

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 016 647**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)
C08K 5/08 (2006.01)
C08K 5/205 (2006.01)
C08K 5/32 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)
C08K 5/524 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/40 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2015** **PCT/US2015/063615**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016** **WO16094163**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015** **E 15867346 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025** **EP 3230350**

54 Título: **Composiciones y procedimientos para la reticulación de polímeros en presencia de oxígeno atmosférico**

30 Prioridad:

09.12.2014 US 201462089421 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2025

73 Titular/es:

ARKEMA, INC. (100.00%)
900 First Avenue
King of Prussia, PA 19406, US

72 Inventor/es:

PALYS, LEONARD H.;
DLUZNESKI, PETER R.;
PAVLEK, WILLIAM P.;
DEFrancisci, ALFREDO;
CHANG, FENG-JON;
DESPOTOPOULOU, MARINA;
ABRAMS, MICHAEL B.;
BRENNAN, JOSEPH M. y
TARTARIN, ISABELLE

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 016 647 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

Composiciones y procedimientos para la reticulación de polímeros en presencia de oxígeno atmosférico

Campo de la invención

- 5 La presente invención se relaciona con composiciones y procedimientos para reticular elastómeros con peróxidos orgánicos en presencia de oxígeno atmosférico, y productos fabricados por dichos procedimientos.

Antecedentes de la invención

- 10 Se sabe que los polímeros y copolímeros reticulados con peróxidos orgánicos tienen propiedades superiores, particularmente en comparación con los polímeros reticulados mediante curado con azufre. Estas propiedades incluyen una alta resistencia al envejecimiento por calor, un bajo porcentaje de deformación por compresión, un menor manchado del metal y una fácil producción de productos coloreados con una mayor estabilidad del color. En vista de estas propiedades beneficiosas, la cura con peróxido tiene una gran importancia práctica. Un posible inconveniente del curado con peróxido es que debe excluirse el aire de la superficie de un material durante el curado; si no se excluye el aire, puede producirse una superficie pegajosa, debido a la inhibición del curado por el oxígeno.

- 15 Cuando el oxígeno entra en contacto con un elastómero que está siendo reticulado por un peróxido orgánico, la reacción de reticulación en la superficie del elastómero puede inhibirse, o puede no tener lugar en absoluto. Así, la superficie del elastómero permanece sin curar. Por lo tanto, el curado de artículos de caucho con peróxidos se realiza normalmente en tubos de vapor, baños de sales fundidas, autoclaves de vapor y moldes cerrados evacuados por aire, todos ellos diseñados para aplicar calor al elastómero mientras se excluye el oxígeno atmosférico durante el proceso de reticulación.

- 20 Desgraciadamente, excluir el aire de estos procesos comerciales implica un tiempo y unos gastos considerables. En cambio, la vulcanización de elastómeros con azufre puede realizarse mediante el uso de hornos o tubos de aire caliente de menor coste en los que el oxígeno atmosférico caliente no plantea ningún problema. Aunque los curadores de azufre son generalmente más baratos que los peróxidos orgánicos, los tipos de elastómeros adecuados para el curado con azufre se limitan a elastómeros insaturados, por ejemplo, poli(etileno propileno dieno), poli(butadieno),
25 caucho natural, poli(isopreno) sintético, caucho de poli(estireno-butadieno), caucho de poli(butadieno-acrilonitrilo) y similares.

- En muchos casos, a los fabricantes les gustaría cambiar del curado con azufre al curado con peróxido mediante el uso de los hornos de aire caliente existentes; sin embargo, el curado con sistemas de peróxido convencionales en estas circunstancias no sería viable debido a la inhibición del curado superficial por el oxígeno. Se han sugerido varios
30 procedimientos para prevenir la inhibición del curado superficial por el oxígeno durante la reticulación por radicales libres. Por varias razones, estos procedimientos han tenido poco o ningún éxito.

La patente estadounidense Núm. 6,747,099 está dirigida a composiciones de elastómero que incluyen polimaleimidas bis-, tri- o superiores y/o policitraconimidas bis-, tri- o superiores.

- 35 La patente estadounidense Núm. 4.983.685 está dirigida a composiciones de elastómero que incluyen al menos de 2,5 a 20 phr (partes por cien de caucho) de disulfuro de benzotiazilo.

La patente estadounidense Núm. 6.775.848 está dirigida a artículos de caucho sin poros preparados por moldeo por inmersión.

La patente estadounidense Núm. 4,376,184 está dirigida a composiciones de caucho que incluyen una goma organopolisiloxánica.

- 40 El documento EP 0246745 está dirigido a composiciones de elastómero que incluyen polímeros de bajo peso molecular de 1.000 a 15.000 como aditivo.

La patente estadounidense Núm. 5,219,904 está dirigida a elastómeros que contienen flúor que contienen yodo y bromo.

- 45 La publicación estadounidense Núm. 2013/0131221 está dirigida a composiciones de elastómero que incluyen al menos un éster de celulosa.

El documento JP 2000-103917 se relaciona con composiciones de caucho resistentes a la intemperie que tienen resistencia al agrietamiento y solidez del color que comprenden un copolímero de etileno- α -olefina, un absorbente de UV, un antioxidante fenólico impedido, un antioxidante basado en fósforo, un antioxidante de amina impedida y un agente vulcanizante o reticulante.

- 50 Generalmente, ninguno de los sistemas descritos anteriormente ha proporcionado adecuadamente una superficie libre de pegajosidad y al mismo tiempo propiedades físicas deseables como una compresión superior. Además, los

procedimientos anteriores conocidos que implican el curado con azufre y peróxido se limitan a elastómeros insaturados.

De este modo, es deseable disponer de formulaciones y procedimientos de peróxido orgánico que curen elastómeros y polímeros reticulables disponibles comercialmente, tanto saturados como insaturados, en presencia total o parcial de oxígeno atmosférico.

Sumario de la invención

Las realizaciones de la presente invención se relacionan con formulaciones de peróxido orgánico que pueden curar elastómeros sólidos en presencia total o parcial de oxígeno usando, por ejemplo, un horno o túnel de aire caliente, o autoclave de vapor. Las realizaciones de la invención también se relacionan con composiciones de elastómeros reticulables, procesos para curar los elastómeros y productos fabricados por medio de tales procesos.

Los solicitantes han descubierto varios compuestos que pueden combinarse con peróxidos orgánicos para reducir significativamente la pegajosidad superficial de artículos elastoméricos curados en presencia de oxígeno. Ejemplos no limitantes de estos compuestos, que pueden mezclarse con peróxidos orgánicos para producir formulaciones de peróxido de la presente divulgación, incluyen: compuestos que contienen azufre, compuestos organofosforados, compuestos ELAI (Estabilizadores Livianos de Aminas Impedidas), compuestos de alil uretano alifático y mezclas que comprenden 4-hidroxi-TEMPO (4-OHT), mono-terc-butil-hidroquinona (MTBHQ) y al menos un compuesto que contiene azufre. Sin estar limitado por ninguna teoría, se cree que estos compuestos favorecen o mejoran el curado superficial deseable de los elastómeros cuando se utilizan con al menos un peróxido orgánico en presencia de oxígeno.

De acuerdo con una realización, los solicitantes han descubierto que las formulaciones de peróxido orgánico que tienen al menos un compuesto que contiene azufre pueden reducir significativamente la pegajosidad superficial de un artículo elastomérico que se cura con peróxido en presencia total o parcial de oxígeno, particularmente cuando las formulaciones no incluyen ciertos coagentes monoméricos. Por ejemplo, se descubrió sorprendentemente que las formulaciones de peróxido orgánico que contienen al menos un compuesto que contiene azufre, pero que no contienen ninguna poli-maleimida bis-, tri- o superior (por ejemplo, N,N'-m-fenileno bismaleimida, también denominada HVA-2), o cualquier bis-, o tri- o poli-citraconimida superior, pueden eliminar virtualmente la pegajosidad de la superficie de un artículo elastomérico curado con peróxido en un sistema al aire libre, y también pueden proporcionar una alta densidad de reticulación, una alta resistencia a la tracción y un bajo % de conjuntos de compresión. Esto es contrario a otros sistemas, tales como los descritos en la Patente de EE.UU. Núm. 6.747.099, que incluye específicamente el costoso compuesto de N,N'-m-fenileno bismaleimida (HVA-2) como parte necesaria de la formulación de peróxido para proporcionar una superficie libre de pegajosidad en presencia de aire caliente a la vez que se reducen los valores de % de ajuste por compresión.

Las realizaciones de la presente invención se relacionan con una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto que contiene azufre, en la que la formulación no incluye ninguna bis-, tri- o poli-maleimida superior, o bis-, tri- o poli-citraconimidias superiores. Las cantidades del al menos un peróxido orgánico y del al menos un compuesto que contiene azufre se seleccionan de manera que la formulación sea capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). El al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo formado por poli(disulfuro de t-amilfenol), poli(disulfuro de t-butilfenol), 4,4-ditiodimorfolina, disulfuro de N,N'-caprolactama y una combinación de los mismos, o incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre. El al menos un compuesto que contiene azufre está en una cantidad del 5 al 70 % en peso basado en la formulación total de peróxido orgánico.

Las realizaciones de la presente invención también se relacionan con una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido, y al menos un compuesto que contiene azufre, en la que la composición de elastómero no incluye ninguna poli-maleimida bis-, tri- o superior, o poli-citraconimidias bis-, tri- o superior, y en la que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno. El al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en poli(disulfuro de t-amilfenol), poli(disulfuro de t-butilfenol), 4,4-ditiodimorfolina, disulfuro de N,N'-caprolactama, y una combinación de los mismos, o incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en poli(disulfuro de t-amilfenol), poli(disulfuro de t-butilfenol); 4,4-ditiodimorfolina, o disulfuro de N,N'-caprolactama. El al menos un compuesto que contiene azufre está en una cantidad de 1 a 20 phr.

Las realizaciones de la presente invención también se relacionan con un proceso para curar una composición de elastómero, dicho proceso que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en curar una composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la composición de elastómero es como se ha descrito anteriormente. Las realizaciones de la presente invención también se relacionan con productos fabricados mediante este proceso.

Los solicitantes también han descubierto que las formulaciones de peróxido orgánico que tienen al menos un compuesto organofosfito pueden reducir significativamente la pegajosidad superficial de un artículo elastomérico que se cura con peróxido en presencia total o parcial de oxígeno. Tales formulaciones de peróxido pueden proporcionar

una superficie libre de pegajosidad, o sustancialmente libre de pegajosidad, al curar una composición de elastómero en presencia de aire caliente.

5 Se desvela en la presente memoria descriptiva una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto organofosforado. Las cantidades del al menos un peróxido orgánico y del al menos un compuesto organofosforado se seleccionan de manera que la formulación sea capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor).

10 Se desvela en la presente memoria descriptiva una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido, y al menos un compuesto organofosfórico en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno.

Se desvela en la presente memoria descriptiva un proceso para curar una composición de elastómero, dicho proceso comprende, consiste esencialmente en, o consiste en curar una composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la composición de elastómero es como se ha descrito anteriormente. También se desvelan aquí productos fabricados mediante este proceso.

15 Los solicitantes también han descubierto que las formulaciones de peróxido orgánico que tienen al menos un compuesto ELAI (Estabilizadores Livianos de Aminas Impedidas) pueden reducir significativamente la pegajosidad superficial de un artículo elastomérico que se cura con peróxido en presencia total o parcial de oxígeno. Tales formulaciones de peróxido pueden proporcionar una superficie libre de pegajosidad, o sustancialmente libre de pegajosidad, al curar una composición de elastómero en presencia de aire caliente.

20 Se desvela en la presente memoria descriptiva una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto ELAI. Las cantidades del al menos un peróxido orgánico y del al menos un compuesto ELAI se seleccionan de manera que la formulación sea capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor).

25 Se desvela en la presente memoria descriptiva una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido, y al menos un compuesto ELAI en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno.

30 Se desvela en la presente memoria descriptiva un proceso para curar una composición de elastómero, dicho proceso comprende, consiste esencialmente o consiste en curar una composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la composición de elastómero comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto ELAI. También se desvelan aquí productos fabricados mediante este proceso.

35 Los solicitantes también han descubierto que las formulaciones de peróxido orgánico que tienen un compuesto de alil uretano alifático pueden reducir significativamente la pegajosidad superficial de un artículo elastomérico que se cura con peróxido en presencia total o parcial de oxígeno. Tales formulaciones de peróxido pueden proporcionar una superficie libre de pegajosidad, o sustancialmente libre de pegajosidad, al curar una composición de elastómero en presencia de aire caliente.

40 Se desvela en la presente memoria descriptiva una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto alifático de alilo uretano. Las cantidades del al menos un peróxido orgánico y del al menos un compuesto alifático de alilo uretano se seleccionan de manera que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor).

45 Se desvela en la presente memoria descriptiva una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido, y al menos un compuesto alifático de alilo uretano en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno.

50 Se desvela en la presente memoria descriptiva un proceso para curar una composición de elastómero, dicho proceso comprende, consiste esencialmente o consiste en curar una composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la composición de elastómero comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto de alil uretano alifático. También se desvelan aquí productos fabricados mediante este proceso.

55 Los solicitantes también han descubierto que las formulaciones de peróxido orgánico que tienen una mezcla de al menos un compuesto que contiene nitróxido (por ejemplo, 4-hidroxi-TEMPO (4-OHT)), al menos un compuesto que contiene quinona (preferentemente mono-terc-butil-hidroquinona o MTBHQ), y al menos un compuesto que contiene azufre pueden reducir significativamente la pegajosidad superficial de un artículo elastomérico que se cura con peróxido en presencia total o parcial de oxígeno. Tales formulaciones de peróxido pueden proporcionar una superficie

libre de pegajosidad, o sustancialmente libre de pegajosidad, al curar una composición de elastómero en presencia de aire caliente, y también pueden proporcionar tiempos de chamuscado y tiempos de curado mejorados.

