

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 843**

51 Int. Cl.:

B60S 1/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2008 PCT/EP2008/065322**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2009 WO09068434**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2008 E 08854192 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2214935**

54 Título: **Goma de escobilla para limpiaparabrisas**

30 Prioridad:

28.11.2007 DE 102007057133

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

09.10.2017

73 Titular/es:

**ROBERT BOSCH GMBH (100.0%)
POSTFACH 30 02 20
70442 STUTTGART, DE**

72 Inventor/es:

**PIETERS, ERIC;
LAY, REINER;
KLEINKNECHT, HARALD y
PARTON, HILDE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 636 843 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

Goma de escobilla para limpiaparabrisas

La presente invención se refiere a una goma de escobilla para limpiaparabrisas, así como a su uso según el preámbulo de las reivindicaciones independientes.

5 Estado de la técnica

Las escobillas habituales para limpiaparabrisas están fabricadas a partir de materiales de goma, los cuales, además de una alta resistencia frente al ozono y a la radiación UV presentan en particular una alta resistencia a la abrasión y un coeficiente de fricción reducido sobre una luna de vidrio a limpiar. Este perfil de requisitos exigente puede alcanzarse solo en caso de elección adecuada de los materiales de goma usados, así como mediante condiciones de procesamiento adecuadas. En este caso se establecen requisitos exigentes en particular para los materiales auxiliares de procesamiento, que durante la vulcanización del material de goma correspondiente conducen a un grado de reticulación adecuado. Éstas son en particular substancias, las cuales funcionan como donantes de azufre para la configuración de puentes de sulfuro o como sistema de aceleración de vulcanización.

15 Habitualmente se usa a día de hoy para la vulcanización de mezclas de goma a partir de caucho natural y cloropreno, tiourea de etileno (ETU). Ésta acelera el endurecimiento tanto del caucho natural, como también del policloropreno. Debido a motivos de medicina del trabajo, el uso de ETU es no obstante, indeseado, ya que está bajo sospecha de ser teratógeno o carcinógeno.

Es conocido además de ello, usar disulfuro de tetrametil tiuramio (TMTD) como donante de azufre para la vulcanización de materiales de goma. Su mecanismo de actuación se basa en la liberación de nitrosaminas, las cuales son igualmente dudosas desde el punto de vista de la salud.

20 Se conocen además de ello, materiales de goma alternativos del documento US 6,495,625 B1, conteniendo éstos agentes de reticulación, así como un acelerador de la vulcanización.

Divulgación de la invención

25 Es tarea de la presente invención poner a disposición una goma de escobilla para limpiaparabrisas, que haga frente a un perfil de requisitos adecuado y que satisfaga requisitos de la medicina del trabajo durante la producción.

La tarea en la cual se basa la invención se soluciona ventajosamente mediante una goma de escobilla para limpiaparabrisas con los rasgos característicos de la reivindicación 1. Esto se basa en particular en que en el material de la goma de escobilla hay contenido al menos en el estado no vulcanizado un endurecedor, así como un donante de azufre, de manera que el perfil de requisitos mecánicos, es decir, una alta resistencia a la abrasión, así como un coeficiente de abrasión reducido sobre una superficie a limpiar, se cumple.

Otras formas de realización ventajosas de la presente invención resultan de las reivindicaciones secundarias.

35 De esta manera es ventajoso, cuando como agente de reticulación se usa una triazina o un tiadiazol. Se usa además de ello como donante de azufre por ejemplo, un ditiofosfato y/o un disulfuro de caprolactama. Los compuestos mencionados tienen la ventaja, de que desde el punto de vista de la medicina del trabajo son claramente más ventajosos en el manejo que los sistemas de vulcanización con contenido de ETU o TMDT.

