 6 |

5 El rendimiento de la receta optimizada ("Sistema de curado híbrido" de la Tabla 2) se comparó después con una receta de curado con peróxido y una receta de curado con azufre que conducen a una densidad de reticulación similar y propiedades de resistencia a la tracción finales similares. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

10 Los datos del reómetro, registrados a 160°C, se midieron de acuerdo con la norma ISO 6502-1991 (Medición de características de vulcanización con medidores de curado sin rotor). Los parámetros indicados en la tabla son: ts2 (tiempo de prevulcanización o scorch), t5 (tiempo hasta 5% del torque máximo), t50 (tiempo hasta 50% del torque máximo), t90 (tiempo hasta 90% del torque máximo) ML (nivel de torque mínimo), MH (nivel de torque máximo) y delta S (MH-ML).

Las propiedades mecánicas se evaluaron según las siguientes normas ISO:

ISO 37:1995 Propiedades de tensión-deformación a la tracción (resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura)

ISO 34:1975, Resistencia al desgarro (creciente).

ISO 815-1991 (Endurecimiento por compresión).

15 Las propiedades de tracción, desgarro y endurecimiento por compresión se determinaron en compuestos de caucho completamente curados usando una técnica de curado de moldeo por compresión: las temperaturas del procedimiento fueron 160°C y el tiempo de curado fue 1,5 x t90. Para pruebas de tracción y desgarro, se produjeron láminas con un espesor de 2 mm. Para experimentos de endurecimiento por compresión, se produjeron pequeñas piezas de ensayo cilíndricas con un diámetro de 13,0 ± 0,5 mm y un espesor de 6,3 ± 0,3 mm. La tabla muestra
20 diferentes experimentos de ensayos de endurecimiento por compresión realizados a diferentes temperaturas: 70°C, 100°C y 120°C; todos para el mismo tiempo de prueba: 24 horas.

Las propiedades mecánicas se midieron antes y después de un envejecimiento a 200°C durante 2 horas de los elastómeros ya completamente curados.

ES 2 632 242 T3

Tabla 2

| | Sistema de curado híbrido | Sistema de curado con peróxido | Sistema de curado con azufre |
|---|---------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Dutral 4038 | 100 | 100 | 100 |
| CB N772 | 70 | 70 | 70 |
| CB N550 | 70 | 70 | 70 |
| Texpar 100 | 50 | 50 | 50 |
| Óxido de cinc | 3 | 3 | 3 |
| Ácido esteárico | 1 | 1 | 1 |
| TBzTD | 1,11 | - | 2 |
| CBS | 1,01 | - | 1,5 |
| Px BC-40MB | 2,87 | 7 | - |
| Azúfre | 0,4 | - | 0,4 |
| Datos del reómetro a 160°C | | | |
| ts2 [min] | 2.7 | 1.0 | 3.3 |
| t5 [min] | 1,4 | 0,5 | 2,4 |
| t90 [min] | 9,4 | 13,7 | 7,3 |
| ML [Nm] | 0,23 | 0,24 | 0,25 |
| MH [Nm] | 1,46 | 1,44 | 1,55 |
| Delta S [Nm] | 1,23 | 1,20 | 1,30 |
| Propiedades mecánicas | | | |
| Resistencia a la tracción [MPa] | 12,9 | 12,7 | 12,4 |
| Alargamiento [%] | 499 | 324 | 560 |
| Creciente [kN / m] | 57 | 33 | 57 |
| CS 70°C 24h [%] | 13 | 17 | 14 |
| CS 100°C 24h [%] | 15 | 17 | 31 |
| CS 120°C 24h [%] | 32 | 17 | 37 |
| Propiedades mecánicas después de un envejecimiento a 200°C durante 2 h | | | |
| Resistencia a la tracción [MPa] | 13,6 | 10,5 | 12,8 |

| | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|
| Alargamiento [%] | 267 | 336 | 243 |
| Creciente [kN/m] | 34 | 34 | 38 |
| CS 70°C 24 h [%] | 24 | 27 | 28 |
| CS 100°C 24 h [%] | 25 | 25 | 30 |
| CS 120°C 24h [%] | 26 | 24 | 32 |

5 Como se muestra en la Tabla 2, el sistema de curado híbrido según la presente invención requiere menos aceleradores de curado con azufre que un sistema de curado con azufre para obtener una densidad de reticulación y resistencia a la tracción similares. Esto es una ventaja en términos de costes y salud y seguridad. Además, las propiedades del endurecimiento por compresión del sistema de curado híbrido según la presente invención, tanto antes como después de un envejecimiento, superan al sistema de curado con azufre.

