



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 770**

51 Int. Cl.:
C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857603 .0**

96 Fecha de presentación : **14.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2092005**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un artículo de caucho reticulado.**

30 Prioridad: **18.12.2006 EP 06126407**
31.01.2007 US 898795 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2011

73 Titular/es: **AKZO NOBEL N.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:
Bouwmeester, Johannes Gerhardus Bernardus;
De Gunst, Robert Alex y
Tonnaer, Haimo

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 355 770 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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un artículo de caucho reticulado.

5 Los cauchos se reticulan generalmente usando o bien peróxido o bien azufre como agente de reticulación. Comparada con la reticulación con azufre, la reticulación con peróxido ofrece mejor resistencia al calor, deformación permanente por comprensión, aislamiento eléctrico, y -cuando se formula con sustancias coloreadas- estabilidad de la coloración y de los colores. Sin embargo, la reticulación con peróxidos se ve perjudicada por el oxígeno. De tal modo que cuando se lleva a cabo la
10 reticulación en presencia de aire, sobre la superficie del caucho no procede en un grado adecuado, lo que conduce a diversos problemas tales como una extrema adherencia, menor resistencia y una insuficiente dureza. Por lo tanto, los artículos resultantes tienen una superficie pegajosa, se rayan fácilmente y tienen poca resistencia al desgaste y lubricidad.

15 Por esta razón, se usan la mayor parte de las veces técnicas en ambientes cerrados al aire para la reticulación inducida por peróxido, tal como el moldeo por comprensión, el moldeo por inyección y la vulcanización en baño salino.

Otra forma de enfrentarse a la inhibición del oxígeno se ha descrito en J. Groepper, *Kautchuk + Gummi Kunststoffe*, Vol. **36**, 1983, págs. 466-470, que describe
20 el revestimiento de la superficie de un artículo de caucho reticulado con ácido bórico, antes de su reticulación en presencia de aire. Este documento de la técnica anterior menciona además que aunque el mateado de la superficie de caucho con azufre o disulfuro de tetrametiluram (TMTD) también produce buenos resultados, el intenso olor, la toxicidad y el riesgo a la inflamación asociado con sus vapores dificultan su uso
25 en la práctica.

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la reticulación de un artículo de caucho reticulado que contiene peróxido preformado en presencia de aire que produce artículos de caucho reticulados con una superficie sin adherencia y de suficiente resistencia y dureza. Además, comparado con el mateado
30 con azufre de una superficie de caucho, el procedimiento de acuerdo con la invención proporciona resultados satisfactorios con menores cantidades de azufre. Aparte de la ventaja económica, también reduce el olor y los riesgos toxicológicos y de inflamación durante dicho procedimiento.

La invención se refiere a un procedimiento para preparar un artículo de caucho
35 reticulado que comprende las etapas de:

a) aplicar una composición que contiene azufre a la superficie de un artículo de caucho reticulable que contiene peróxido preformado para proporcionar un artículo revestido de azufre, y

5 b) reticular el caucho calentando el artículo revestido de azufre, opcionalmente en presencia de aire, a una temperatura en el intervalo de 80 a 300°C para obtener el artículo de caucho reticulado.

La invención se refiere además a un procedimiento para preparar un artículo de caucho reticulado que comprende las etapas de:

10 a) aplicar una suspensión acuosa que contiene azufre a la superficie de un artículo de caucho reticulable que contiene peróxido preformado para proporcionar un artículo revestido de azufre, y

b) reticular el caucho calentando el artículo revestido de azufre a una temperatura en el intervalo de 80 a 300°C, opcionalmente en presencia de aire, para obtener un artículo de caucho reticulado.

15 Los procedimientos de la invención proporcionan buenas características de reticulación incluso en presencia de aire, lo que a su vez origina que las propiedades mecánicas del caucho reticulado resultante sean comparables a los procedimientos de reticulación anaeróbica. Además, el uso de la composición que contiene azufre requiere una reducción en la cantidad de azufre comparado con la aplicación de los
20 polvos que solo contienen azufre. Las composiciones que contienen azufre tienen un mejor comportamiento de humidificación y proporcionan una mejor distribución de las partículas de azufre sobre la superficie del artículo de caucho reticulable.