40 Es ventajoso además de ello, cuando el material de la goma de escobilla contiene al menos en el estado no vulcanizado adicionalmente un acelerador de la vulcanización, por ejemplo, en forma de una sulfenamida, de una guanidina, de un tiuram y/o de un tiazol. Un sistema de vulcanización en forma de una combinación de las substancias mencionadas como agentes reticulantes, donantes de azufre o aceleradores de la vulcanización, conduce a una goma de escobilla, la cual hace frente a los requisitos mecánicos correspondientes y que no entraña ningún riesgo para la salud aumentado durante la producción.

45 Según una forma de realización particularmente ventajosa de la presente invención, el material de la goma de escobilla comprende como componente de goma una mezcla de caucho natural con cloropreno, poliisopreno y/o al menos caucho natural parcialmente epoxidado. Los componentes de goma mencionados pueden endurecerse con el sistema de vulcanización ya mencionado, de agente de reticulación, acelerador de vulcanización y donante de azufre, de manera particularmente ventajosa durante la vulcanización.

Breve descripción de los dibujos

Un ejemplo de realización de la invención se representa en el dibujo y se describe con mayor detalle en la siguiente descripción. Muestra

- 5 La figura 1 una representación del comportamiento cinético de dos mezclas de goma con diferentes componentes de goma, así como de una correspondiente mezcla de la misma, durante el tiempo, estando configurados los correspondientes sistemas de vulcanización para un rápido endurecimiento de los correspondientes componentes de goma individuales,
- 10 La figura 2 una representación del comportamiento cinético de mezclas de goma en dependencia del tipo del endurecedor añadido, durante el tiempo, estando optimizado el endurecedor para el endurecimiento del correspondiente componente de goma individual,
- La figura 3 una representación del comportamiento cinético de dos mezclas de goma con diferentes componentes de goma, así como de una mezcla de los mismos, durante el tiempo, según una primera forma de realización de la presente invención, y
- 15 La figura 4 una representación del comportamiento cinético de mezclas de goma según otras formas de realización de la presente invención, habiéndose variado la proporción de mezcla de los componentes de goma.

Ejemplos de realización

20 Una goma de escobilla según la invención para escobillas de limpiaparabrisas de un vehículo de motor comprende en primer lugar una matriz de un material de goma, que contiene como componentes de goma por ejemplo, una mezcla de caucho natural (NR) con policloropreno (CR), poliisopreno (IR) y/o al menos caucho natural parcialmente epoxidado (ENR). El caucho natural epoxidado presenta en este caso por ejemplo, un grado de epoxidación de 15 a 50, preferentemente de 15 a 25 % en peso.

25 En lo que se refiere al contenido total de componentes de goma de la goma de escobilla, el contenido de cloropreno es de por ejemplo, al menos un 20 % en peso, preferentemente de al menos un 25 % en peso, en particular de un 40 % en peso. Además de ello, el contenido de caucho natural, poliisopreno y/o caucho natural epoxidado es de por ejemplo, al menos un 30 % referido al contenido total de componentes de goma, preferentemente de un 40 % en peso y en particular de un 60 % en peso.

30 El material de la goma de escobilla contiene además de ello por ejemplo, uno o varios materiales de relleno. Mediante una configuración adecuada de la mezcla de material de relleno puede influirse en gran medida en las propiedades mecánicas de la goma de escobilla resultante. Como materiales de relleno se tienen en consideración además de negro de horno o térmico, también llamados materiales de relleno blancos, como óxido de cinc, sulfatos alcalinotérreos, carbonatos alcalinotérreos y otros. En este caso se mezcla por ejemplo, una cantidad de material de relleno de por ejemplo, 20 a 150 partes en peso, preferentemente 20 a 100 partes en peso y en particular 25 a 70 partes en peso, referido a 100 partes en peso de componentes de goma contenidos en el material de goma.