Se desvela en la presente memoria descriptiva una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico, al menos un compuesto que contiene nitróxido (por ejemplo, 4-hidroxi-TEMPO), al menos un compuesto que contiene quinona (por ejemplo, MTBHQ) y al menos un compuesto que contiene azufre. Las cantidades del al menos un peróxido orgánico, el 4-OHT, la al menos una quinona y el al menos un compuesto que contiene azufre se seleccionan de manera que la formulación sea capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor).

Se desvela en la presente memoria descriptiva una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido, 4-OHT, al menos una quinona (por ejemplo, MTBHQ), y al menos un compuesto que contiene azufre, en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno.

Se desvela en la presente memoria descriptiva un proceso para curar una composición de elastómero, dicho proceso comprende, consiste esencialmente en, o consiste en curar una composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la composición de elastómero comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido orgánico, 4-OHT, al menos una quinona (por ejemplo, MTBHQ), y al menos un compuesto que contiene azufre. También se desvelan aquí productos fabricados mediante este proceso.

Descripción detallada

Los solicitantes han descubierto formulaciones de peróxido orgánico que proporcionan mejoras significativas en la pegajosidad de la superficie (a menudo incluyendo superficies sin pegajosidad) cuando se curan elastómeros en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, usando un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). Por lo tanto, las composiciones de peróxido orgánico de la presente invención pueden sustituir a la vulcanización con azufre en procesos de curado en los que el oxígeno (por ejemplo, oxígeno atmosférico) puede estar presente en diversas cantidades.

Cuando se aplican calor y presión a un elastómero curado con azufre, los enlaces de azufre típicamente se rompen y se vuelven a formar, haciendo que el elastómero se deforme. Un ensayo para medir esta deformación se denomina ensayo de compresión en porcentaje (%). Cuanto mayor sea la deformación permanente de la probeta de elastómero reticulado bajo calor y presión, mayor será el valor del % de compresión. Por lo tanto, para muchos elastómeros, en particular para aplicaciones de mangueras, juntas y sellado, son deseables valores de % de deformación por compresión más bajos, lo que equivale a una deformación permanente del elastómero menor o nula.

Los elastómeros que se curan usando composiciones de peróxido orgánico de la presente invención pueden incluir tanto elastómeros sólidos insaturados, como elastómeros sólidos saturados, o combinaciones de los mismos. La patente estadounidense Núm. 6.747.099 desvela el uso de peróxidos orgánicos en presencia de aire. Las realizaciones de la presente invención proporcionan mejoras sobre las formulaciones enseñadas en el documento US 6,747,099, que no proporcionan superficies suficientemente libres de pegajosidad cuando se usan elastómeros con poca o ninguna insaturación (por ejemplo, poli(etileno propileno) (EPM)). Por ejemplo, las realizaciones de la presente invención pueden obtener curados superficiales con mezclas de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) y poli(etileno propileno) (EPM) (por tanto, una insaturación significativamente reducida) sustancialmente idénticos a los obtenidos con elastómeros que tienen una alta insaturación, como el EPDM. Así, las realizaciones de la invención no están limitadas por el nivel de insaturación de los elastómeros.

Un aspecto de la presente invención se relaciona con una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en, al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto que contiene azufre, en la que la formulación no incluye ninguna bis-, tri- o poli-maleimidaz superiores, o bis-, tri- o poli-citraconimidaz superiores.

Otro aspecto de la divulgación se relaciona con una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto organofosforado.

Otro aspecto de la divulgación se relaciona con una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto ELAI (Estabilizadores Livianos de Aminas Impedidas).

Otro aspecto de la divulgación se relaciona con una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto de alil uretano alifático.

Otro aspecto de la divulgación se relaciona con una formulación de peróxido orgánico que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto que contiene nitróxido (por ejemplo, 4-hidroxi-TEMPO (4-OHT)) mezclado con al menos un compuesto que contiene quinona (por ejemplo, mono-terc-butilhidroquinona (MTBHQ)) y al menos un compuesto que contiene azufre.

De acuerdo con realizaciones particulares, las formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención son capaces de proporcionar una composición de elastómero curado completa o sustancialmente libre de pegajosidad. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, una composición de elastómero que está sustancialmente libre de pegajosidad tiene una pegajosidad superficial de entre 7 y 9,9 o 10, preferentemente entre 8 y 9,9 o 10, más preferentemente entre 9 y 9,9 o 10. Una composición de elastómero completamente libre de pegajosidad tiene una pegajosidad superficial de 10 y es la más deseable. En la presente memoria descriptiva se proporciona un procedimiento para medir la pegajosidad de la superficie, que se denomina ensayo del papel tisú facial.

De acuerdo con realizaciones particulares, las formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención son capaces de curar una composición de elastómero que incluye al menos un elastómero saturado (por ejemplo, una mezcla de al menos un elastómero saturado y al menos un elastómero insaturado) en presencia total o parcial de oxígeno, en la que la composición de elastómero curada está completa o sustancialmente libre de pegajosidad.

Peróxidos orgánicos adecuados para su uso en las realizaciones de la presente invención

Con la excepción de hidroperóxidos y peroxidicarbonatos líquidos, todos aquellos peróxidos orgánicos conocidos que experimentan descomposición por calor para generar radicales capaces de iniciar las reacciones de curado (reticulación) deseadas se contemplan como adecuados para su uso en las formulaciones de la presente invención. Entre los ejemplos no limitantes se incluyen los peróxidos de dialquilo, los diperoxietales, los carbonatos de monoperoxi, los peróxidos de cetona cíclica, los peróxidos de diacil, los peróxidos de organosulfonilo, los peroxiésteres y los peroxidicarbonatos sólidos estables a temperatura ambiente. En al menos una realización, el peróxido orgánico se selecciona entre peróxidos de dialquilo, peroxietales, peróxidos de cetona cíclica, monoperoxicarbonatos, peroxiésteres y peróxidos de diacil.

Los nombres de peróxidos y las propiedades físicas para todas estas clases de peróxidos orgánicos pueden encontrarse en "Peróxidos orgánicos" de José Sánchez y Terry N. Myers; Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química, Cuarta Ed., Volumen 18, (1996), cuya divulgación se incorpora al presente documento por referencia.

Los iniciadores de peróxido de dialquilo ilustrativos incluyen:

- peróxido de di-t-butilo;
- peróxido de t-butil cumilo;
- 2,5-di(cumilperoxi)-2,5-dimetil hexano;
- 2,5-di(cumilperoxi)-2,5-dimetilhexino-3;
- 4-metil-4-(t-butilperoxi)-2-pentanol;
- 4-metil-4-(t-amilperoxi)-2-pentanol;
- 4-metil-4-(cumilperoxi)-2-pentanol;
- 4-metil-4-(t-butilperoxi)-2-pentanona;
- 4-metil-4-(t-amilperoxi)-2-pentanona;
- 4-metil-4-(cumilperoxi)-2-pentanona;
- 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano;
- 2,5-dimetil-2,5-di(t-amilperoxi)hexano;
- 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexieno-3;
- 2,5-dimetil-2,5-di(t-amilperoxi)hexieno-3;
- 2,5-dimetil-2-t-butilperoxi-5-hidroperoxihexano;
- 2,5-dimetil-2-cumilperoxi-5-hidroperoxi-hexano;
- 2,5-dimetil-2-t-amilperoxi-5-hidroperoxihexano;
- m/p-alfa, alfa-di[(t-butilperoxi)isopropil]benceno;
- 1,3,5 -tris(t-butilperoxiisopropil)benceno;
- 1,3,5 -tris(t-amilperoxiisopropil)benceno;
- 1,3,5-tris(cumilperoxiisopropil)benceno;

di[1,3-dimetil-3-(t-butilperoxi)butil]carbonato;

di[1,3-dimetil-3-(t-amilperoxi)butil]carbonato;

di[1,3-dimetil-3-(cumilperoxi)butil]carbonato;

peróxido de di-t-amilo;

5 peróxido de dicumilo;

peróxido de t-butilperoxi-meta-isopropenil-cumilo;

peróxido de t-amil cumilo;

t-butil-isopropenilcumilperóxido;

2,4,6-tri(butilperoxi)-s-triazina;

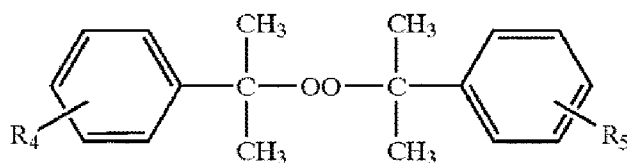
10 1,3,5-tri[1-(t-butilperoxi)-1-metiletil]benceno

1,3,5-tri-[(t-butilperoxi)-isopropil]benceno;

1,3-dimetil-3-(t-butilperoxi)butanol;

1,3-dimetil-3-(t-amilperoxi)butanol; y sus mezclas.

15 Otros dialquilperóxidos que pueden usarse solos o en combinación con los otros iniciadores de radicales libres contemplados por la presente divulgación son los seleccionados del grupo representado por la fórmula:



en el que R₄ y R₅ pueden estar independientemente en las posiciones meta o para y son iguales o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno o alquilos de cadena recta o ramificada de 1 a 6 átomos de carbono. El peróxido de dicumilo y el peróxido de isopropilcumilo cumilo son ilustrativos.

20 Otros peróxidos de dialquilo incluyen:

Metacrilato de 3-cumilperoxi-1,3-dimetilbutilo;

Metacrilato de 3-t-butilperoxi-1,3-dimetilbutilo;

Metacrilato de 3-t-amilperoxi-1,3-dimetilbutilo;

tri(1,3-dimetil-3-t-butilperoxi-butiloxi)vinil silano;

25 1,3-dimetil-3-(t-butilperoxi)butil N-[1-{3-(1-metiletil)-fenil}-1-metiletil]carbamato;

1,3-dimetil-3-(t-amilperoxi)butil N-[1-{3(1-metiletil)-fenil}-1-metiletil]carbamato;

1,3-dimetil-3-(cumilperoxi)butil N-[1-{3-(1-metiletil)-fenil}-1-metiletil]carbamato.

En el grupo de iniciadores diperoxicetales, los iniciadores preferentes incluyen:

1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano;

30 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano;

4,4-di(t-amilperoxi)valerato de n-butilo;

3,3-di(t-butilperoxi)butirato de etilo;

2,2-di(t-amilperoxi)propano;

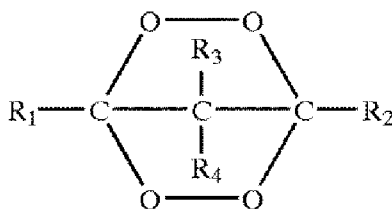
3,6,6,9,9-pentametil-3-etoxicarbonilmetil-1,2,4,5-tetraoxaciclonano;

35 n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato;

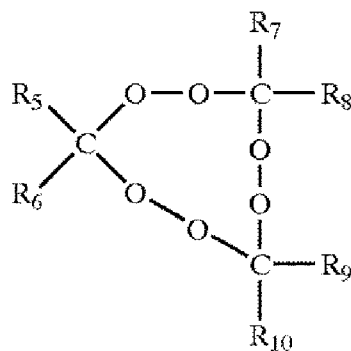
etil-3,3-di(t-amilperoxi)butirato; y sus mezclas.

Los peroxidicarbonatos sólidos ilustrativos estables a temperatura ambiente incluyen, pero no se limitan a: di(2-fenoxietil)peroxidicarbonato; di(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato; peroxidicarbonato de dimiristilo; peroxidicarbonato de dibencilo; y di(isobomil)peroxidicarbonato. Otros peróxidos que pueden utilizarse de acuerdo con al menos una realización de la presente divulgación incluyen peróxido de benzoilo, OO-t-butil-O-hidrógeno-monoperoxi-succinato y OO-t-amil-O-hidrógeno-monoperoxi-succinato.

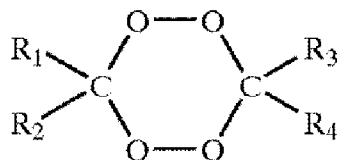
Los peróxidos de cetona cíclicos ilustrativos son compuestos que tienen las fórmulas generales (I), (II) y/o (III).



(I)



(II)



(III)

en los que R_1 a R_{10} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, C1 a C20 alquilo, C3 a C20 cicloalquilo, C6 a C20 arilo, C7 a C20 aralquilo y C7 a C20 alcarilo, cuyos grupos pueden incluir propiedades alquílicas lineales o ramificadas y cada uno de R_1 a R_{10} puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados entre hidroxilo, C1 a C20 alcoxi, C1 a C20 alquilo lineal o ramificado, C6 a C20 ariloxi, halógeno, éster, carboxi, nitrato y amido, tal como, por ejemplo, al menos el 20% del contenido total de oxígeno activo de la mezcla de peróxido utilizada para una reacción de reticulación será de compuestos que tengan las fórmulas (I), (II) y/o (III).

Algunos ejemplos de peróxidos cetónicos cíclicos adecuados incluyen: 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxinonano (o trímero cíclico de peróxido de metil etil cetona), dímero cíclico de peróxido de metil etil cetona y 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclonano.