Además, las composiciones que contienen azufre, y en particular las suspensiones acuosas que contienen azufre, tienen mejores propiedades
25 organolépticas, es decir una considerable reducción del olor durante el procedimiento de la invención. Además, las suspensiones acuosas hacen que el azufre sea inflamable a temperaturas más altas que los polvos de azufre.

Además de las partículas de azufre, la composición que contiene azufre comprende un medio de distribución que mejora la capacidad de humidificación sobre
30 la superficie del artículo de caucho reticulable. El medio de distribución puede ser otro compuesto sólido tal como una cera o un medio de suspensión tal como un medio acuoso u otro disolvente en el que las partículas de azufre puedan dispersarse. Preferiblemente, la composición que contiene azufre está en la forma de una suspensión que contiene azufre y lo más preferiblemente en la forma de una
35 suspensión acuosa que contiene azufre.

La concentración de azufre de la composición preferiblemente tiene al menos 5 % en peso, más preferiblemente al menos 15 % en peso, y lo más preferiblemente al

menos 25 % en peso. Dicha concentración de azufre preferiblemente no es mayor que 95 % en peso, más preferiblemente no mayor que 75 % en peso, y lo más preferiblemente no mayor que 50 % en peso, todo basado en el peso total de la suspensión.

5 Se prefiere disponer de una buena humidificación de la superficie del artículo de caucho preformado con la composición que contiene azufre, preferiblemente una suspensión acuosa que contiene azufre. Por lo tanto, puede ser deseable, y en general será preferible, que la suspensión acuosa contenga agentes humectantes. Pueden usarse como agentes humectantes, tensioactivos catiónicos, aniónicos o no
10 iónicos. Los ejemplos de agentes humectantes adecuados son sulfonato de alquilbenceno, sulfonato de arilbenceno, alcoholes etoxilados, éter de etoxilato-4-nonilfenilo del ácido glicólico, y sus combinaciones.

Además, la suspensión puede contener estabilizadores, tales como arcillas (por ejemplo, bentonita), detergentes y/o emulsificantes.

15 La suspensión puede prepararse simplemente mezclando el polvo de azufre con agua y aditivos opcionales (por ejemplo, agentes humectantes, emulsificantes, detergentes, estabilizadores). La mezcla resultante se muele preferiblemente, por ejemplo por trituración en molino de bola o molido de alta cizalla.

La composición que contiene azufre, en particular la suspensión acuosa que
20 contiene azufre, que se aplica sobre la superficie del artículo de caucho preformado preferiblemente contiene partículas de azufre de las cuales el 90% tienen un diámetro menor que 150 micras, más preferiblemente menor que 100 micras, incluso más preferiblemente menor que 80 micras, todavía más preferiblemente menor que 70 micras, aún más preferiblemente menor que 60 micras, incluso más preferiblemente
25 todavía menor que 50 micras, y lo más preferiblemente menor que 25 micras, según se mide en la suspensión acuosa usando difracción láser, de acuerdo con la norma ISO 9276-1 y ISO 9276-2.

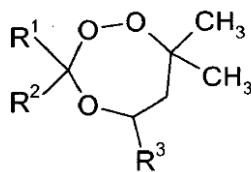
La composición que contiene azufre puede aplicarse a la superficie del artículo de caucho reticulable que contiene peróxido preformado de diversas formas:
30 sumergiendo el artículo preformado en la suspensión o aplicándolo con una brocha o pulverizando la suspensión sobre la superficie del artículo, por ejemplo usando un revestimiento continuo. La composición, y en particular la suspensión acuosa, se aplica preferiblemente a la superficie en una cantidad de al menos 0,005 mg S/cm², más preferiblemente de al menos 0,01 mg S/cm²; y lo más preferiblemente de al
35 menos 0,1 mg S/cm². La composición o suspensión acuosa se aplica preferiblemente a la superficie en una cantidad no mayor que 10 mg S/cm² y más preferiblemente no mayor que 1 mg S/cm².