10 En comparación con el sistema de curado con peróxido, el sistema de curado híbrido según la presente invención es un curado más rápido (cuando se considera t90), con un tiempo de prevulcanización o scorch más largo ts2. Este tiempo de prevulcanización o scorch más largo es ventajoso durante el procesamiento en, por ejemplo, equipos de moldeo por extrusión o inyección. La mayor ventaja del sistema de curado híbrido es la enorme mejora en la resistencia al desgarro (medida como desgarro creciente) en comparación con el sistema de curado con peróxido. La resistencia al desgarro de los elastómeros no sólo es una propiedad mecánica importante para los productos finales (por ejemplo, para láminas para techos) sino que también es importante durante el procesamiento; p.ej. durante el desmoldeo de artículos reticulados. Como resultado de la resistencia al desgarro mejorada, se espera menos ensuciamiento del molde.

Ejemplo 2

La Tabla 3 muestra el efecto de la presencia o ausencia de los aceleradores y del peróxido sobre las propiedades mecánicas del sistema curado.

Tabla 3

| | Sistema de curado híbrido | Sin peróxido | Sin CBS | Sin TBzTD |
|-----------------------------------|---------------------------|--------------|---------|-----------|
| TBzTD | 1,11 | 1,11 | 1,11 | - |
| CBS | 1,01 | 1,01 | - | 1,01 |
| Px BC-40MB | 2,87 | - | 2,87 | 2,87 |
| Azufre | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| Datos del reómetro a 160°C | | | | |
| Ts2 [min] | 2,7 | 3,4 | 2,1 | 3,4 |
| T5 [min] | 1,4 | 2,5 | 1,4 | 1,1 |
| T90 [min] | 9,4 | 7,7 | 13,0 | 14,4 |
| ML [Nm] | 0,23 | 0,26 | 0,20 | 0,25 |
| MH [Nm] | 1,46 | 1,41 | 1,39 | 1,38 |
| Delta S [Nm] | 1,23 | 1,15 | 1,19 | 1,13 |

| Propiedades mecánicas: | | | | |
|--|------|------|------|------|
| Resistencia a la tracción [MPa] | 12,9 | 11,8 | 13,0 | 12,1 |
| Elongación [%] | 499 | 578 | 500 | 541 |
| Crescent [kN / m] | 57 | 55 | 56 | 56 |
| CS 70°C 24 h [%] | 13 | 16 | 17 | 17 |
| CS 100°C 24 h [%] | 15 | 26 | 23 | 24 |
| CS 120°C 24 h [%] | 32 | 46 | 41 | 43 |
| Propiedades mecánicas después de envejecimiento a 200°C durante 2 h | | | | |
| Resistencia a la tracción [MPa] | 13,6 | 12,2 | 11,8 | 13,2 |
| Alargamiento [%] | 267 | 248 | 240 | 278 |
| Creciente [kN/m] | 34 | 30 | 29 | 34 |
| CS 70°C 24 h [%] | 24 | 32 | 33 | 25 |
| CS 100°C 24 h [%] | 25 | 33 | 37 | 24 |
| CS 120°C 24 h [%] | 26 | 34 | 36 | 24 |

Estos datos muestran que la ausencia de peróxido conduce a una menor densidad de reticulación, dando como resultado un menor torque de reómetro, menor resistencia a la tracción y mayores propiedades de endurecimiento por compresión. La ausencia de CBS conduce a altas propiedades de endurecimiento por compresión después de un envejecimiento. La ausencia de TBzTD conduce a una menor densidad de reticulación y a un largo tiempo de curado (más largo que los 10 minutos deseados), dando como resultado un torque de reómetro menor, menor resistencia a la tracción y mayores propiedades de endurecimiento por compresión a temperaturas más altas.

Por lo tanto, la Tabla 3 muestra claramente que se requieren todos los componentes individuales, incluyendo dos aceleradores de curado con azufre, para alcanzar las propiedades óptimas.

10 Ejemplo 3

La Tabla 4 muestra el efecto del procedimiento de la presente invención sobre la resistencia a la inhibición del oxígeno.