35 Para garantizar un grado de reticulación suficiente de los componentes de goma durante el proceso de vulcanización del material de la goma de escobilla, el material de la goma de escobilla contiene al menos en el estado no vulcanizado una combinación de un correspondiente agente de reticulación con azufre y/o con una substancia que funciona como donante de azufre. En este caso se entiende como donante de azufre una substancia química, la cual en las condiciones de una vulcanización pone a disposición azufre en forma neutral o aniónica como agente de reacción para la configuración de puentes de disulfuro en el material de goma. Como donantes de azufre se adecuan por ejemplo, ditiofosfatos, benzotiazoles, en particular tiuramos que no liberan nitrosaminas, así como disulfuro de caprolactama o mezclas de los mismos. El donante de azufre está contenido en el material de la goma de escobilla al menos en su estado no vulcanizado, por ejemplo, en de 0,01 a 8 % en peso, preferentemente en de 0,3 a 5 % en peso y en particular en de 0,5 a 3 % en peso referido a la cantidad total de componentes de goma.

45 Como agentes de reticulación se usan por ejemplo, triazinas o tiadiazoles o mezclas de los mismos. El agente de reticulación está contenido al menos en el estado no vulcanizado de la goma de escobilla en su material por ejemplo, en de 0,1 a 8 % en peso, preferentemente de 0,3 a 5 % en peso y en particular de 0,5 a 3 % en peso referido a la cantidad total de componentes de goma.

50 Para lograr una rápida vulcanización de la goma de escobilla sin pérdida de capacidad de fatiga mecánica, se continúa añadiendo al material de la goma de escobilla preferentemente un acelerador de vulcanización. Éste puede estar configurado por ejemplo en forma de una sulfenamida, como por ejemplo, una sulfenamida de tiazol, de una guanidina, de un tiuram, de una alquiltiazolidintiona o en forma de un tiazol. En este caso, el acelerador de

ES 2 636 843 T3

vulcanización está contenido al menos en el estado no vulcanizado de la goma de escobilla por ejemplo, en de 0,1 a 8 % en peso, preferentemente de 0,3 a 5 % en peso y en particular de 0,5 a 3 % en peso en el material de la goma de escobilla.

5 Puede haber añadido además de ello un llamado acelerador de vulcanización secundario al material de la goma de escobilla en el estado no vulcanizado. Este tiene la función de poder lograr una aceleración precisa adicional del proceso de vulcanización. En este caso se añaden como acelerador de la vulcanización secundario, por ejemplo, ditiofosfatos como por ejemplo, alquilditiofosfatos de metal de transición. Estos aceleradores de vulcanización secundarios están contenidos en el material de la goma de escobilla al menos en su estado no vulcanizado por ejemplo, en de 0,01 a 5, preferentemente en de 0,3 a 3 % en peso referido a la cantidad total de componentes de goma.

Además de los aceleradores de vulcanización puede haber añadido al material de la goma de escobilla adicionalmente un óxido metálico como por ejemplo, óxido de magnesio u óxido de cinc. Éstos activan y regulan la velocidad de la vulcanización.

15 La goma de escobilla descrita se adecua de manera ventajosa para escobillas de limpiaparabrisas, en particular para usos móviles, así como para juntas de puertas.

Ejemplo 1

Se someten mezclas de goma con las siguientes composiciones a una reacción de vulcanización.

			1	2	3
1	NR		100		60
2	CR			100	40
Propiedades mecánicas					
Dureza Shore		°SH A	63.0	58.0	55.0
Módulo 100 %		N/mm ²	2.3	2.1	1.6
Resistencia a la rotura		N/mm ²	21.6	13.6	20.4
Alargamiento de rotura		%	523	373	639
Resto de deformación por tracción		%	22	22	27

20 El comportamiento cinético de las mezclas de goma según el ejemplo 1 durante la reacción de vulcanización se representa en la figura 1 en forma de una representación del momento elástico S' de las mezclas de goma durante el tiempo.

25 En la figura 1 se aclara el comportamiento cinético de dos sistemas de goma, los cuales contienen como componente de goma solo caucho natural o cloropreno, así como correspondientemente, un sistema de vulcanización optimizado para la vulcanización de este componente de goma. La curva de medición 12 se corresponde en este caso con el comportamiento cinético de una mezcla de goma con contenido de caucho natural y la 14, con el comportamiento cinético de una mezcla de goma con contenido de cloropreno.