El artículo revestido de azufre se calienta posteriormente a una temperatura de 80°C, preferiblemente de 120°C, más preferiblemente de 140°C, hasta 300°C, preferiblemente hasta 230°C, en presencia de aire. Este calentamiento puede realizarse usando una estufa (por ejemplo una estufa de tubo), un autoclave, una frecuencia ultra alta (UHF), UV, vapor, o aire caliente, o una combinación de estos. El artículo revestido de azufre se calienta durante un periodo de tiempo preferido de al menos 1 minuto, más preferiblemente al menos 3 minutos, y lo más preferiblemente al menos 5 minutos. Este periodo de tiempo preferiblemente no es mayor que 2 horas, más preferiblemente no más que 60 minutos, y lo más preferiblemente no más que 30 minutos.

Al principio de la etapa de calentamiento, el revestimiento de azufre debería contener agua, lo que significa que no se realiza la etapa de secado para eliminar el agua de la suspensión antes de dicha etapa de calentamiento.

Los tipos de caucho reticulable adecuados que se usan en el procedimiento de la presente invención incluyen copolímeros de etileno-propileno (EPM), copolímeros de monómero de dieno de etileno-propileno (EPDM), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho natural (cis-1,4-poli-isopreno; NR), caucho de isopreno (IR), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno-isopreno-estireno (SIS), caucho de cloropreno (CR), polietileno clorado (CM), caucho de poliuretano (AU), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), y caucho de polimetano.

Los peróxidos adecuados presentes en el caucho reticulable son percetales, perésteres, peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacilo, compuestos de trioxepano de la siguiente fórmula:



en el que R¹, R², y R³ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, y peróxidos de cetona cíclicos con una estructura representada por las fórmulas I-III:

La cantidad de peróxido que está presente en el artículo de caucho reticulable que contiene peróxido preformado está en el intervalo de 0,1, preferiblemente de 1,0, más preferiblemente de 2,0 partes en peso, hasta 10, preferiblemente hasta 8, lo más preferiblemente hasta 6 partes en peso, según el peso del caucho.

5 Además de los peróxidos, el artículo preformado de caucho reticulable puede contener los aditivos habituales, en sus cantidades usuales. Los ejemplos de dichos aditivos son agentes reforzantes o cargas tales como negro de carbón, sílice, arcilla, yeso, talco, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y carbonato de calcio, lubricantes, taquificantes, ceras, antioxidantes, pigmentos, agentes de estabilización
10 UV, agentes de soplado, agentes nucleantes, acelerantes, azufre, ZnO, aceites extendedores tales como aceites parafínicos (por ejemplo ácido esteárico), estabilizadores del voltaje, retardantes sin agua, desactivantes metálicos, agentes de acoplamiento, tintes y colorantes.

El artículo de caucho reticulable que contiene peróxido pre-conformado se
15 preparará generalmente introduciendo el peróxido y aditivos opcionales en el caucho, seguido del conformado de esta mezcla en la forma deseada.

El peróxido y los aditivos opcionales pueden introducirse en el caucho mediante mezcla. Si el peróxido es un compuesto termalmente lábil, esto significa que la mezcla se hace típicamente a temperaturas donde la semi-vida del peróxido sea
20 mayor que 0,5 horas, preferiblemente mayor que 1 hora, incluso más preferiblemente mayor que 2 horas. En la práctica, la temperatura del caucho está limitada a 150°C durante la fase de mezcla. La mezcla puede lograrse de diversas formas, como es bien conocido por los expertos. Por ejemplo, los componentes pueden molerse en diversos aparatos incluyendo molinos multi-rodillos, molinos de husillo, mezcladoras
25 continuas, extrusores de composición, y mezcladoras Banbury, o disolverse en disolventes mutuos o compatibles. Cuando todos los componentes sólidos de la composición están disponibles en forma de un polvo, o como pequeñas partículas, las composiciones se preparan de la forma más conveniente preparando primero una mezcla de los componentes, tal como en una mezcladora Banbury o un extrusor
30 continuo, y luego masticando esta mezcla en un molino calentado, por ejemplo un molino de dos-rodillos, y continuando con el molido antes de que se obtenga una mezcla completa de los componentes. De forma alternativa, puede combinarse un lote maestro que contiene el caucho y uno o más antioxidantes con el peróxido y los aditivos opcionales.