Ejemplos ilustrativos de ésteres de peroxi incluyen:

2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano;

t-butilperbenzoato;

t-butilperoxi acetato;

hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo;

Perbenzoato de t-amilo;

Acetato de t-amil peroxi;

t-butil peroxi isobutirato;

3-hidroxi-1,1-dimetil t-butil peroxi-2-etil hexanoato;

OO-t-amil-O-hidrógeno-monoperoxi succinato;

5 OO-t-butil-O-hidrogeno-monoperoxi succinato;

di-t-butil diperoxifalato;

t-butilperoxi (3,3,5-trimetilhexanoato);

1,4-bis(t-butilperoxicarbo)ciclohexano;

t-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato;

10 t-butil-peroxi-(cis-3-carboxi)propionato;

alil 3-metil-3-t-butilperoxi butirato.

Los carbonatos monoperóxidos ilustrativos incluyen:

OO-t-butil-O-isopropilmonoperoxi carbonato;

OO-t-butil-O-(2-etil hexil)monoperoxi carbonato;

15 1,1,1-tris[2-(t-butilperoxi-carboniloxi)etoximetil]propano;

1,1,1 -tris[2-(t-amilperoxi-carboniloxi)etoximetil]propano;

1,1,1 -tris[2-(cumilperoxi-caboniloxi)etoximetil]propano;

OO-t-amil-O-isopropilmonoperoxi carbonato.

Los peróxidos de diacil ilustrativos incluyen:

20 di(4-metilbenzoil)peróxido;

di(3-metilbenzoil)peróxido;

di(2-metilbenzoil)peróxido;

peróxido de didecanoilo; peróxido de dilauroilo;

2,4-dibromo-peróxido de benzoilo;

25 peróxido de ácido succínico.

peróxido de dibenzoilo;

di(2,4-dicloro-benzoil)peróxido.

Los peróxidos de imido del tipo descrito en PCT Application publication WO9703961 A1 6 Feb. 1997 también se contemplan como adecuados para su uso y se incorporan por referencia en la presente memoria descriptiva.

30 Los peróxidos preferentes incluyen uno o más de: 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; t-butil cumilperóxido; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3; t-butilperoxi-isopropenilcumilperóxido; 3,3,5,7,7-pentametil,-1,2,4-trioxipano; 3,6,9, trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxinonano; m/p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; m-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; peróxido de di-t-butilo; peróxido de di-t-amilo; peróxido de dicumilo; 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano; n-butil 4,4-di(t-butilperoxi)valerato; etil 3,3-di(t-butilperoxi)butirato; OO-t-butil-O-(2-etil hexil)monoperoxi carbonato; OO-t-butil-O-isopropilmonoperoxi carbonato; poliéter poli-t-butilperoxi carbonato; t-butilperoxibenzoato; t-butilperoxiacetato; ácido t-butilperoximaleico; di(4-metilbenzoil)peróxido; peróxido de dibenzoilo; di(2,4-diclorobenzoilo)peróxido; peróxido de dilauroilo; hidroperóxido de cumeno; y di(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

40 Peróxidos más preferentes incluyen uno o más de: 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetil hexano; t-butil cumil peróxido; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3; t-butilperoxi-isopropenilcumilperóxido; 3,3,5,7,7-pentametil,-1,2,4-trioxipano; 3,6,9, trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxinonano; m/p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; m-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; peróxido de di-t-butilo; peróxido de dicumilo; 1,1-

di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano; n-butyl 4,4-di(t-butilperoxi)valerato; etil 3,3-di(t-butilperoxi)butirato; OO-t-butyl-O-(2-etil hexil)monoperoxi carbonato; OO-t-butyl-O-isopropilmonoperoxi carbonato; poliéter poli-t-butilperoxi carbonato; t-butilperoxibenzoato; peróxido de dibenzoilo; di(2,4-diclorobenzoilo)peróxido; hidroperóxido de cumeno; y di(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

- 5 Peróxidos aún más preferentes incluyen uno o más de: 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; t-butyl cumilperóxido; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3; t-butilperoxi-isopropenilcumilperóxido; 3,3,5,7,7-pentametil,-1,2,4-trioxipano; m/p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; m-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; peróxido de di-t-butilo; peróxido de dicumilo; 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano; n-butyl 4,4-di(t-butilperoxi)valerato; etil 3,3-di(t-butilperoxi)butirato; OO-t-butyl-O-(2-etil hexil)monoperoxi carbonato; OO-t-butyl-O-isopropilmonoperoxi carbonato; t-butilperoxibenzoato; peróxido de dibenzoilo; y di(2,4-diclorobenzoilo)peróxido.

- 15 Los peróxidos más preferentes incluyen uno o más de: 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; t-butyl cumilperóxido; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3; t-butilperoxi-isopropenilcumilperóxido; m/p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; m-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno; peróxido de dicumilo; 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano; n-butyl 4,4-di(t-butilperoxi)valerato; 3,3-di(t-butilperoxi)butirato de etilo; OO-t-butyl-O-(2-etil hexil)monoperoxi carbonato; OO-t-butyl-O-isopropilmonoperoxi carbonato; y t-butilperoxibenzoato.

- 20 De acuerdo con realizaciones particulares, las formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención pueden incluir además al menos un coagente y/o al menos un relleno. Entre los ejemplos no limitantes de coagentes se incluyen el metacrilato de alilo, el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo, el trimetracrilato de tritiloilpropano (SR-350), el triacrilato de tritiloilpropano (SR-351), el diacrilato de zinc y el dimetacrilato de zinc.

- 25 Ejemplos no limitantes de cargas inertes opcionales para su uso en las formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención incluyen arcilla lavada con agua, por ejemplo, arcilla de Burgess, sílice precipitada, carbonato de calcio precipitado, silicato de calcio sintético, y combinaciones de los mismos. Un experto en la materia puede utilizar varias combinaciones de estos rellenos para conseguir una formulación final de peróxido que fluya libremente y no se apelmace.

De acuerdo con realizaciones particulares, las formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención pueden incluir un relleno de sílice.

Composiciones de peróxido orgánico con compuestos azufrados

- 30 De acuerdo con una realización de la presente invención, una formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto que contiene azufre. La formulación no incluye polimaleimidas bis-, tri- o superiores (por ejemplo, N,N'-m-fenileno bismaleimida, también denominada HVA-2), ni policitraconimidas bis-, tri- o superiores. El (los) peróxido(s) orgánico(s) y el (los) compuesto(s) que contiene(n) azufre, y sus cantidades respectivas, se seleccionan preferentemente de manera que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). Las formulaciones que comprenden peróxido(s) orgánico(s) y compuesto(s) que contienen azufre se describen en los Ejemplos 1-4 y 8-12. Los ejemplos 9-12 incluyen formulaciones Vultac-5 de la invención.

- 40 El al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en poli(t-amilfenol disulfuro), poli(t-butilfenol disulfuro), 4,4-ditiodimorfolina, N,N'-caprolactama disulfuro, y una combinación de los mismos, o incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre.

El al menos un compuesto que contiene azufre está en una cantidad de 5 a 70 % en peso basado en la formulación de peróxido orgánico total.

- 45 Los compuestos que contienen azufre enumerados en el "R. T. Vanderbilt Rubber Handbook", 13ª Ed.. (1990) se desvelan en la presente memoria descriptiva.

Se desvelan en la presente memoria descriptiva compuestos orgánicos de sulfuro, que pueden ser monosulfuros, disulfuros, trisulfuros o polisulfuros superiores.

- 50 Se desvelan en la presente memoria descriptiva compuestos que contienen azufre que contienen la estructura general de tipo disulfuro o trisulfuro: $(R^1-SS-R^2)_x$ o $(R^1-SSS-R^2)_x$, en el que R^1 o R^2 pueden ser de la misma estructura o diferentes, y pueden ser saturados o insaturados; y $x = 1$ y/o $x \geq 2$ para incluir estructuras poliméricas, por ejemplo, los disulfuros Vultac®. R^1 y R^2 pueden ser, por ejemplo, grupos aromáticos tales como grupos fenilo, que pueden estar sustituidos, por ejemplo con grupos hidroxilo y/o alquilo; grupos cíclicos no aromáticos, tales como grupos morfolina o grupos caprolactama, con presencia de enlaces azufre-nitrógeno; y/o grupos benzotiazilo.

- 55 Los polisulfuros de alquilfenol diméricos y poliméricos (también denominados polisulfuros de poli(alquilfenol)) son un tipo de compuesto que contiene azufre que se desvela en la presente memoria descriptiva. El alquilfenol puede ser

tert-butil fenol o tert-amil fenol, por ejemplo. Tales sustancias y procedimientos para su síntesis se describen en U.S. Pat. Núms. 2.422.156; 3.812.192; 3.968.062; 3.992.362; 6.303.746; 7.294.684; y 8.063.155.

Los disulfuros y trisulfuros pueden ser compuestos biobasados (por ejemplo, aceites de ajo y cebolla) o no biobasados.

Los compuestos ilustrativos que contienen azufre incluyen pero no se limitan a:

5 Vultac® 5 = poli(disulfuro de t-amilfenol);

Vultac® 7 = poli(disulfuro de t-butilfenol);

Vanax® A = DTDM = 4,4-ditiodimorfolina;

Altax® = MBTS = disulfuro de benzotiazilo también llamado disulfuro de mercaptobenzotiazol; y

10 CLD-80 = N,N'-Disulfuro de caprolactama.

En un aspecto de la divulgación, el al menos un compuesto que contiene azufre comprende, consiste esencialmente o consiste en disulfuro de benzotiazilo. En realizaciones de la invención, el al menos un compuesto que contiene azufre comprende, consiste esencialmente o consiste en disulfuro de benzotiazilo y uno o más de un polisulfuro de poli(alquilfenol), disulfuro de N,N'-caprolactama o 4,4'-ditiomorfolina.

15 La formulación de peróxido orgánico puede, en ciertas realizaciones de la invención, contener azufre elemental además del compuesto o compuestos que contienen azufre.

De acuerdo con una de las realizaciones particulares, la formulación de peróxido orgánico de la presente invención comprende, consiste esencialmente en, o consiste en :

20 al menos un peróxido orgánico (por ejemplo, en una cantidad del 20 % en peso al 99 % en peso, o del 30 % en peso al 90 % en peso, o del 40 % en peso al 75 % en peso, o del 40 % en peso al 70 % en peso, o del 40 % en peso al 65 % en peso, o del 45 % en peso al 80 % en peso, o del 45 % en peso al 75 % en peso, o de 45 % en peso a 70 % en peso, o de 45 % en peso a 65 % en peso, o de 50 % en peso a 98 % en peso, o de 50 % en peso a 75 % en peso, o de 50 % en peso a 70 % en peso, o de 50 % en peso a 65 % en peso, o de 50 % en peso a 60 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico);

25 al menos un compuesto que contenga azufre (por ejemplo, en una cantidad del 5 % en peso al 50 % en peso, o del 10 % en peso al 50 % en peso, o del 15 % en peso al 45 % en peso. o de 20 % en peso a 70 % en peso, o de 20 % en peso a 65 % en peso, o de 20 % en peso a 60 % en peso, o de 25 % en peso a 70 % en peso, o de 25 % en peso a 65 % en peso, o de 25 % en peso a 60 % en peso, o de 30 % en peso a 70 % en peso, o de 30 % en peso a 65 % en peso, o de 30 % en peso a 60 % en peso, o de 35 % en peso a 70 % en peso, o de 35 % en peso a 65 % en peso, o de 35 % en peso a 60 % en peso, o de 40 % en peso a 70 % en peso, o de 40 % en peso a 65 % en peso, o de 40 % en peso a 60 % en peso, o de 40 % en peso a 55 % en peso, o de 40 % en peso a 50 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico); y

30 al menos una carga inerte opcional (por ejemplo, en una cantidad de 0,01 % en peso a 60,0 % en peso; de 0,01 % en peso a 40 % en peso, o de 0,01 % en peso a 20 % en peso, o de 0,01 % en peso a 20 % en peso, o de 0,01 % en peso a 10 % en peso, o de 0,01 % en peso a 5 % en peso, o de 0,01 % en peso a 2 % en peso, o de 0,01 % en peso a 0,1 % en peso).01 wt% a 10 wt%, o de 0,01 wt% a 5 wt%, o de 0,01 wt% a 2 wt%, o de 0,01 wt% a 0,1 wt%, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico),

en la que la formulación no incluye polimaleimidas bis-, tri- o superiores, ni policitraconimidas bis-, tri- o superiores, y

40 en la que el al menos un peróxido y el al menos un compuesto que contiene azufre, y sus respectivas cantidades, se seleccionan de tal manera que la formulación es capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno, y en la que la composición de elastómero curada está sustancial o completamente libre de pegajosidad.

Las composiciones de la presente invención que incluyen al menos un peróxido orgánico combinado con al menos un compuesto que contiene azufre no incluyen ninguna bis-, tri- o poli-maleimida superior, o bis-, tri- o poli-citraconimida superior, tal como HVA-2 (N, N'-m-fenileno dimaleimida).

45 De acuerdo con realizaciones particulares, el al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en poli(t-amilfenol disulfuro); poli(t-butilfenol disulfuro); 4,4-ditiodimorfolina; N,N'-caprolactama disulfuro; y una combinación de los mismos. De acuerdo con otras realizaciones, el al menos un compuesto que contiene azufre incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre (por ejemplo, poli(disulfuro de t-amilfenol); poli(disulfuro de t-butilfenol); 4,4-ditiodimorfolina; o disulfuro de N,N'-caprolactama).