30 Si se mezclan ambas fracciones de goma entre sí en proporción 60 a 40, entonces resulta la curva de medición 16. Puede verse que el uso de una mezcla de sistemas correspondientemente optimizados en vulcanización para caucho natural y cloropreno no conduce a un sistema optimizado para un sistema de goma, el cual comprende mezclados caucho natural y cloropreno.

Ejemplo 2

Se someten mezclas de goma con las siguientes composiciones a una reacción de vulcanización.

ES 2 636 843 T3

		1	2	3	4	
1	NR	60	60			
2	CR	40	40	100	100	
3	Agente de masticación	0.63	0.63	0.63	0.63	
4	MgO	1.5	1.5	1.5	1.5	
5	Agente de protección de la capa de ozono	0.8	0.8	0.8	0.8	
6	Agentes auxiliares de procesamiento	2	2	2	2	
7	Negro de carbón	27	27	27	27	
8	Alquiltiazolidintiona		4		4	
9	Azufre	1.5	1.5	1.5	1.5	
10	ZnO	5.5	5.5	5.5	5.5	
11	Benzotiazolsulfenamida	1	1	1	1	
12	Donante de azufre	2	2	2	2	
13	Triazina	1	1	1	1	
14	Ditiofosfato	2	2	2	2	
15	Retardador	0.5	0.5	0.5	0.5	
Propiedades mecánicas						
	Dureza Shore	°SH A	57.0	57.5	54.0	63.5
	Módulo 100 %	N/mm ²	2.2	2.4	1.4	3.0
	Resistencia a la rotura	N/mm ²	17.8	20.0	16.1	13.8
	Alargamiento de rotura	%	746	821	906	562
	Resto de deformación por tracción	%	17.8	21.1	45.0	38.0

El comportamiento cinético de las mezclas de goma según el ejemplo 2 durante la reacción de vulcanización se representa en la figura 2 en forma de una representación del momento elástico S' de las mezclas de goma durante el tiempo.

- 5 En la figura 2 se ilustra el comportamiento cinético de dos sistemas de goma, los cuales comprenden como componente de goma solamente cloropreno, conteniendo uno de los sistemas de goma una alquiltiazolidintiona como un acelerador de vulcanización optimizado para la vulcanización de cloropreno. La curva de medición 22 se corresponde en este caso con el comportamiento cinético de una mezcla de goma con contenido de cloropreno sin alquiltiazolidintiona y la curva de medición 24 con el comportamiento cinético de una mezcla de goma con contenido de cloropreno con alquiltiazolidintiona.
- 10

Se ilustra además de ello el comportamiento cinético de dos sistemas de goma, los cuales comprenden respectivamente como componente de goma una mezcla de CR y NR, conteniendo uno de los sistemas de goma alquiltiazolidintiona como sistema de vulcanización. En este caso, la curva de medición 26 se corresponde con el comportamiento cinético de una mezcla de goma con contenido de CR/NR sin alquiltiazolidintiona y la curva de medición 28 con el comportamiento cinético de una mezcla de goma con contenido de CR/NR con alquiltiazolidintiona como sistema de vulcanización.

Puede verse, que la adición de alquiltiazolidintiona no solo influye fuertemente en el comportamiento cinético de un material de cloropreno puro durante la vulcanización, sino que también influye positivamente en el comportamiento de vulcanización de una mezcla de caucho natural y cloropreno, si bien no tan acusadamente. No existe sin embargo claramente ninguna relación lineal, a partir de la cual pudiese derivarse el comportamiento de vulcanización de una mezcla de goma con contenido de NR/CR.

Además de ello, la adición de alquiltiazolidintiona a la mezcla solo con contenido de cloropreno tiene una influencia clara sobre el comportamiento mecánico posterior del material de goma resultante. La mezcla solo con contenido de cloropreno muestra un módulo 100 % o una dureza shore claramente en aumento, en la mezcla con contenido de Nr/CR puede verse solo un efecto reducido.