35 Cuando el caucho no está disponible en forma de polvo, las mezclas pueden prepararse introduciendo el caucho en el molino, masticándolo hasta que se forme una banda alrededor de un rodillo (es decir, un banco de mezcla), después de lo cual se

añaden los componentes remanentes, tanto como mezcla como individualmente, y se continua el molido hasta que se obtiene una mezcla completa. Los rodillos se mantienen preferiblemente a una temperatura que está en el intervalo de aproximadamente 25 a 150°C, más preferiblemente 50-120°C, y por debajo de la rápida temperatura de descomposición del peróxido.

El caucho reticulable que contiene peróxido resultante entonces se conforma en la forma deseada, por ejemplo por extrusión, para obtener un artículo de caucho reticulable que contiene peróxido preformado. Este artículo de caucho reticulable que contiene peróxido preformado puede tener la forma de una hoja, un tubo (por ejemplo cable, tubo normal, tubo flexible), perfil de ventana, construcción, o coche, o cualquier otra forma adecuada.

En una realización, el procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento continuo para la preparación de un artículo de caucho reticulado, que comprende las etapas de:

- (i) conformar un caucho reticulable que contiene peróxido para formar un artículo de caucho reticulable que contiene peróxido preformado,
 - (ii) aplicar una composición que contiene azufre a la superficie del artículo de caucho reticulable que contiene peróxido preformado para proporcionar un artículo revestido de azufre, y
 - (iii) reticular el caucho calentando el artículo revestido de azufre a una temperatura en el intervalo de 80 a 300°C, opcionalmente en presencia de aire, para obtener el artículo de caucho reticulado,
- todo ello de forma continua.

Los artículos de caucho reticulados resultantes del procedimiento de la presente invención pueden tener diversas aplicaciones, por ejemplo composiciones de neumático tales como compuestos de banda de rodamiento, capa bajo banda de rodamiento, flancos del neumático, malla de alambre, forro interior y talón de la cubierta del neumático; composiciones de caucho industrial tales como tubos flexibles, correas, tubos normales, bancadas de motor, amortiguadores y aislamientos, burletes para ventanas, molduras y parachoques; y neumáticos y cables tales como compuestos semi-conductores y aislantes. Son particularmente adecuados como perfiles de construcción, de ventanas y de coches.

La presente invención se ilustra en los siguientes Ejemplos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se preparó una mezcla que comprendía 100 partes en peso (pp) de un medio extendido EPDM [que contenía 100 partes de Keltan®578 EPDM, 70 partes de negro

de SRF, 70 partes de negro de FEF, y 50 partes de Sunpar 2280], 6,3 pp de di(t-butilperoxi-isopropil)benceno (Perkadox® 14, ex-Akzo Nobel), y 8 pp de óxido de calcio revestido (Calaxol® CP2).

El caucho que contiene peróxido resultante se comprimió entre película de Mylar y se conformó en hojas de 0,2 a 0,3 mm. Ambos lados de estas hojas se revistieron con aproximadamente 0,5-0,7 mg/cm² de diferentes composiciones que contenían azufre. Los polvos se aplicaron a la superficie usando una brocha; los líquidos se aplicaron a la superficie usando un rodillo de pintura de espuma.

Las hojas revestidas resultantes se curaron después durante 5 minutos a 200°C en una estufa con circulación de aire forzado.