La invención también se relaciona con un procedimiento para fabricar una formulación de peróxido orgánico que comprende:

al menos un peróxido orgánico; y

al menos un compuesto que contenga azufre,

5 en la que la formulación no incluye ninguna bis-, tri- o polimaleimida superior, ni bis-, tri- o policitraconimida superior, en el que el al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo formado por poli(disulfuro de t-amilfenol), poli(disulfuro de t-butilfenol), 4,4-ditiodimorfolina, disulfuro de N,N'-caprolactama y una combinación de los mismos, o en el que el al menos un compuesto que contiene azufre incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre,

10 en el que el al menos un compuesto que contiene azufre está en una cantidad de 5 a 70 % en peso basado en la formulación total de peróxido orgánico, y

en la que las cantidades del al menos un peróxido orgánico y del al menos un compuesto que contiene azufre se seleccionan de forma que la formulación sea capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno,

15 dicho procedimiento comprende mezclar el al menos un peróxido orgánico y el al menos un compuesto que contiene azufre.

Una realización adicional de la presente invención proporciona una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en:

al menos un elastómero (saturado, insaturado o ambos); y

20 al menos un peróxido orgánico,

y al menos un compuesto que contenga azufre,

en la que la composición elastomérica no incluye ninguna poli-maleimida bis-, tri- o superior, ni poli-citraconimidas bis-, tri- o superior, y

25 en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). Preferentemente, la composición de elastómero curada está total o sustancialmente libre de pegajosidad.

El al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en poli(t-amilfenol disulfuro), poli(t-butilfenol disulfuro), 4,4-ditiodimorfolina, N,N'-caprolactama disulfuro, y una combinación de los mismos, o incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre seleccionado del grupo consistente en poli(disulfuro de t-amilfenol), poli(disulfuro de t-butilfenol); 4,4-ditiodimorfolina, o disulfuro de N,N'-caprolactama.

30 El al menos un compuesto que contiene azufre está en una cantidad de 1 a 20 phr.

De acuerdo con realizaciones particulares, la composición de elastómero comprende, consiste esencialmente o

consiste en al menos un elastómero (saturado, insaturado o ambos); y

35 al menos un peróxido orgánico (en base pura) en una cantidad de 0,1 phr a 20 phr, o de 1 phr a 10 phr, o de 2,0 phr a 7,0 phr (partes por cien de caucho), o de 2,5 phr a 6,5 phr, o de 3,0 phr a 6,0 phr, o de 3,5 phr a 5,5 phr, o de 4,0 phr a 5,0 phr,

al menos un compuesto que contenga azufre en una cantidad de 0,1 phr a 20 phr, o de 1 phr a 10 phr, o de 2,5 phr a 6,5 phr, o de 2,5 phr a 6,0 phr, o de 2,5 phr a 5,5 phr, o de 3,0 phr a 6,5 phr, o de 3,0 phr a 6,0 phr, o de 3,0 phr a 5,5 phr, o de 3,5 phr a 6,5 phr, o de 3,5 phr a 6,0 phr, o de 3,5 phr a 5,5 phr; y

40 opcionalmente, al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por aceites de proceso (por ejemplo, aceites de proceso alifáticos), auxiliares de proceso, pigmentos, colorantes, adhesivos, ceras, auxiliares de refuerzo, agentes estabilizadores de UV, agentes espumantes, protectores contra el quemado, activadores, antiozonantes y coagentes

(por ejemplo, los comercializados por Sartomer, excepto las polimaleimidas bis-, tri- o superiores, o las policitraconimidas bis-, tri- o superiores, como HVA-2). Además de los aceites de proceso alifáticos, pueden considerarse otros aceites tales como los parafínicos, aromáticos o derivados más polares o de tipo éster (por ejemplo, cuando se utiliza HNBR o CPE) dependiendo del tipo de elastómero elegido. Para EPDM, EPM, copolímeros de PE y mezclas, el aceite preferido es alifático.

45

Ejemplos no limitantes de coagentes que pueden usarse de acuerdo con cualquier realización de la presente invención incluyen metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimetilpropano trimetacrilato (SR-350), triacrilato de trimetilpropano (SR-351), diacrilato de zinc y dimetacrilato de zinc.

De acuerdo con realizaciones particulares, el compuesto o compuestos que contienen azufre en la formulación de peróxido orgánico incluyen disulfuro de benzotiazilo (MBTS). Por ejemplo, el disulfuro de benzotiazilo puede estar presente en la formulación en una cantidad inferior a 2,0 phr, o inferior a 1,75 phr, o inferior a 1,5 phr, o inferior a 1,25 phr, o inferior a 1,0 phr, o inferior a 0,75 phr, o inferior a 0,5 phr, o en una cantidad comprendida entre 0,01 phr y 2,0 phr, o entre 0,01 phr y 1,75 phr, o entre 0,01 phr y 1,5 phr, o entre 0,01 phr y 1,0 phr, o entre 0,01 phr y 0,75 phr, o de 0,1 phr a 0,5 phr, o de 0,2 phr a 2,0 phr, o de 0,2 phr a 1,75 phr, o de 0,2 phr a 1,5 phr, o de 0,2 phr a 1,0 phr, o de 0,2 phr a 0,75 phr, o de 0,2 phr a 0,5 phr.

De acuerdo con realizaciones particulares, el compuesto o compuestos que contienen azufre en la formulación de peróxido orgánico incluyen disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en poli(disulfuro de t-amilfenol); poli(disulfuro de t-butilfenol); 4,4-ditiodimorfolina; disulfuro de N,N'-caprolactama; y una combinación de los mismos, en los que el al menos un compuesto adicional que contiene azufre está presente en la formulación en una cantidad comprendida entre 0,1 phr a 20 phr, o de 1 phr a 10 phr, o de 1,0 phr a 7,0 phr, o de 1,5 phr a 6,5 phr, o de 1,5 phr a 5,5 phr, o de 1,5 phr a 5,0 phr, o de 2,0 phr a 6,0 phr, o de 2,0 phr a 5,5 phr, o de 2,0 phr a 5,0 phr, o de 2,0 phr a 4,5 phr, o de 2,5 phr a 5,0 phr, o de 2,5 phr a 4,5 phr, o de 3,0 phr a 6,0 phr, o de 3,0 phr a 5,5 phr, o de 3,0 phr a 5,0 phr.

De acuerdo con realizaciones particulares, una composición de elastómero de la presente invención que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos), al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto que contiene azufre, en el que la composición de elastómero no incluye ninguna bis-, tri- o poli-maleimidas superiores, o bis-, tri- o poli-citraconimidas superiores, que ha sido curada en presencia total o parcial de oxígeno, tiene menos pegajosidad superficial en comparación con una composición de elastómero que ha sido curada de acuerdo con un proceso idéntico y que tiene una composición idéntica excepto que incluye una o más bis-, tri- o poli-maleimidas superiores (por ejemplo, HVA-2), o poli-citraconimidas bis-, tri- o superiores. La pegajosidad de la superficie puede juzgarse, por ejemplo, por medio de la prueba del papel tisú facial descrita en la presente memoria descriptiva.

Composiciones de peróxido orgánico con compuestos organofosforados

De acuerdo con un aspecto de la divulgación, una formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto organofosforado. El (los) peróxido(s) orgánico(s) y el (los) compuesto(s) organofosforado(s), y sus respectivas cantidades, se seleccionan preferentemente de tal manera que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). En el Ejemplo 5 se describen ejemplos de formulaciones que comprenden peróxido(s) orgánico(s) y compuesto(s) organofosforado(s).

Ejemplos no limitantes de compuestos organofosforados que pueden utilizarse en las formulaciones aquí divulgadas incluyen Irgafos® 168 (tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito), TPP (trifenil fosfito), fenil didecil fosfito, di-fenil isodecil fosfito, TNPP (tris-nonilfenil fosfito), y 4,4'-isopropilideno difenol alquil (C12-C15) fosfito.

En un aspecto de la divulgación, el al menos un compuesto organofosforado comprende, consiste esencialmente en, o consiste en Irgafos® 168 (tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito), TPP (trifenil fosfito), o una combinación de los mismos.

La proporción del al menos un organofosfito con respecto al al menos un peróxido orgánico no está particularmente limitada, pero puede estar comprendida entre aproximadamente 1 : aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 : aproximadamente 10. Por ejemplo, aproximadamente 1 : aproximadamente 0,7, aproximadamente 1 : aproximadamente 1, aproximadamente 1 : aproximadamente 1,5, aproximadamente 1 : aproximadamente 3, aproximadamente 1 : aproximadamente 3,6, o aproximadamente 1 : aproximadamente 7.

De acuerdo con un aspecto de la divulgación, la formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente en, o consiste en:

al menos un peróxido orgánico (por ejemplo, en una cantidad del 20 % en peso al 99 % en peso, o del 30 % en peso al 95 % en peso, o del 40 % en peso al 95 % en peso, o del 30 % en peso al 90 % en peso, o del 40 % en peso al 90 % en peso, o del 45 % en peso al 90 % en peso, o del 45 % en peso al 85 % en peso, o de 45 % en peso a 80 % en peso, o de 45 % en peso a 75 % en peso, o de 50 % en peso a 95 % en peso, o de 50 % en peso a 90 % en peso, o de 50 % en peso a 80 % en peso, o de 50 % en peso a 75 % en peso, o de 60 % en peso a 90 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico);

al menos un compuesto organofosforado (por ejemplo, en una cantidad de 5 % en peso a 70 % en peso, o de 5 % en peso a 60 % en peso, o de 10 % en peso a 60 % en peso, o de 15 % en peso a 60 % en peso, o de 20 % en peso a 60 % en peso, o de 5 % en peso a 50 % en peso, o de 10 % en peso a 50 % en peso, o de 10 % en peso a 70 % en peso, o de 10 % en peso a 40 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico); y

al menos un relleno inerte opcional (por ejemplo, en una cantidad de 0,01% en peso a 40% en peso, o de 0,01% en peso a 20% en peso, o de 0,01% en peso a 20% en peso, o de 0,01% en peso a 10% en peso, o de 0,01% en peso a 5% en peso, o de 0,01% en peso a 2% en peso, o de 0,01% en peso a 0,1% en peso, en base a la formulación total de peróxido orgánico),

- 5 en la que el al menos un peróxido y el al menos un compuesto organofosfito, y sus respectivas cantidades, se seleccionan de tal manera que la formulación es capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno, y en la que la composición de elastómero curada está sustancial o completamente libre de pegajosidad.

10 También se desvela en la presente memoria descriptiva un procedimiento para fabricar una formulación de peróxido orgánico que comprende:

al menos un peróxido orgánico; y

al menos un compuesto organofosforado,

- 15 en la que las cantidades del al menos un peróxido orgánico y del al menos un compuesto organofosforado se seleccionan de manera que la formulación sea capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno,

dicho procedimiento comprende mezclar el al menos un peróxido orgánico y el al menos un compuesto organofosforado.

Un aspecto adicional de la divulgación proporciona una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en:

- 20 al menos un elastómero (saturado, insaturado o ambos); y

al menos un peróxido orgánico,

y al menos un compuesto organofosforado,

- 25 en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). Preferentemente, la composición de elastómero curada está total o sustancialmente libre de pegajosidad.

De acuerdo con aspectos particulares de la divulgación, la composición de elastómero comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos); y

- 30 al menos un peróxido orgánico en una cantidad de 0,1 phr a 20,0 phr, o de 0,1 phr a 15,0 phr, o de 0,1 phr a 10,0 phr, o de 1,0 phr a 20 phr, o de 1,0 phr a 15 phr, o de 1,0 phr a 10,0 phr (partes por cien de caucho), o de 2,0 phr a 20,0 phr, o de 2,0 phr a 15,0 phr, o de 2,0 phr a 10,0 phr, o de 3,0 phr a 20,0 phr, o de 3,0 phr a 15,0 phr, o de 3,0 phr a 10,0 phr, o de 4,0 phr a 10,0 phr, o de 5,0 phr a 10,0 phr; y

- 35 al menos un compuesto organofosforado (por ejemplo, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, trifenil fosfito, o una combinación de los mismos) en una cantidad de 0,1 a 20 phr, o de 0,1 a 15 phr, o de 0,1 a 10 phr, o de 0,1 a 8 phr, de 1 a 20 phr, o de 1 a 15 phr, o de 1 a 10 phr, o de 1 a 8 phr, o de 1 a 5 phr, o de 2,0 a 10,0 phr, o de 2,0 a 8,0 phr, o de 2,0 a 6,0 phr, o de 3,0 phr a 7,0 phr, o de 3,0 phr a 8,5 phr, o de 3,0 phr a 8,0 phr, o de 3,0 phr a 6,5 phr, o de 3,0 phr a 5,0 phr; y

- 40 opcionalmente, al menos un aditivo seleccionado del grupo formado por aceites de proceso (por ejemplo, aceites de proceso alifáticos), coadyuvantes de proceso, pigmentos, colorantes, adhesivos, ceras, coadyuvantes de refuerzo, agentes estabilizadores de UV, agentes espumantes, protectores contra el quemado, activadores, antiozonantes y coagentes (por ejemplo, los comercializados por Sartomer).

- 45 De acuerdo con aspectos particulares de la divulgación, una composición de elastómero que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos), al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto organofosfito, que se ha curado en presencia total o parcial de oxígeno, tiene menos pegajosidad superficial en comparación con una composición de elastómero que se ha curado de acuerdo con un proceso idéntico y que tiene una composición idéntica excepto que no incluye ningún compuesto organofosfito.

Composiciones de peróxido orgánico con compuestos ELAI

- 50 De acuerdo con un aspecto de la divulgación, una formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto ELAI (Estabilizadores Livianos de Aminas Impedidas). Tal como se utilizan en la presente memoria descriptiva, los compuestos ELAI incluyen la 2,2,6,6-tetrametil piperidina y sus derivados, en los que el compuesto ELAI puede ser un compuesto único o puede ser de naturaleza polimérica. El (los) peróxido(s) orgánico(s) y el (los) compuesto(s) ELAI, y sus respectivas

cantidades, se seleccionan preferentemente de forma que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). En el Ejemplo 6 se describen ejemplos de formulaciones que comprenden peróxido(s) orgánico(s) y compuesto(s) ELAI.