Ejemplo 3

Se someten mezclas de goma con las siguientes composiciones a una reacción de vulcanización.

		1	2	3	
1	NR	60	100		
2	CR	40		100	
3	Agente de masticación	0.63	0.63	0.63	
4	MgO	1	1	1	
5	Agente de protección de la capa de ozono	0.8	0.8	0.8	
6	Agentes auxiliares de procesamiento	2	2	2	
7	Negro de carbón	27	27	27	
8	Azufre	1.5	1.5	1.5	
9	ZnO	5.5	5.5	5.5	
10	Ácidos grasos modificados con aminas	2	2	2	
11	Ditiofosfato	2	2	2	
12	Benzotiazol	1	1	1	
13	Donante de azufre (ditiofosfato)	2	2	2	
14	Triazina	0.5	0.5	0.5	
15	Retardador	1	1	1	
Propiedades mecánicas					
Dureza Shore		°SH A	53.0	49.5	52.0

ES 2 636 843 T3

		1	2	3
Módulo 100 %	N/mm ²	1.7	1.3	1.2
Resistencia a la rotura	N/mm ²	19.7	17.5	12.2
Alargamiento de rotura	%	656	572	857
Resto de deformación por tracción	%	16.4	15.3	>45.3

5 El comportamiento cinético de las mezclas de goma según el ejemplo 3 durante la reacción de vulcanización se representa en la figura 1 en forma de una representación del momento elástico S' de la mezcla de goma durante el tiempo. En este caso 30 indica el comportamiento cinético de una mezcla de goma, la cual contiene como componente de goma solo caucho natural, 32 el comportamiento cinético de una mezcla de goma la cual contiene como componente de goma solo cloropreno y 34 el comportamiento cinético de una mezcla de goma, la cual presenta como componente de goma una mezcla de caucho natural y cloropreno mediante el uso de un sistema de vulcanización adecuado, consistente en donante de azufre, endurecedor y acelerador de vulcanización.

10 Al observarse las propiedades de deformación por tracción queda claro en este ejemplo el efecto sinérgico de una mezcla de NR y CR. De esta manera, la resistencia a la rotura y el módulo 100 % son mayores que en el caso del uso de los componentes individuales CR y NR solos.

Puede verse además de ello, que el sistema de vulcanización según la invención si bien es adecuado de manera limitada para la reticulación de mezclas de goma, las cuales contienen como componente de goma solo CR o NR, es no obstante muy adecuado para la reticulación de una mezcla de goma, la cual comprende una mezcla de NR y CR.

15 Ejemplo 4

Se someten mezclas de goma con las siguientes composiciones a una reacción de vulcanización.

		1	2	3	4
1	NR	70	60	50	40
2	CR	30	40	50	60
3	Agente de masticación	0.63	0.63	0.63	0.63
4	MgO	1.5	1.5	1.5	1.5
5	Agente de protección de la capa de ozono	0.8	0.8	0.8	0.8
6	Agentes auxiliares de procesamiento	2	2	2	2
7	Negro de carbón	27	27	27	27
8	Azufre	1.5	1.5	1.5	1.5
9	ZnO	5.5	5.5	5.5	5.5
10	Benzotiazolsulfenamida	1	1	1	1
11	Donante de azufre	2	2	2	2
12	Triazina	1	1	1	1
13	Ditiofosfato	2	2	2	2

		1	2	3	4	
14	Retardador	0.5	0.5	0.5	0.5	
Propiedades mecánicas						
Dureza Shore		°SH A	58.0	56.5	58.5	59.5
Módulo 100 %		N/mm ²	2.2	2.2	2.5	2.6
Resistencia a la rotura		N/mm ²	19.9	21.0	18.8	16.4
Alargamiento de rotura		%	733	871	760	653
Resto de deformación por tracción		%	11.7	12.8	16.1	23.3

El comportamiento cinético de las mezclas de goma 1 a 4 según el ejemplo 4 durante una reacción de vulcanización se representa en la figura 4 en forma de una representación del momento elástico S' de las mezclas de goma durante el tiempo.