La sensibilidad hacia el oxígeno se ensayó usando el siguiente método: los ingredientes se mezclaron en un molino de dos rodillos usando un estrecho punto de contacto de 0,2 mm, dando como resultado muestras de $\pm 0,4$ mm de espesor. Estas muestras se curaron durante 10 minutos en una estufa de circulación de aire caliente a 200°C. La resistencia a la tracción de las películas delgadas resultantes depende de la sensibilidad del sistema de curado hacia la inhibición del oxígeno, porque esto evita la reticulación de la capa superficial hasta una profundidad de varios centenares de micrómetros. Como se muestra en la Tabla 4, los sistemas curados con azufre y los sistemas curados híbridos según la presente invención no muestran este efecto de inhibición del oxígeno, mientras que el sistema curado con peróxido mostró una disminución significativa en la resistencia a la tracción debido a la inhibición del oxígeno.

Tabla 4

| Sistema de curado de EPDM | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| Azufre | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | - |
| TBzTD | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | - |
| CBS | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | - |
| Px BC-40MB | 3,00 | 4,00 | 5,00 | - | 7,00 |
| Propiedades mecánicas | | | | | |
| Resistencia a la tracción [MPa] | 12,6 | 13,0 | 13,6 | 12,2 | 13,4 |
| Alargamiento [%] | 490 | 468 | 443 | 565 | 317 |
| Creciente [kN/m] | 54 | 57 | 55 | 52 | 33 |
| CS 70°C 24 h [%] | 12 | 12 | 12 | 12 | 17 |
| CS 100°C 24 h [%] | 16 | 14 | 15 | 25 | 17 |
| CS 120°C 24 h [%] | 31 | 29 | 24 | 42 | 18 |
| CS 150°C 70 h [%] | 72 | 68 | 69 | 76 | 36 |
| Propiedades de tracción después de la exposición al oxígeno / curado en estufa de aire caliente | | | | | |
| Inhib. ox. TS | 13,0 | 13,0 | 12,9 | 12,8 | 9,3 |
| Inhib. ox. EL | 337 | 322 | 340 | 312 | 333 |

Ejemplo 4

5 El sistema de curado híbrido del Ejemplo 2 se repitió con diferentes primer y segundo aceleradores de curado de azufre, con coagentes adicionales, y con aceleradores distintos de los de acuerdo con la reivindicación 1. La Tabla 5 enumera los resultados.

10 Los experimentos 1-5 están de acuerdo con la invención, y usan un primer y un segundo aceleradores de curado de azufre según la invención. Como primer acelerador, se usaron n-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y N-t-butil-2-benzotiazolesulfenamida (TBBS). Como segundo acelerador, se usaron disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD). Los experimentos 1-3 muestran que el uso de estas combinaciones conduce a altas densidades de reticulación (alto delta S), buenos, es decir, bajos, valores de endurecimiento por compresión (CS) (particularmente a altas temperaturas) y altas resistencias al desgarro creciente.

15 El uso de 2-mercaptobenzotiazol (MBT) en lugar del primer o del segundo acelerador de curado de azufre según la presente invención conduce a un infracurado del sistema; como se observa por los niveles del torque delta inferiores en los experimentos A y B. Adicionalmente, el experimento A muestra un efecto perjudicial sobre la resistencia al desgarro y un aumento del inicio del curado (es decir, prevulcanización o scorch), mientras que el experimento B muestra un endurecimiento por compresión más pobre a altas temperaturas.

20 Los experimentos 4 y 5 muestran el efecto de usar coagentes adicionales para el primer y segundo aceleradores de curado de azufre según la invención. La presencia de N,N'-m-fenilbismaleimida (HVA-2) conduce a mayores densidades de reticulación pero a expensas de una menor resistencia al desgarro y ninguna mejora significativa en el endurecimiento por compresión. La adición de un coagente a base de polibutadieno (Pertac™ GR-60) no proporciona ninguna ventaja real en comparación con su ausencia. En otras palabras: en el procedimiento según la presente invención, no hay necesidad de adición de coagentes. Los experimentos C y D usan tetrasulfuro de dipentametilentiuram (DPTT) en lugar de un segundo acelerador según la presente invención. Esto conduce a una
25 pobre resistencia al desgarro y pobre endurecimiento por compresión a 120°C. La presencia adicional del coagente

ES 2 632 242 T3

HVA-2 no conduce a propiedades mecánicas mejoradas. El coagente HVA-2 aumenta la densidad de reticulación, pero no conduce a una resistencia al desgarro o endurecimiento por compresión mejorados. Además, su adición conduce a un comienzo de curado demasiado rápido (prevulcanización o scorch) pero no a un tiempo de curado más bajo (t90).