- 5 Ejemplos no limitantes de compuestos ELAI que pueden utilizarse en las formulaciones aquí divulgadas incluyen Chimmasorb® 944 (poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], un ELAI fabricado por BASF); y Tinuvin® 770 ([bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato], un ELAI fabricado por BASF).

- 10 En un aspecto de la divulgación, el al menos un compuesto ELAI comprende, consiste esencialmente en, o consiste en poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) o una combinación de los mismos.

- 15 La proporción del al menos un compuesto ELAI con respecto al al menos un peróxido orgánico no está particularmente limitada, pero puede estar comprendida entre aproximadamente 1 : aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 : aproximadamente 10; por ejemplo, aproximadamente 1 : aproximadamente 0,7, aproximadamente 1 : aproximadamente 1, aproximadamente 1 : aproximadamente 1,5, aproximadamente 1 : aproximadamente 3, aproximadamente 1 : aproximadamente 3,6, o aproximadamente 1 : aproximadamente 7.

De acuerdo con un aspecto particular de la divulgación, la formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente o consiste en:

- 20 al menos un peróxido orgánico (por ejemplo, en una cantidad del 20 % en peso al 99 % en peso, o del 30 % en peso al 95 % en peso, o del 40 % en peso al 95 % en peso, o del 30 % en peso al 90 % en peso, o del 40 % en peso al 90 % en peso, o del 45 % en peso al 90 % en peso, o del 45 % en peso al 85 % en peso, o de 45 % en peso a 80 % en peso, o de 45 % en peso a 75 % en peso, o de 50 % en peso a 95 % en peso, o de 50 % en peso a 90 % en peso, o de 50 % en peso a 80 % en peso, o de 50 % en peso a 75 % en peso, o de 60 % en peso a 90 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico);

al menos un compuesto ELAI (por ejemplo, en una cantidad del 5 % en peso al 70 % en peso, o del 5 % en peso al 60 % en peso, o del 10 % en peso al 60 % en peso, o del 15 % en peso al 60 % en peso, o de 20 % en peso a 60 % en peso, o de 5 % en peso a 50 % en peso, o de 10 % en peso a 50 % en peso, o de 10 % en peso a 70 % en peso, o de 10 % en peso a 40 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico); y

- 30 al menos un relleno inerte opcional (por ejemplo, en una cantidad de 0,01% en peso a 40% en peso, o de 0,01% en peso a 20% en peso, o de 0,01% en peso a 20% en peso, o de 0,01% en peso a 10% en peso, o de 0,01% en peso a 5% en peso, o de 0,01% en peso a 2% en peso, o de 0,01% en peso a 0,1% en peso, en base a la formulación total de peróxido orgánico),

- 35 en la que el al menos un peróxido y el al menos un compuesto ELAI, y sus respectivas cantidades, se seleccionan de tal manera que la formulación es capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno, y en la que la composición de elastómero curada está sustancial o completamente libre de pegajosidad.

Un aspecto adicional de la divulgación proporciona una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en:

al menos un elastómero (saturado, insaturado o ambos); y

- 40 al menos un peróxido orgánico,
y al menos un compuesto ELAI,

en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). Preferentemente, la composición de elastómero curada está total o sustancialmente libre de pegajosidad.

- 45 De acuerdo con aspectos particulares de la divulgación, la composición de elastómero comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos); y

- 50 al menos un peróxido orgánico en una cantidad de 0,1 phr a 20,0 phr, o de 0,1 phr a 15,0 phr, o de 0,1 phr a 10,0 phr, o de 1,0 phr a 20 phr, o de 1,0 phr a 15 phr, o de 1,0 phr a 10,0 phr (partes por cien de caucho), o de 2,0 phr a 20,0 phr, o de 2,0 phr a 15,0 phr, o de 2,0 phr a 10,0 phr, o de 3,0 phr a 20,0 phr, o de 3,0 phr a 15,0 phr, o de 3,0 phr a 10,0 phr, o de 4,0 phr a 10,0 phr, o de 5,0 phr a 10,0 phr;

al menos un compuesto ELAI (por ejemplo, poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato, o una combinación de los mismos) en una cantidad de 0,1 phr a 20 phr, o de 0,1 phr a 15 phr, o

de 0,1 phr a 10 phr, o de 0,1 phr a 8 phr, o de 1 phr a 20 phr, o de 1 phr a 15 phr, o de 1 phr a 10 phr, o de 1 phr a 8 phr, o de 1 phr a 5 phr, o de 2,0 phr a 10,0 phr, o de 2,0 phr a 8,0 phr, o de 2,0 phr a 6,0 phr, o de 3,0 phr a 7,0 phr, o de 3,0 phr a 8,5 phr, o de 3,0 phr a 8,0 phr, o de 3,0 phr a 6,5 phr, o de 3,0 phr a 6,0 phr, o de 3,0 phr a 5,0 phr; y

- 5 opcionalmente, al menos un aditivo seleccionado del grupo formado por aceites de proceso (por ejemplo, aceites de proceso alifáticos), coadyuvantes de proceso, pigmentos, colorantes, adhesivos, ceras, coadyuvantes de refuerzo, agentes estabilizadores de UV, agentes espumantes, protectores contra el quemado, activadores, antiozonantes y coagentes (por ejemplo, los comercializados por Sartomer).

- 10 De acuerdo con aspectos particulares de la divulgación, una composición de elastómero que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos), al menos un peróxido orgánico, y al menos un compuesto ELAI, que se ha curado en presencia total o parcial de oxígeno, tiene menos pegajosidad superficial en comparación con una composición de elastómero que se ha curado de acuerdo con un proceso idéntico y que tiene una composición idéntica excepto que no incluye ningún compuesto ELAI.

Composiciones de peróxido orgánico que comprenden compuestos de alil uretano alifático

- 15 De acuerdo con un aspecto de la divulgación, una formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto de alil uretano alifático. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, un compuesto alifático de alilo-uretano contiene al menos una funcionalidad de grupo alílico y al menos una funcionalidad de grupo uretano. El (los) peróxido(s) orgánico(s) y el (los) compuesto(s) alifático(s) de uretano alifático(s), y sus cantidades respectivas, se seleccionan preferentemente de forma que la formulación sea capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). En el Ejemplo 7 se describen ejemplos de formulaciones que comprenden peróxido(s) orgánico(s) y compuesto(s) alifático(s) de uretano alifático.
- 20

Un ejemplo de un compuesto de alil uretano alifático que puede usarse en formulaciones de la presente divulgación incluye CN9102®, disponible de Sartomer.

- 25 La proporción del al menos un compuesto de alil uretano alifático con respecto al al menos un peróxido orgánico no está particularmente limitada, pero puede estar comprendida entre aproximadamente 1 : aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 : aproximadamente 10; por ejemplo, aproximadamente 1 : aproximadamente 0,24, aproximadamente 1 : aproximadamente 0,40, aproximadamente 1 : aproximadamente 0,54, aproximadamente 1 : aproximadamente 0,8, aproximadamente 1 : aproximadamente 0,9, aproximadamente 1 : aproximadamente 1, aproximadamente 1 : aproximadamente 1,8, aproximadamente 1 : aproximadamente 2,4, aproximadamente 1 : aproximadamente 3,2, aproximadamente 1 : aproximadamente 7,2, o aproximadamente 1 : aproximadamente 9,6.
- 30

De acuerdo con uno de los aspectos particulares de la divulgación, la formulación de peróxido orgánico de la presente invención comprende, consiste esencialmente en, o consiste en:

- 35 al menos un peróxido orgánico (por ejemplo, en una cantidad del 20 % en peso al 99 % en peso, o del 30 % en peso al 95 % en peso, o del 40 % en peso al 95 % en peso, o del 30 % en peso al 90 % en peso, o del 40 % en peso al 90 % en peso, o del 45 % en peso al 90 % en peso, o del 45 % en peso al 85 % en peso, o de 45 % en peso a 80 % en peso, o de 45 % en peso a 75 % en peso, o de 50 % en peso a 95 % en peso, o de 50 % en peso a 90 % en peso, o de 50 % en peso a 80 % en peso, o de 50 % en peso a 75 % en peso, o de 60 % en peso a 90 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico);

- 40 al menos un compuesto de alil uretano alifático (por ejemplo, en una cantidad de 5 % en peso a 80 % en peso, o de 5 % en peso a 70 % en peso, o de 5 % en peso a 65 % en peso, o de 10 % en peso a 80 % en peso, o de 10 % en peso a 70 % en peso, o de 10 % en peso a 65 % en peso, o de 15 % en peso a 80 % en peso, o de 15 % en peso a 70 % en peso, o de 15 % en peso a 65 % en peso, o de 20 % en peso a 80 % en peso, o de 20 % en peso a 70 % en peso, o de 20 % en peso a 65 % en peso, o de 30 % en peso a 80 % en peso, o de 30 % en peso a 70 % en peso, o de 30 % en peso a 65 % en peso, o de 30 % en peso a 60 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico); y
- 45

- 50 al menos un relleno inerte opcional (por ejemplo, en una cantidad de 0,01% en peso a 40% en peso, o de 0,01% en peso a 20% en peso, o de 0,01% en peso a 20% en peso, o de 0,01% en peso a 10% en peso, o de 0,01% en peso a 5% en peso, o de 0,01% en peso a 2% en peso, o de 0,01% en peso a 0,1% en peso, en base a la formulación total de peróxido orgánico),

en la que el al menos un peróxido y el al menos un compuesto alifático de alilo y uretano, y sus respectivas cantidades, se seleccionan de forma que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno, y en la que la composición elastomérica curada esté sustancial o completamente libre de pegajosidad.

- 55 Un aspecto adicional de la divulgación proporciona una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en:

al menos un elastómero (saturado, insaturado o ambos); y

al menos un peróxido orgánico,

y al menos un compuesto de alil uretano alifático,

- 5 en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). Preferentemente, la composición de elastómero curada está total o sustancialmente libre de pegajosidad.

De acuerdo con aspectos particulares de la divulgación, la composición de elastómero comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos); y

- 10 al menos un peróxido orgánico en una cantidad de 0,1 phr a 20,0 phr, o de 0,1 phr a 15,0 phr, o de 0,1 phr a 10,0 phr, o de 1,0 phr a 20 phr, o de 1,0 phr a 15 phr, o de 1,0 phr a 10,0 phr (partes por cien de caucho), o de 2,0 phr a 20,0 phr, o de 2,0 phr a 15,0 phr, o de 2,0 phr a 10,0 phr, o de 3,0 phr a 20,0 phr, o de 3,0 phr a 15,0 phr, o de 3,0 phr a 10,0 phr, o de 4,0 phr a 10,0 phr, o de 5,0 phr a 10,0 phr; o de 5,0 phr a 8,0 phr;

- 15 al menos un compuesto de alil uretano alifático en una cantidad comprendida entre 0,1 y 20 phr, o entre 0,1 y 15 phr, o entre 0,1 y 10 phr, o entre 0,1 y 8 phr, o entre 1 y 20 phr, o entre 1 y 15 phr, o entre 1 y 10 phr, o entre 1 y 8 phr, o entre 1 y 5 phr, o entre 20 phr a 10,0 phr, o de 2,0 phr a 8,0 phr, o de 2,0 phr a 6,0 phr, o de 3,0 phr a 10,0 phr, o de 3,0 phr a 7,0 phr, o de 3,0 phr a 8,5 phr, o de 3,0 phr a 8,0 phr, o de 3,0 phr a 6,5 phr, o de 3,0 phr a 5,0 phr; y

- 20 opcionalmente, al menos un aditivo seleccionado del grupo formado por aceites de proceso (por ejemplo, aceites de proceso alifáticos), coadyuvantes de proceso, pigmentos, colorantes, adhesivos, ceras, coadyuvantes de refuerzo, agentes estabilizadores de UV, agentes espumantes, protectores contra el quemado, activadores, antiozonantes y coagentes (por ejemplo, los comercializados por Sartomer).

- 25 De acuerdo con aspectos particulares de la divulgación, una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos), al menos un peróxido orgánico y al menos un compuesto alifático de uretano de alilo, que ha sido curado en presencia total o parcial de oxígeno, tiene menos pegajosidad superficial en comparación con una composición de elastómero que ha sido curada de acuerdo con un proceso idéntico y que tiene una composición idéntica excepto que no incluye ningún compuesto alifático de uretano alilo.

Composiciones de peróxido orgánico que comprenden nitróxido(s) y quinona(s)

- 30 De acuerdo con un aspecto de la divulgación, una formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un peróxido orgánico, al menos un compuesto que contiene azufre, al menos un compuesto que contiene nitróxido (por ejemplo, 4-hidroxi-TEMPO (4-OHT)) y al menos un compuesto que contiene quinona (preferentemente mono-terc-butil-hidroquinona o MTBHQ). El (los) peróxido(s) orgánico(s), el (los) compuesto(s) que contiene(n) nitróxido, el (los) compuesto(s) que contiene(n) quinona(s), el (los) compuesto(s) que contiene(n) azufre, y sus respectivas cantidades, se seleccionan preferentemente de manera que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). En el Ejemplo 9 se describen ejemplos de formulaciones que comprenden peróxido(s) orgánico(s), compuesto(s) que contiene(n) nitróxido(s), compuesto(s) que contiene(n) quinona(s) y compuesto(s) que contiene(n) azufre.