- 5 En la figura 4 se ilustra el comportamiento cinético de mezclas de goma, las cuales contienen como componente de goma mezclas de NR y CR. En este caso, la curva de medición 42 se corresponde con el comportamiento cinético de la mezcla de goma 1, la curva de medición 44 con el comportamiento cinético de la mezcla de goma 2, la curva de medición 46 con el comportamiento cinético de la mezcla de goma 3 y la curva de medición 48 con el comportamiento cinético de la mezcla de goma 4.
- 10 Puede verse, que la proporción de mezcla de caucho natural y cloropreno muestra una clara influencia en la cinética de endurecimiento de la reacción de vulcanización.

REIVINDICACIONES

1. Goma de escobilla para limpiaparabrisas, comprendiendo al menos un componente de goma endurecido mediante vulcanización, **caracterizada por que** el material de la goma de escobilla contiene al menos en el estado no vulcanizado una combinación de un agente de reticulación con azufre y/o con un donante de azufre.
- 5 2. Goma de escobilla según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el agente de reticulación es una triazina y/o un tiadiazol.
3. Goma de escobilla según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** el contenido de agente de reticulación, azufre y donante de azufre es al menos en el estado no vulcanizado de la goma de escobilla de 0,3 a 30 % en peso referido al contenido total de componentes de goma en el material de la goma de escobilla.
- 10 4. Goma de escobilla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el donante de azufre es un ditiofosfato, un tiuram y/o un disulfuro de caprolactama.
5. Goma de escobilla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el donante de azufre está contenido al menos en el estado no vulcanizado de la goma de escobilla en de 0,01 a 8 % en peso referido a la cantidad total de componentes de goma en el material de la goma de escobilla.
- 15 6. Goma de escobilla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el material de la goma de escobilla contiene al menos en el estado no vulcanizado adicionalmente un acelerador de la vulcanización.
7. Goma de escobilla según la reivindicación 6, **caracterizada por que** el acelerador de la vulcanización es una sulfenamida, una guanidina, un tiuram, una alquiltiazolidintiona y/o un tiazol.
8. Goma de escobilla según la reivindicación 7, **caracterizada por que** la sulfenamida es una sulfenamida de tiazol.
- 20 9. Goma de escobilla según una de las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizada por que** el acelerador de la vulcanización está contenido al menos en el estado no vulcanizado de la goma de escobilla en de 0,1 a 8 % en peso referido al contenido total de componentes de goma en el material de la goma de escobilla.
10. Goma de escobilla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** está previsto un acelerador de la vulcanización secundario en forma de un alquilditiofosfato de metal de transición
- 25 11. Goma de escobilla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** como componente de goma está prevista una mezcla de cloropreno con caucho natural, poliisopreno y/o al menos caucho natural parcialmente epoxidado.
12. Goma de escobilla según la reivindicación 11, **caracterizada por que** el cloropreno está contenido al menos en un 20 % en peso referido al contenido total de componentes de goma.
- 30 13. Goma de escobilla según la reivindicación 11 o 12, **caracterizada por que** el caucho natural, poliisopreno o caucho natural epoxidado están contenidos al menos en un 30 % en peso referido al contenido total de componentes de goma.
14. Goma de escobilla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el material de la goma de escobilla contiene adicionalmente un óxido metálico.
- 35 15. Uso de una goma de escobilla según al menos una de las reivindicaciones anteriores en escobillas para usos móviles o en juntas de puertas.