Las hojas resultantes se analizaron en un analizador de tensión de Zwick, de acuerdo con la norma ISO 37. Los resultados se muestran en la Tabla 1 más abajo. Con fines comparativos, esta Tabla también muestra las propiedades del artículo de caucho no curado, el artículo de caucho curado sin ningún tratamiento de la superficie en presencia de aire, y el artículo de caucho curado sin ningún tratamiento en ausencia de aire.

Tabla 1

	Resistencia a la tracción (N/mm ²)	Módulo 100% (N/mm ²)	Elongación de ruptura (%)
Sin cura	4,6	1,6	700
Sin aire, sin tratamiento de superficie	13,6	5,0	250
Aire, sin tratamiento de superficie	4,8	2,3	330
Polvo de hexasulfuro de cinc	12,9	4,5	350
Polvo de tiuramdisulfuro de tetrametilo	12,5	4,5	430
Polvo de tiuramtetrasulfuro de dipentametileno	11,2	4,1	370
S-polvo ¹	14,0	4,7	370
90 % en peso de S-polvo ¹ + 10 % en peso cera ²	15,2	6,4	320
Ac. S-suspensión (40 %	15,1	6,4	320

en peso S) ³			
-------------------------	--	--	--

¹ Crystex® HS OT20, ex Flexys

² Armid® HT, ex Akzo Nobel, para mejorar el comportamiento de humidificación

³ 50 % en peso de Bayer® Garden Microsulfo Spuitzwavel en agua + 1 % en peso de sec-alcano sulfonato de sodio (Armostat® 3002 ex Akzo Nobel), para mejorar el comportamiento de humidificación

5

Los datos de la prueba de tracción indican claramente que sin tratamiento de superficie del caucho, el procedimiento de curado al aire caliente no produce la reticulación de la superficie del caucho. El pre-tratamiento de la superficie con diversos compuestos que contienen S mejora la reticulación de la superficie del caucho. Los mejores resultados se obtienen con azufre, tanto como polvo - preferiblemente en mezcla con una cera para mejorar la humidificación de la superficie en el fundido en la estufa - como en la forma de una suspensión acuosa. Esto da como resultado valores de resistencia a la tracción y de módulo incluso mayores que bajo la cura en ausencia de aire.

15

Las cantidades de azufre requeridas para obtener los resultados anteriores usando el S-polvo y la S-suspensión acuosa son 0,57 mg S/cm² y 0,24 mg S/cm², respectivamente. Esto demuestra que se requieren menores cantidades de azufre si se aplica el azufre a la superficie en la forma de una suspensión acuosa en vez de como polvo. Esto no solo tiene importancia económica, sino también toxicológica. Otras ventajas de usar azufre en forma de una suspensión en vez de un polvo son menos olor, riesgo de inflamación y espolvorilación.

20

En los Ejemplos anteriores, se aprecia que se observa considerablemente menos olor en la aplicación de la suspensión acuosa y la cera que contiene la mezcla sólida que se observa cuando se aplica el polvo de azufre. También hay considerablemente menos olor después de curar a 220°C.

25

Se encontró además que los artículos sobre los que se aplica el polvo de azufre arden a los 5 minutos cuando se exponen a 240°C, mientras que los artículos sobre los cuales se aplica la suspensión acuosa o la composición que contiene la cera permanecen estables.

30

Ejemplo 2

35

Las suspensiones acuosas que contienen azufre que contienen 50 % en peso de S se prepararon como sigue. Se molió con bola 50 pp de polvo de azufre con 1 pp de un agente humectante (Tamol NN9104, ex-BASF), 1 pp de bentonita, y 48 pp de agua.

Se usaron diferentes polvos de azufre, dando lugar a suspensiones con un d90 de 13, 16 y 17 micras, respectivamente. En otras palabras, el 90% de las partículas de

azufre en la suspensión estaban por debajo de estos valores respectivos. El tamaño de partículas se midió usando difracción láser, de acuerdo con la norma ISO 9276-1 y ISO 9276-2.