- 40 Ejemplos del nitróxido (o "compuesto que contiene nitróxido") pueden incluir derivados de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo), tales como 4-hidroxi TEMPO (4-OHT) y 4-acetamido TEMPO. Tal como se utilizan en la presente memoria descriptiva, los términos "quinona" o "compuesto que contiene quinona" incluyen tanto las quinonas como las hidroquinonas, así como sus éteres, como los éteres monoalquílicos, monoarílicos, monoalquílicos y bis(hidroxialquílicos) de hidroquinonas. Ejemplos no limitantes de quinonas que pueden utilizarse en las formulaciones aquí divulgadas incluyen mono-terc-butilhidroquinona (MTBHQ), hidroquinona, hidroquinona mono-metil éter (HQMME) (también conocido como 4-metoxi fenol), mono-t-amilhidroquinona, hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter, 4-etoxi fenol, 4-fenoxi fenol, 4-(benzoiloxi) fenol, 2,5-bis (morfolinometil) hidroquinona y benzoquinona.

- 45 Ejemplos no limitantes de compuesto(s) que contiene(n) azufre que pueden usarse en combinación con el(los) nitróxido(s) y la(s) quinona(s) en las formulaciones de peróxido orgánico incluyen disulfuro de benzotiazilo, poli(alquifenol)polisulfuro, disulfuro de N,N'-caprolactama y 4,4'-ditiomorfolina.

- 50 La proporción de nitróxido (por ejemplo, 4-OHT) : quinona (por ejemplo, MTBHQ) no está particularmente limitada, pero es preferentemente aproximadamente 1: aproximadamente 1. Otras proporciones preferentes de nitróxido (por ejemplo, 4-OHT) : quinona (por ejemplo, MTBHQ) incluyen, pero no se limitan a, alrededor de 1 : alrededor de 0,5; alrededor de 0,5 : alrededor de 1,0; alrededor de 1 : alrededor de 0,25; y alrededor de 0,25 : alrededor de 1,0.

De acuerdo con un aspecto particular de la divulgación, la formulación de peróxido orgánico de la presente invención comprende, consiste esencialmente en, o consiste en :

- al menos un peróxido orgánico (por ejemplo, en una cantidad del 20 % en peso al 99 % en peso, o del 30 % en peso al 95 % en peso, o del 40 % en peso al 95 % en peso, o del 30 % en peso al 90 % en peso, o del 40 % en peso al 90 % en peso, o del 45 % en peso al 90 % en peso, o del 45 % en peso al 85 % en peso, o de 45 % en peso a 80 % en peso, o de 45 % en peso a 75 % en peso, o de 50 % en peso a 95 % en peso, o de 50 % en peso a 90 % en peso, o de 50 % en peso a 80 % en peso, o de 50 % en peso a 75 % en peso, o de 60 % en peso a 90 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico);
- al menos un compuesto que contenga nitrógeno (por ejemplo, 4-OHT) y al menos un compuesto que contenga quinona (por ejemplo, MTBHQ); por ejemplo, cada uno de los compuestos que contienen nitrógeno y los compuestos que contienen quinona pueden proporcionarse en una cantidad de 0,01 % en peso a 5 % en peso, o de 0,01 % en peso a 2,5 % en peso, o de 0,01 % en peso a 1 % en peso, o de 0,01 % en peso a 0,5 % en peso, o de 0,01 % en peso a 0,25 % en peso, o de 0,01 % en peso a 0,15 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico), en la que el compuesto o compuestos que contienen nitrógeno (por ejemplo, 4-OHT) y el que contiene quinona (por ejemplo, MTBHQ) se proporcionan preferentemente en una proporción de aproximadamente 1: aproximadamente 1, o alternativamente aproximadamente 1: aproximadamente 0,5, o aproximadamente 0,5: aproximadamente 1,0, o aproximadamente 1: aproximadamente 0,25; o aproximadamente 0,25: aproximadamente 1,0;
- al menos un compuesto que contenga azufre (por ejemplo, en una cantidad del 5 % en peso al 50 % en peso, o del 10 % en peso al 50 % en peso, o del 15 % en peso al 45 % en peso, o de 20 % en peso a 70 % en peso, o de 20 % en peso a 65 % en peso, o de 20 % en peso a 60 % en peso, o de 25 % en peso a 70 % en peso, o de 25 % en peso a 65 % en peso, o de 25 % en peso a 60 % en peso, o de 30 % en peso a 70 % en peso, o de 30 % en peso a 65 % en peso, o de 30 % en peso a 60 % en peso, o de 35 % en peso a 70 % en peso, o de 35 % en peso a 65 % en peso, o de 35 % en peso a 60 % en peso, o de 40 % en peso a 70 % en peso, o de 40 % en peso a 65 % en peso, o de 40 % en peso a 60 % en peso, o de 40 % en peso a 55 % en peso, o de 40 % en peso a 50 % en peso, sobre la base de la formulación total de peróxido orgánico); y
- al menos un relleno inerte opcional (por ejemplo, en una cantidad de 0,01% en peso a 40% en peso, o de 0,01% en peso a 20% en peso, o de 0,01% en peso a 20% en peso, o de 0,01% en peso a 10% en peso, o de 0,01% en peso a 5% en peso, o de 0,01% en peso a 2% en peso, o de 0,01% en peso a 0,1% en peso, en base a la formulación total de peróxido orgánico),
- en el que el al menos un peróxido, 4-OHT, MTBHQ, el al menos un compuesto que contiene azufre, y sus respectivas cantidades, se seleccionan de tal manera que la formulación es capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno, y en el que la composición de elastómero curada está sustancial o completamente libre de pegajosidad.
- Un aspecto adicional de la divulgación proporciona una composición de elastómero que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en:
- al menos un elastómero (saturado, insaturado o ambos),
- al menos un peróxido orgánico,
- al menos un compuesto que contenga nitrógeno (por ejemplo, 4-OHT),
- al menos un compuesto que contenga quinona (por ejemplo, MTBHQ), y
- al menos un compuesto que contenga azufre (por ejemplo, disulfuro de benzotiazilo, polisulfuro de poli(alquifenol), disulfuro de N,N'-caprolactama y/o 4,4'-ditiomorfolina),
- en el que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor). Preferentemente, la composición de elastómero curada está total o sustancialmente libre de pegajosidad.
- De acuerdo con aspectos particulares de la divulgación, la composición de elastómero comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos); y
- al menos un peróxido orgánico en una cantidad de 0,1 phr a 20,0 phr, o de 0,1 phr a 15,0 phr, o de 0,1 phr a 10,0 phr, o de 1,0 phr a 20 phr, o de 1,0 phr a 15 phr, o de 1,0 phr a 10,0 phr (partes por cien de caucho), o de 2,0 phr a 20,0 phr, o de 2,0 phr a 15,0 phr, o de 2,0 phr a 10,0 phr, o de 3,0 phr a 20,0 phr, o de 3,0 phr a 15,0 phr o de 3,0 phr a 10,0 phr, o de 3,0 phr a 8,0 phr, o de 3,0 phr a 6,0 phr, o de 4,0 phr a 10,0 phr, o de 4,0 phr a 8,0 phr, o de 4,0 phr a 6,0 phr;
- al menos un nitrógeno (por ejemplo, 4-OHT) y al menos una quinona (por ejemplo, MTBHQ), cada uno en una cantidad de 0,01 phr a 5 phr, o de 0,01 phr a 3 phr, o de 0,01 phr a 1 phr, o de 0,01 phr a 0,75 phr, o de 0,1 phr a 3 phr, o de 0,1 phr a 1 phr, o de 0,1 phr a 5 phr;
- al menos un compuesto que contenga azufre en una cantidad comprendida entre 0,1 y 20 phr, o entre 0,1 y 10 phr, o entre 0,1 y 7,5 phr, o entre 0,1 y 5 phr, o entre 0,1 y 2,5 phr, o entre 1 y 20 phr, o entre 1 y 10 phr, o entre 1 y 7,5 phr, o entre 1 y 2,5 phr; y

opcionalmente, al menos un aditivo seleccionado del grupo formado por aceites de proceso (por ejemplo, aceites de proceso alifáticos), coadyuvantes de proceso, pigmentos, colorantes, adhesivos, ceras, coadyuvantes de refuerzo, agentes estabilizadores de UV, agentes espumantes, protectores contra el quemado, activadores, antiozonantes y coagentes (por ejemplo, los comercializados por Sartomer).

5 **Composiciones adicionales de peróxido orgánico**

De acuerdo con aspectos adicionales de la divulgación, uno o más de los compuestos descritos en la presente memoria descriptiva que se mezclan con peróxido(s) orgánico(s) para producir formulaciones de peróxido (por ejemplo, compuestos que contienen azufre, compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos alifáticos de uretano, nitroxidos y quinonas) pueden combinarse juntos en la misma formulación de peróxido orgánico.

- 10 Además de compuestos que contienen azufre, compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos alifáticos de uretano alifático, nitroxidos y quinonas, compuestos adicionales que pueden mezclarse con al menos un peróxido orgánico para producir formulaciones de peróxido incluyen aceites secantes y compuestos de celulosa.

Los aceites de secado pueden incluir aceites derivados de fuentes vegetales, animales y de pescado incluyendo, por ejemplo, triésteres de glicerol de ácidos grasos que se caracterizan por niveles relativamente altos de ácidos grasos poliinsaturados, especialmente ácido eleosteárico y ácido alfa-linolénico. De acuerdo con determinadas realizaciones, el al menos un aceite secante se selecciona del grupo formado por: aceite de tung, aceite de cáñamo, biofeno o trans-beta-farneseno (fabricado por Amyris), aceite de linaza, aceite de adormidera, aceite de nuez, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, aceite de soja, aceite de sardina, aceite de arenque, aceite de cártamo, aceite de semilla de lino, aceite de perilla y una combinación de los mismos. De acuerdo con realizaciones preferentes, el aceite secante es aceite de tung o aceite de cáñamo.

Ejemplos no limitantes de compuestos de celulosa adecuados para su uso en la presente invención incluyen celulosa y sus derivados, incluyendo ésteres de celulosa, éteres de celulosa y combinaciones de los mismos; por ejemplo, acetato butirato de celulosa (ABC), acetato propionato de celulosa, acetato de celulosa, celulosa, celulosa micronizada, goma de celulosa, celulosa microcristalina, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxipropilmetilcelulosa (HMPC), hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, ftalato de acetato de celulosa, etilhidroxietilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, etilmetilcelulosa y combinaciones de las mismas. De acuerdo con realizaciones preferentes, el compuesto de celulosa es acetato butirato de celulosa (ABC).

De acuerdo con aspectos particulares de la divulgación, una formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un peróxido orgánico y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en: compuestos que contienen azufre, compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos alifáticos de uretano alifático, compuestos que contienen nitróxido (por ejemplo, 4-OHT), compuestos que contienen quinona (por ejemplo, MTBHQ), aceites secantes, compuestos de celulosa y una combinación de los mismos. Los aditivos opcionales que pueden incluirse en la formulación se seleccionan del grupo formado por aceites de proceso (por ejemplo, aceites de proceso alifáticos), coadyuvantes de proceso, pigmentos, colorantes, adhesivos, ceras, coadyuvantes de refuerzo, agentes estabilizadores de UV, agentes espumantes, protectores contra la quemadura, activadores, antiozonantes y coagentes (por ejemplo, los comercializados por Sartomer). Los componentes de la formulación y sus respectivas cantidades, se seleccionan de manera que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor).

De acuerdo con otra realización, una formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un peróxido orgánico, al menos un compuesto que contiene azufre, opcionalmente al menos un compuesto que contiene nitróxido, opcionalmente al menos un compuesto que contiene quinona, y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en: compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos de alil uretano alifático, aceites secantes, compuestos de celulosa y una combinación de los mismos. Los aditivos opcionales que pueden incluirse en la formulación se seleccionan del grupo formado por aceites de proceso (por ejemplo, aceites de proceso alifáticos), coadyuvantes de proceso, pigmentos, colorantes, adhesivos, ceras, coadyuvantes de refuerzo, agentes estabilizadores de UV, agentes espumantes, protectores contra la quemadura, activadores, antiozonantes y coagentes (por ejemplo, los comercializados por Sartomer). De acuerdo con ciertas realizaciones, la formulación no incluye coagentes de tipo bis-, tri- o poli-maleimidias superiores, o bis-, tri- o policitraconimidias superiores. Los componentes de la formulación y sus respectivas cantidades, se seleccionan de manera que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor).

De acuerdo con otro aspecto de la divulgación, una formulación de peróxido orgánico comprende, consiste esencialmente en o consiste en al menos un peróxido orgánico, al menos un compuesto que contiene nitróxido (por ejemplo, 4-OHT), al menos un compuesto que contiene quinona (por ejemplo, MTBHQ), y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en: compuestos que contienen azufre, compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos de alil uretano alifático, aceites secantes, compuestos de celulosa y una combinación de los mismos. Los aditivos opcionales que pueden incluirse en la formulación se seleccionan del grupo formado por aceites de proceso (por ejemplo, aceites de proceso alifáticos), coadyuvantes de proceso, pigmentos, colorantes,

adhesivos, ceras, coadyuvantes de refuerzo, agentes estabilizadores de UV, agentes espumantes, protectores contra la quemadura, activadores, antiozonantes y coagentes (por ejemplo, los comercializados por Sartomer). Los componentes de las formulaciones y sus respectivas cantidades, se seleccionan de forma que la formulación sea capaz de curar una composición elastomérica en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, mediante el uso de un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor).

De acuerdo con otro aspecto de la divulgación, una composición de elastómero comprende, consiste esencialmente, o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido, y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en: compuestos que contienen azufre, compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos alifáticos de uretano alílico, compuestos que contienen nitróxido (por ejemplo, 4-OHT), compuestos que contienen quinona (por ejemplo, MTBHQ), aceites secantes, compuestos de celulosa y una combinación de los mismos, en los que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno.