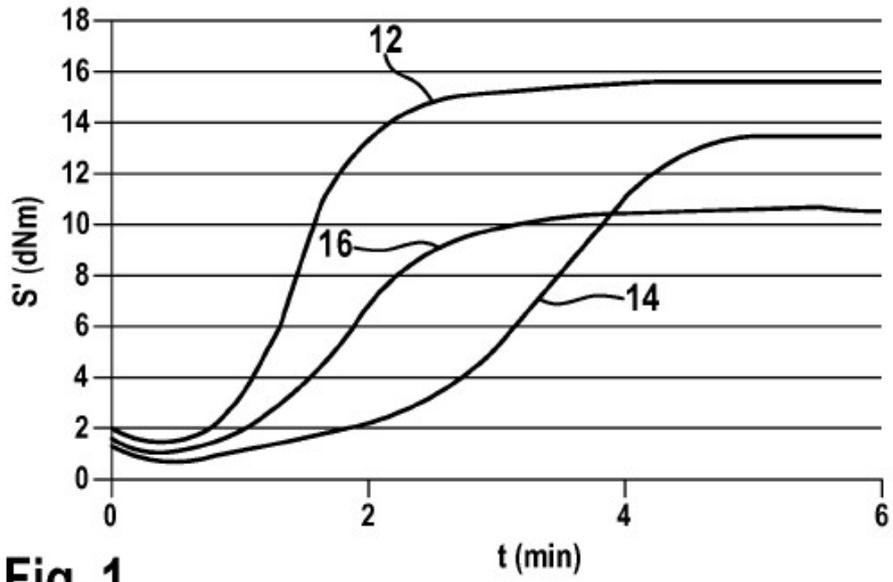


Fig. 1

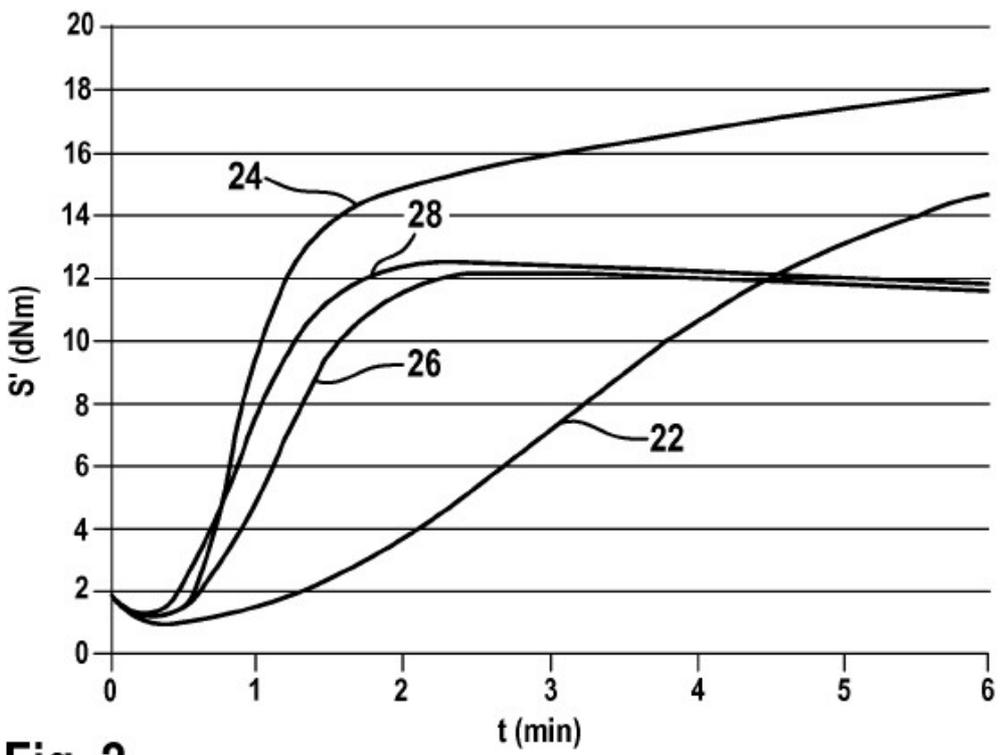


Fig. 2