Se pusieron dos estufas de pipa de aire caliente (cada una de 1 metro de longitud) en series con una distancia entre éstas de 5 cm. Estaban equipadas con una cinta transportadora con una unidad de impulso. La estufas estaban situadas corriente abajo de un extrusor, siendo la distancia entre la cabeza del extrusor y la primera estufa de 10 cm.

La mezcla EPDM/peróxido del Ejemplo 1 se extruyó en dicho extrusor. Mientras se deja el extrusor y se entra en la primera estufa, se aplica una suspensión acuosa que contiene azufre a la superficie del separador extruido, usando una esponja. Las estufas se pusieron a una temperatura de 220°C. El tiempo de residencia en las estufas fue de 11 minutos.

Los resultados se muestran en la Tabla 2 más abajo. Esta Tabla también muestra los resultados para una prueba control, que se realizó de la misma manera, pero sin tratamiento de superficie.

La resistencia al rayado de la superficie se probó con un alfiler de costura. La superficie probada se analizó microscópicamente (amplificación: hasta 400x). Bajo el microscopio, el alfiler de costura se presionó a mano en la superficie de caucho a un ángulo de aproximadamente 45°. Se dibujaron líneas cruzadas en la superficie. La penetración del alfiler en la superficie se evaluó como sigue: los rayados en la superficie dieron como resultado una evaluación negativa (-) de la resistencia al rayado; Si solo se observaran líneas, sin penetración de la superficie, la resistencia al rayado se evaluaría como positiva (+). Además, cuando la superficie se cura bien, se curva cuando el alfiler está presionando la superficie.

La prueba de la resistencia al rayado se realiza varias veces en cada muestra.

Tabla 2

d90 (micras)	Resistencia a la tracción (N/mm ²)	Módulo 100% (N/mm ²)	Elongación de ruptura (%)	Resistencia al rayado
Control	12,0	4,4	246	-
13	13,9	4,1	292	-/+
16	13,7	4,3	281	+
17	14,0	4,1	285	+

Estos experimentos muestran que el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de forma continua, incluyendo una etapa de conformación,

un tratamiento de la superficie y una etapa de curado. A partir de la Tabla 2, puede deducirse que la resistencia al rayado se mejora considerablemente para los artículos tratados comparado con el artículo no tratado.

REIVINDICACIONES

1. El procedimiento para preparar un artículo de caucho reticulado que comprende las etapas de:

- 5 a) aplicar una composición que contiene azufre a la superficie de un artículo de caucho reticulado que contiene peróxido preformado para proporcionar un artículo revestido de azufre, y
- b) reticular el caucho calentando el artículo revestido de azufre, opcionalmente en presencia de aire, a una temperatura en el intervalo de 80 a 300°C para obtener el artículo de caucho reticulado.

10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición que contiene azufre es una suspensión acuosa que contiene azufre.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el 90% de las partículas de azufre presentes en la suspensión acuosa que contiene azufre, cuando se mide en dicha suspensión, tienen un diámetro menor que 100 micras.

15 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la concentración de azufre de la composición que contiene azufre está en el intervalo de 5 a 95 % en peso, según el peso total de la composición.

20 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la composición que contiene azufre también contiene uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en arcilla, agentes estabilizadores, emulsificantes y humectantes.

25 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 en el que la suspensión acuosa que contiene azufre se aplica a la superficie del artículo de caucho reticulado que contiene peróxido preformado sumergiendo dicho artículo en la suspensión o aplicando con una brocha o pulverizando la suspensión sobre la superficie de dicho artículo.

30 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la composición que contiene azufre se aplica a la superficie del artículo de caucho reticulado que contiene peróxido preformado en una cantidad de al menos 0,005 mg S/cm².

8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que no se realiza la etapa de secado entre las etapas a) y b).

35 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa a) está precedida por la conformación de un caucho reticulado que contiene peróxido para formar el artículo de caucho reticulado que contiene peróxido preformado, siendo realizado el procedimiento de forma continua.