De acuerdo con otra realización, una composición de elastómero comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido orgánico, al menos un compuesto que contiene azufre, opcionalmente al menos un compuesto que contiene nitróxido, opcionalmente al menos un compuesto que contiene quinona, y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en: compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos alifáticos de alilo uretano, aceites secantes, compuestos celulósicos y una combinación de los mismos, en los que la composición elastomérica es curable en presencia total o parcial de oxígeno.

De acuerdo con otro aspecto de la divulgación, una composición de elastómero comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos un elastómero, al menos un peróxido, al menos un compuesto que contiene nitróxido (por ejemplo, 4-OHT), al menos un compuesto que contiene quinona (por ejemplo, MTBHQ), y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en: compuestos que contienen azufre, compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos de alil uretano alifático, aceites secantes, compuestos de celulosa y una combinación de los mismos, en los que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno.

Elastómeros adecuados para las realizaciones de la presente invención

En al menos una realización, las composiciones de elastómero de la presente invención pueden comprender un elastómero saturado, un elastómero insaturado, o una mezcla tanto de un elastómero saturado como insaturado.

De acuerdo con realizaciones particulares, las composiciones de elastómero de la presente invención comprenden además al menos un polímero. El al menos un polímero de la composición elastomérica puede comprender un polímero saturado, un polímero insaturado, o ambos, saturado e insaturado.

Cabe señalar que pueden utilizarse elastómeros precompuestos comercialmente disponibles de acuerdo con la presente invención. Estos elastómeros pueden contener aditivos tales como relleno de negro de humo, aceites de proceso, agentes desmoldeantes, antioxidantes y/o estabilizadores térmicos. De acuerdo con determinadas realizaciones, el al menos un elastómero forma parte de un lote maestro de elastómeros que incluye uno o más de estos aditivos. Por ejemplo, un lote maestro de elastómeros puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en el al menos un elastómero y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en negro de carbón, polietilenglicol, al menos un aceite de proceso (por ejemplo, hidrocarburos saturados líquidos, tales como Primol® 352), al menos un antioxidante (por ejemplo, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, CAS#26780-96-1 también denominado Stanguard® TMQ Powder), al menos un agente desmoldeante, al menos un estabilizador térmico, y una combinación de los mismos.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "polímero" significa un polímero no elastomérico compuesto de al menos un monómero en forma polimerizada. El término "polímero" abarca homopolímeros y copolímeros, en el que el término "copolímeros" se relaciona con un polímero compuesto por al menos dos monómeros diferentes en forma polimerizada. Por ejemplo, un copolímero de acuerdo con la presente divulgación puede ser un polímero que comprende dos monómeros diferentes, un terpolímero es un polímero que comprende tres monómeros diferentes o más.

En al menos una realización, el polímero de la composición elastómera comprende un copolímero. Las realizaciones aquí descritas describen composiciones de elastómeros que comprenden un copolímero. Sin embargo, como un experto en la materia apreciaría fácilmente, un homopolímero puede sustituirse en cualquier realización que comprenda un copolímero, a menos que se indique expresamente lo contrario.

En al menos una realización, la composición de elastómero comprende al menos un elastómero y al menos un copolímero. El elastómero y el copolímero pueden estar presentes en la composición de elastómero en proporciones en peso comprendidas entre 99:1 y 1:99, tal como, por ejemplo, entre 85:15 y 15:85, o entre 75:25 y 25:75. En al menos una realización, el elastómero y el copolímero están presentes en la composición de elastómero en una proporción de peso 50:50. En otra realización, la composición de elastómero incluye 100% de elastómero(s) y ningún copolímero(s).

De acuerdo con al menos una realización, la composición de elastómero comprende al menos un elastómero saturado. El elastómero saturado puede seleccionarse, por ejemplo, entre caucho de silicona sin insaturación (Q), metil-

polisiloxano (MQ), fenil-metil-polisiloxano (PMQ), poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), poli(etileno) clorado (CM o CPE), poli(etileno-propileno) (EPM), fluoroelastómeros (FKM, FFKM) (por ejemplo, Viton® y Dyneon®), y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con al menos una realización, la composición de elastómero comprende al menos un elastómero insaturado. Entre los elastómeros insaturados que pueden utilizarse en la composición de elastómero se incluyen, por ejemplo, el terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), el caucho de silicona vinílica (VMQ), la fluorosilicona (FVMQ), el caucho de nitrilo (NBR), el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), el caucho de estireno-butadieno (SBR), los copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), caucho de polibutadieno (BR), copolímeros en bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS), acrilonitrilo butadieno parcialmente hidrogenado (HNBR), caucho natural (NR), caucho de poliisopreno sintético (IR), caucho de neopreno (CR), policloropropeno, caucho de bromobutilo (BIIR), caucho de clorobutilo y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con realizaciones particulares, los elastómeros de la presente invención no incluyen elastómeros que contienen flúor, y no incluyen elastómeros que contienen yodo o bromo.

De acuerdo con al menos una realización, la composición de elastómero comprende al menos un copolímero saturado. Ejemplos no limitativos de polímeros saturados que pueden utilizarse incluyen copolímeros de etileno con propileno, butileno, penteno, hexeno, hepteno, octeno y acetato de vinilo, tales como, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), poli(etileno-propileno) (EPM), poli(etileno- α -olefinas) poli(etileno-octeno) (por ejemplo, Engage®), poli(etileno-hexeno), poli(etileno-butileno) (por ejemplo, Tafmer®), poli(etileno-hepteno), polímeros Vamac® (por ejemplo, poli(etileno-metil-acrilato), poli(etileno-acrilato), y combinaciones con ácido acrílico), y combinaciones de los mismos.

Ejemplos adicionales no limitantes de elastómeros y polímeros adecuados para su uso en la presente invención incluyen poliuretano (AU y EU), copolímeros de fluoruro de vinilideno (CFM), caucho de silicona, polietileno clorosulfonado (CSM), 5-vinil-2-norborneno-EPDM (por ejemplo, Keltan® ACE EPDM), y caucho de polisulfuro.

Cuando se desea un producto espumado, la composición de elastómero puede comprender un agente espumante.

De acuerdo con realizaciones particulares, las composiciones de elastómero y las formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención no incluyen ninguna goma organosiloxánica, tal como las descritas en Patente de los Estados Unidos Núm. 4.376.184. De acuerdo con otras realizaciones, las composiciones de elastómero y las formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención no incluyen ningún aditivo polimérico que tenga un peso molecular bajo entre 1.000 y 15.000, como los descritos en EP 0246745. De acuerdo con otras realizaciones, las composiciones de elastómeros y las formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención no incluyen ningún óxido de zinc.

Realizaciones de los procedimientos de la presente invención

Al menos una realización de la presente invención se relaciona con un procedimiento para fabricar un artículo que comprende una composición de elastómero como se describe en la presente memoria descriptiva, en el que el procedimiento comprende curar la composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno (por ejemplo, usando un horno o túnel de aire caliente, o un autoclave de vapor).

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "curado" se relaciona con la reticulación de un polímero para formar un polímero reforzado o endurecido. Una etapa de curado puede realizarse de cualquier manera convencional, como, por ejemplo, aire caliente, vapor o moldeo en caliente.

El procedimiento puede comprender extruir una composición de elastómero, como se describe en la presente memoria descriptiva, para formar un artículo de preforma no curado, y curar el artículo de preforma no curado. La composición de elastómero puede extruirse en presencia de aire caliente para formar la preforma no curada. En al menos una realización, la preforma se cura mediante el uso de microondas o un autoclave de vapor. En al menos otra realización, la preforma se cura sin utilizar microondas o un autoclave de vapor.

En al menos una realización, el perfil extruido se calienta en una zona de microondas en presencia de aire directamente desde la extrusora, y después se hace pasar a través de un túnel de aire calentado más largo para completar el curado del perfil elastomérico.

El procedimiento para fabricar el artículo puede realizarse en un túnel de aire caliente, o en cualquier otro aparato conocido.

En al menos una realización, el procedimiento para fabricar el artículo puede formarse de manera continua. La fabricación continua puede permitir la producción de un artículo continuo, tal como un precinto continuo, a diferencia de los precintos que deben unirse a partir de piezas más pequeñas.

Al menos una realización de la presente divulgación se relaciona con un procedimiento para fabricar mangueras. El procedimiento puede comprender la extrusión de una longitud de manguera a partir de una composición de elastómero

sin curar la longitud de la manguera. La longitud de la manguera sin curar puede recogerse y después curarse, por ejemplo exponiendo la manguera sin curar al vapor.

Al menos una realización de la presente invención se relaciona con un proceso para curar una composición de elastómero, comprendiendo el proceso curar la composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la composición comprende, consiste esencialmente en, o consiste en:

- 5 al menos un elastómero,
al menos un peróxido orgánico, y
al menos un compuesto que contenga azufre, en el que la composición elastomérica no incluya ninguna bis-, tri- o poli-maleimida superior, ni bis-, tri- o poli-citraconimida superior.
- 10 El al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en poli(t-amilfenol disulfuro), poli(t-butilfenol disulfuro), 4,4-ditiodimorfolina, N,N'-caprolactama disulfuro, y una combinación de los mismos, o incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre seleccionado del grupo consistente en poli(disulfuro de t-amilfenol), poli(disulfuro de t-butilfenol); 4,4-ditiodimorfolina, o disulfuro de N,N'-caprolactama.
- 15 El al menos un compuesto que contiene azufre está en una cantidad de 1 a 20 phr.
El proceso puede comprender además mezclar el al menos un elastómero, el/los peróxido(s) orgánico(s), y el/los compuesto(s) que contiene(n) azufre, por separado o juntos, y en cualquier orden, para proporcionar la composición de elastómero.
- 20 Al menos un aspecto de la divulgación se relaciona con un proceso para curar una composición de elastómero, comprendiendo el proceso curar la composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la mezcla comprende, consiste esencialmente o consiste en:
al menos un elastómero,
al menos un peróxido orgánico, y
al menos un compuesto organofosforado.
- 25 El proceso puede comprender además mezclar el al menos un elastómero, el/los peróxido(s) orgánico(s), y el/los compuesto(s) organofosforado(s), por separado o juntos, y en cualquier orden, para proporcionar la composición de elastómero.
Al menos un aspecto de la divulgación se relaciona con un proceso para curar una composición de elastómero, comprendiendo el proceso curar la composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la mezcla comprende, consiste esencialmente o consiste en:
- 30 al menos un elastómero,
al menos un peróxido orgánico, y
al menos un compuesto ELAI. El proceso puede comprender además mezclar el al menos un elastómero, el peróxido o peróxidos orgánicos y el compuesto o compuestos ELAI, por separado o juntos, y en cualquier orden, para proporcionar la composición de elastómero.
- 35 Al menos un aspecto de la divulgación se relaciona con un proceso para curar una composición de elastómero, comprendiendo el proceso curar la composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la mezcla comprende, consiste esencialmente o consiste en:
al menos un elastómero,
al menos un peróxido orgánico, y
al menos un compuesto de alil uretano alifático. El proceso puede comprender además mezclar el al menos un elastómero, el peróxido o peróxidos orgánicos y el compuesto o compuestos alifáticos de alilo uretano, por separado o juntos, y en cualquier orden, para proporcionar la composición de elastómero.
- 40 Al menos un aspecto de la divulgación se relaciona con un proceso para curar una composición de elastómero, comprendiendo el proceso curar la composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la mezcla comprende, consiste esencialmente o consiste en:
al menos un elastómero,
- 45

al menos un peróxido orgánico,

al menos un compuesto que contenga nitrógeno (por ejemplo, 4-OHT),

al menos un compuesto que contenga quinona (por ejemplo, MBTHQ), y

- 5 al menos un compuesto que contenga azufre. El proceso puede comprender además mezclar el al menos un elastómero, el/los peróxido(s) orgánico(s), el/los compuesto(s) que contiene(n) nitrógeno, el/los compuesto(s) que contiene(n) quinona, y el/los compuesto(s) que contiene(n) azufre por separado o juntos, y en cualquier orden, para proporcionar la composición de elastómero.

- 10 Al menos un aspecto de la divulgación se relaciona con un proceso para curar una composición de elastómero, comprendiendo el proceso curar la composición de elastómero en presencia de oxígeno, en el que la mezcla comprende, consiste esencialmente o consiste en:

al menos un elastómero,

al menos un peróxido orgánico,

al menos un compuesto opcional que contenga azufre,

al menos un compuesto opcional que contenga nitrógeno (por ejemplo, 4-OHT),

- 15 al menos un compuesto opcional que contenga quinona (por ejemplo, MBTHQ), y

uno o más compuestos seleccionados del grupo formado por: compuestos organofosforados, compuestos ELAI, compuestos alifáticos de alilo uretano, aceites secantes, compuestos celulósicos y una combinación de los mismos. El proceso puede comprender además la mezcla de los componentes por separado o juntos, y en cualquier orden, para obtener la composición de elastómero.

- 20 En al menos una realización, uno o más aditivos convencionales tales como antioxidantes (por ejemplo, fenoles impedidos y derivados poliméricos de quinoleína), aceites de proceso alifáticos, coadyuvantes de proceso, pigmentos, colorantes, pegajosos, ceras, coadyuvantes de refuerzo, agentes de estabilización UV, agentes de soplado, protectores contra la quemadura, activadores, antiozonantes o coagentes también pueden añadirse a cualquiera de las composiciones de elastómero descritas en la presente memoria descriptiva antes, después y/o durante la etapa de curado.