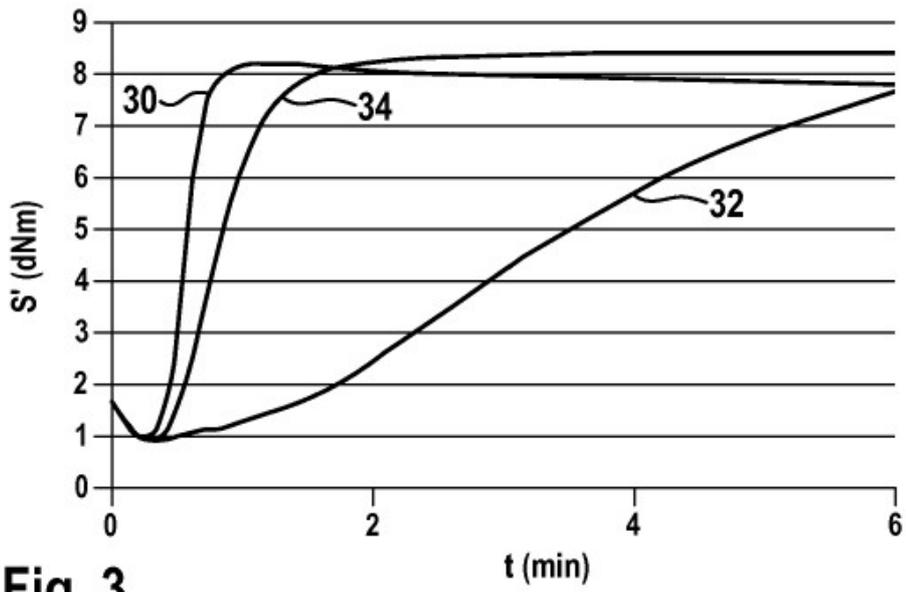


Fig. 3

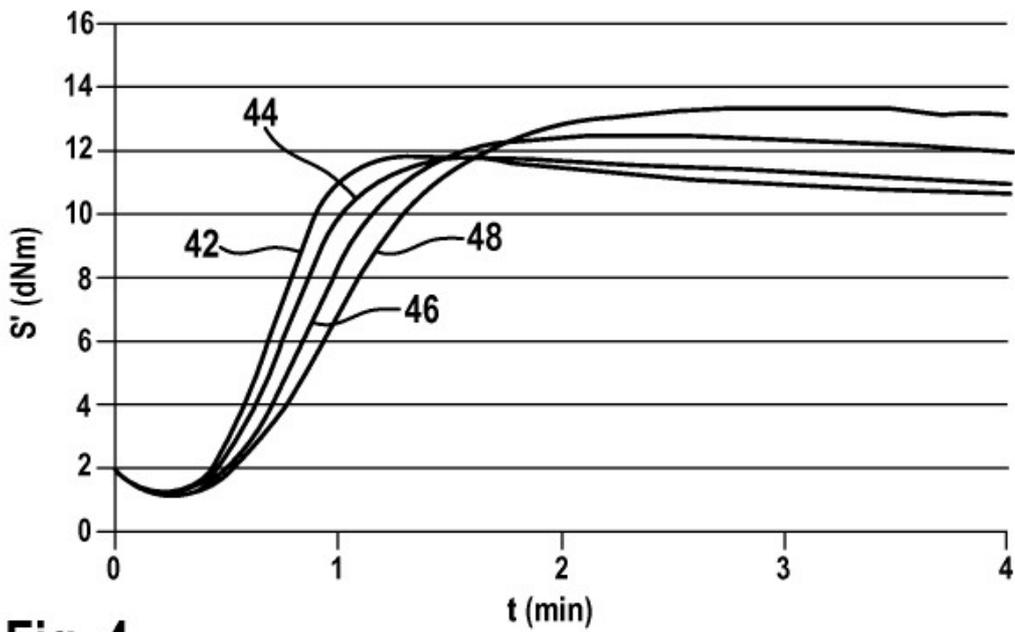


Fig. 4