- 5 El experimento F muestra lo que ocurre si se usa disulfuro de caprolactama (CLD-80) en lugar de un segundo acelerador de curado de azufre de acuerdo con la presente invención: el uso de CLD da como resultado un sistema infracurado, como es evidente a partir del bajo delta S y los pobres valores de endurecimiento por compresión a alta temperatura.

Tabla 5

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | A | B | C | D | F |
| Px BC-40MB | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 2,87 |
| Azufre | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| 1 ^{er} acelerador: | | | | | | | | | | |
| CBS | 1,01 | 1,01 | | 1,01 | 1,01 | | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 |
| TBBS | | | 0,91 | | | | | | | |
| 2 ^o acelerador: | | | | | | | | | | |
| TBzTD | 1,11 | | 1,11 | 1,11 | 1,11 | 1,11 | | | | |
| TMTD-70 | | 0,7 | | | | | | | | |
| Otros aceleradores/coagentes: | | | | | | | | | | |
| MBT | | | | | | 1,01 | 1,11 | | | |
| DPTT | | | | | | | | 1,11 | 1,11 | |
| CLD-80 | | | | | | | | | | 0,75 |
| HVA-2 | | | | 2 | | | | | 2 | |
| Pertac GR-60 | | | | | 3,3 | | | | | |
| Datos del reómetro a 160°C | | | | | | | | | | |
| ts2 [min] | 2,7 | 2,5 | 3,2 | 2,7 | 3,1 | 1,6 | 2,3 | 2,1 | 1,9 | 2,7 |
| t5 [min] | 1,4 | 1,7 | 1,7 | 2,0 | 1,9 | 1,0 | 1,4 | 1,4 | 1,5 | 1,3 |
| t90 [min] | 9,4 | 8,6 | 11,3 | 13,4 | 9,4 | 10,2 | 11,7 | 9,1 | 10,8 | 9,7 |
| ML [Nm] | 0,23 | 0,24 | 0,23 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,23 | 0,25 | 0,24 |
| MH [Nm] | 1,46 | 1,51 | 1,53 | 2,23 | 1,43 | 1,34 | 1,38 | 1,75 | 2,47 | 1,35 |
| delta S [Nm] | 1,23 | 1,28 | 1,30 | 1,99 | 1,19 | 1,10 | 1,14 | 1,52 | 2,22 | 1,11 |
| Propiedades mecánicas | | | | | | | | | | |
| Resistencia a la tracción [MPa] | 12.9 | 13.0 | 13.6 | 14.9 | 12.1 | 13.1 | 12.4 | 14.8 | 15.6 | 12.5 |
| Alargamiento[%] | 499 | 486 | 487 | 354 | 503 | 497 | 533 | 391 | 356 | 530 |
| Creciente [kN/m] | 57 | 55 | 53 | 45 | 52 | 47 | 57 | 45 | 44 | 53 |
| CS 70°C 24h [%] | 13 | 13 | 12 | 13 | 15 | 12 | 15 | 9 | 11 | 16 |
| CS 100°C 24h [%] | 15 | 16 | 13 | 14 | 18 | 14 | 17 | 16 | 15 | 20 |
| CS 120°C 24h [%] | 32 | 30 | 27 | 25 | 31 | 31 | 37 | 37 | 36 | 43 |

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reticular un elastómero seleccionado de EPM y EPDM, que comprende la etapa de combinar dicho elastómero con los siguientes ingredientes:
- azufre elemental
 - 5 - un peróxido
 - un primer acelerador de curado de azufre que es una benzotiazolsulfenamida
 - un segundo acelerador de curado de azufre seleccionado del grupo que consiste en ditiocarbamatos y tiuramas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el elastómero es EPDM.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en donde el primer acelerador de curado con azufre es n-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS).
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo acelerador de curado de azufre es un ditiocarbamato.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde el ditiocarbamato es dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC).
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, en donde el segundo acelerador de curado de azufre es un polisulfuro de tiuram.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en donde el segundo acelerador de curado de azufre es un disulfuro de tiuram.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde el disulfuro de tiuram es disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD).
- 20 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el peróxido se selecciona del grupo que consiste en peróxido de dicumilo, peróxido de metiletilcetona cíclico trimérico, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano y di (t-butilperoxisopropil)benceno.