Realizaciones de los artículos elastoméricos de la presente invención

Las realizaciones de la presente invención también proporcionan un artículo elastomérico que comprende una composición de elastómero curado como se describe en la presente memoria descriptiva. Preferentemente, el artículo elastomérico está total o sustancialmente libre de pegajosidad.

- 30 De acuerdo con realizaciones particulares, el artículo elastomérico es de tipo no revestimiento (es decir, no es un revestimiento líquido).

- 35 Las realizaciones de la presente invención también pueden incluir el proceso de disolver polímeros sólidos de alto peso molecular en un disolvente, y después eliminar el disolvente para crear una estructura de elastómero sólido que después se cura con aire caliente en un paso separado (por ejemplo, para proporcionar un medio para impregnar textiles). Un ejemplo de este uso comercial es la fabricación de bolsas de aire para automóviles. Otros ejemplos son las juntas de culata de automóviles y camiones de elastómero sólido curado in situ, en cuyo caso se aplica a una superficie metálica una solución líquida de disolvente y un polímero de alto peso molecular, o mezclas de polímeros, junto con productos de curado. El disolvente se elimina, dejando un polímero sólido de alto peso molecular y estructura compleja sobre la pieza metálica. A continuación, esta junta de goma sólida sobre la pieza metálica puede calentarse para reticular el polímero. En cada caso, el disolvente debe eliminarse sustancial o preferentemente por completo del polímero o elastómero sólido; una vez que el elastómero sólido está libre de disolvente, la pieza puede curarse aplicando calor para iniciar la reacción de reticulación. Esto contrasta con las pinturas, revestimientos y barnices, en los que el proceso de curado es simultáneo a la eliminación del disolvente.

- 45 En al menos una realización, un artículo de la presente invención puede comprender un sello, manguera o junta. Los artículos elastoméricos ejemplares que pueden fabricarse de acuerdo con las composiciones y procedimientos de la presente invención incluyen juntas tóricas, juntas, diafragmas, sellos, oiales, aislantes eléctricos, suelas de zapatos, tabiques, accesorios, cubiertas, láminas, correas, tubos, etc. La presente divulgación también se relaciona con sellos automotrices, industriales o residenciales fabricados de acuerdo con las composiciones y procedimientos aquí desvelados.

- 50 Un beneficio adicional de la presente invención es que se reduce el ensuciamiento del molde durante la fabricación de artículos de elastómero. En procedimientos anteriores, el oxígeno presente en un molde impediría la reacción

completa del elastómero, lo que daría lugar a un residuo de elastómero no curado que se acumularía en el molde. Esta acumulación debía limpiarse periódicamente.

- 5 De acuerdo con realizaciones adicionales, un procedimiento para reducir el ensuciamiento del molde en presencia de oxígeno comprende suministrar una composición de elastómero no curada a un molde, en el que la composición de elastómero no curada comprende, consiste esencialmente en, o consiste en al menos un elastómero (ya sea saturado, insaturado, o ambos) y una formulación de peróxido orgánico como se describe en la presente memoria descriptiva.

Abreviaturas utilizadas para la prueba reométrica APC

ML (dN-m) es el par mínimo en deci-Newton-metros en una prueba de reómetro APC y está relacionado con la viscosidad de la composición del elastómero a la temperatura de prueba.

- 10 MH (dN-m) es el par máximo en deci-Newton-metros en una prueba de reómetro APC y se relaciona con la cantidad máxima de reticulación alcanzada.

MH - ML (dN-m) es el grado relativo de reticulación en deci-Newton-metros

Ts1 (min) es el tiempo para alcanzar un aumento de 1 dN-m desde el par mínimo en minutos

Ts2 (min) es el tiempo para alcanzar un aumento de 2 dN-m desde el par mínimo en minutos

- 15 Tc50 (min) es el tiempo para alcanzar el 50% del estado de curado MH - ML (dN-m) en minutos desde el par mínimo.

Tc90 (min) es el tiempo para alcanzar el 90% del estado de curado MH - ML (dN-m) en minutos, a partir del par mínimo.

Abreviaturas utilizadas en los ejemplos

Chimmasorb® 944 es poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], un ELAI disponible en BASF.

- 20 CLD-80 es N,N'-Caprolactama disulfuro (80%); Rhenogran® CLD-80 disponible en Rhein Chemie.

CN9102® es un alil uretano alifático disponible en Sartomer.

DTDM es 4,4'-ditiodimorfolina.

EVA es poli(etileno acetato de vinilo).

Evatane® 3345 es poli(etileno acetato de vinilo), 33 wt% acetato de vinilo y 45 MFI disponible en Arkema.

- 25 HVA-2 es N, N'-m-fenileno dimaleimida (coagente) disponible en DuPont®.

4-Hidroxi TEMPO o 4-OHT es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil.

Irgafos® 168 es tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, CAS# 31570-04-4, disponible en BASF.

Kleenex® es un pañuelo facial de Kimberly-Clark.

Luperox® 101 es 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano (93% a 95% de contenido de peróxido) disponible en Arkema.

- 30 Luperox® 101XL45 es 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano (45%-48% de contenido de peróxido) disponible de Arkema en relleno inerte.

Luperox® 231XL40 es 3,3,5-trimetil-1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano (40% de contenido de peróxido) disponible en Arkema.

Luperox® F40KEP es m/p - di(t-butilperoxi)diisopropil benceno (40% de contenido de peróxido) disponible en Arkema.

- 35 Luperox® F90P es m/p - di(t-butilperoxi)diisopropil benceno (90% de contenido de peróxido) disponible en Arkema.

Luperox® TBEC es t-butil-2-etilhexil)monoperoxycarbonato.

MBT es mercaptobenzotiazol.

MBTS es disulfuro de benzotiazilo, también llamado disulfuro de mercaptobenzotiazol, también llamado Altax® de R. T. Vanderbilt.

- 40 MTBHQ es mono-terbutil hidroquinona, CAS 1948-33-0.

Naugard® 445 es 4,4'-bis(α-dimetilbencil)difenilamina, un antioxidante de Chemtura.

PEG es polietilenglicol).

phr significa partes de ingrediente añadidas por cada 100 partes de caucho en la formulación.

Primol® 352 es un aceite blanco (100% no aromático) de ExxonMobil.

El poli(etileno α -olefina) es un copolímero de poli(etileno octeno) de Dow comercializado como Engage®.

- 5 SR-350 o TMPTMA es un coagente reticulante; o trimetacrilato de trimetilolpropano de Sartomer Arkema.

SR-351 es un coagente reticulante; triacrilato de trimetilolpropano de Sartomer Arkema.

Sunpar® 2280 es un aceite de proceso de tipo parafínico de Sunoco.

Tinuvin® 770 es bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato, un ELAI disponible en BASF.

TMTD es disulfuro de tetrametiltiuram.

- 10 El TAC es cianurato de trialilo, un coagente reticulante de Evonik.

TAIC es isocianurato de trialilo, un coagente reticulante de Mitsubishi Intl.

TMPTMA es un coagente reticulante; Sartomer SR-350; o trimetacrilato de trimetilolpropano de Sartomer Arkema.

TMQ o Stanguard® TMQ en polvo es 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, CAS# 26780-96-1 de Harwick Standard Distribution Corporation.

- 15 TPP es trifenilfosfito, CAS 101-02-0.

Vamac® DP, es un elastómero de poli(etileno acrílico) curable con peróxido de la antigua DuPont, ahora llamada Chemours

Vanfire® VAM es polioxietileno octadecil éter fosfato un auxiliar de procesado recomendado para el elastómero, VAMAC® DP un copolímero etileno/acrílico,

- 20 Vanfre® VAM está disponible en R. T. Vanderbilt.

Vultac® 5 es un polímero de disulfuro de t-amilfenol, un polímero/oligómero de arilpolisulfuro también denominado poli(disulfuro de t-amilfenol); disponible en Arkema.

Vultac® 7 es un polímero de disulfuro de t-butil fenol, un polímero/oligómero de arilpolisulfuro disponible en Arkema.

Pruebas y procedimientos

- 25 **Procedimiento para mezclar caucho y preparar hojas de caucho**

Se utilizó el siguiente procedimiento para mezclar el caucho y preparar la lámina de caucho para el curado con aire caliente. Se utilizó un Brabender Plasti-Corder® con un recipiente de 50 ml de capacidad que puede funcionar a temperatura ambiente o con aceite caliente. La mezcladora estaba equipada con cuchillas desmontables de tipo sigma. Mediante el uso de la gravedad específica proporcionada con el elastómero precompuesto, se añadieron lentamente pequeñas tiras de caucho al bol a una velocidad de mezclado de 20 a 25 rpm. La cantidad total de caucho añadida al recipiente Brabender Plasti-Corder® fue equivalente al peso necesario para proporcionar 48 ml de volumen de caucho, de forma que hubiera volumen suficiente para añadir los curadores de peróxido al caucho, ya que la mezcladora tiene una capacidad de volumen de ~50 ml.

- 35 De estos 48 ml de caucho, se mantuvieron en reserva dos pequeñas tiras de caucho (equivalentes a unos 4 gramos o no más de 5 ml). El resto de la goma se fue añadiendo poco a poco al bol. Una vez que toda la goma se añadió a la mezcladora y la goma fluía en el recipiente, se redujeron las rpm de la mezcladora a 15 rpm y la formulación de peróxido para ese experimento, que se pesó previamente en pequeños vasos Dixie® en una balanza de tres posiciones como mínimo para obtener una buena precisión, se añadió lentamente a la goma de mezcla. Para asegurarse de que todo el peróxido residual quedaba incluido en la goma mezcladora, se utilizaron las dos pequeñas tiras de goma de reserva para limpiar el polvo de la parte metálica en forma de V de la mezcladora. Este polvo se adhirió a la tira de caucho y las dos tiras de caucho restantes se introdujeron en la mezcladora.

- 45 A continuación, se volvieron a aumentar las rpm a 25 rpm durante tres minutos. Transcurrido este tiempo, se redujo la velocidad de la mezcladora a 10 rpm y se desatornilló y retiró el cabezal de la mezcladora. Una vez que las palas dejaron de girar, se retiró con seguridad la goma alrededor de las palas y se colocó sobre una lámina de poliéster Mylar®. Había una pequeña cantidad de goma situada en la cabeza de las palas de la mezcladora, dentro de la parte hueca interior de la cámara de mezcla, que se retiró en último lugar. El cabezal de la mezcladora se volvió a montar con los pernos y el motor de la mezcladora se puso en marcha de nuevo a 20 rpm. La goma que se retiró en último

lugar, que quedó atrapada en la cámara de mezcla, se añadió primero a las cuchillas giratorias, seguida de la goma que se retiró de las cuchillas. De este modo, el elastómero se mezcla de manera más uniforme. A continuación, se aumentaron las rpm a 25 rpm y se mantuvieron así durante 3 minutos. Transcurrido este tiempo, se ajustó la velocidad de la mezcladora a 10 rpm y se desatornilló y retiró el cabezal de la mezcladora. Una vez retirado, el movimiento de las cuchillas de la batidora se detuvo y volvió a ser seguro retirar toda la goma del bol y las cuchillas de la batidora.

El caucho caliente se formó entonces en una bola apretada y se colocó entre dos láminas de poliéster Mylar®. Este sándwich se colocó en una prensa Carver de accionamiento hidráulico calentada, en la que la prensa puede ajustarse entre temperatura ambiente y 60 °C, dependiendo del elastómero y de los curadores de peróxido que se utilicen. La bola de goma se prensó plana entre las dos pesadas láminas de poliéster Mylar®. Con guantes de nitrilo, se abrió la prensa y se retiró el sándwich de lámina de poliéster Mylar® que contenía el caucho aplastado. Se retiró la lámina superior y la goma se enrolló en un tubo. Se volvió a emparedar y se aplanó de nuevo. La lámina se volvió a enrollar, pero 90 grados con respecto a la dirección de enrollado original, y se volvió a aplanar. Esto se repitió una tercera vez, y se tuvo cuidado de aplanar hasta un grosor aproximado de 1/8 de pulgada. El sándwich se colocó sobre la mesa de trabajo y se cubrió con una lámina metálica donde se dejó enfriar la goma. A continuación, se extrajo y se guardó en una bolsa de polietileno herméticamente cerrada. A continuación, estas hojas se cortaron con tijeras o con un punzón circular metálico afilado, para hacer pequeñas hojas circulares planas de caucho no curado para la evaluación del curado con reómetro, y hojas planas cuadradas para el ensayo en horno de aire caliente mediante el uso de la "Prueba del papel tisú facial" que se describe a continuación.

Prueba de papel tisú facial

El siguiente procedimiento se utilizó para probar la pegajosidad superficial de la lámina de caucho después del curado en un horno de aire caliente. Este procedimiento también se denomina "prueba del papel tisú facial" para determinar la pegajosidad superficial de una lámina de caucho curada en un horno de aire caliente.

Se preparó una lámina plana de caucho sin curar con unas dimensiones de 1/8" de espesor por 2" de ancho y 3" de largo, y se colgó cuidadosamente en un horno de aire caliente precalentado ajustado a 205 °C durante 15 minutos. La lámina se colgó en el horno con abrazaderas metálicas de una rejilla metálica para exponer todos los lados de la lámina al aire caliente. Tras 15 minutos de curado, la lámina de caucho se retiró rápidamente y se colocó sobre un trozo de cartón recubierto de papel de aluminio. Se cubrió inmediatamente con un Kleenex® Facial Tissue y se aplicó inmediatamente a mano una presión muy firme sobre toda la superficie de goma, seguida de la aplicación de un peso de 1800 gramos durante cinco minutos. Después de que el caucho se enfriara a temperatura ambiente, se retiró cuidadosamente el papel tisú facial suave para examinar la superficie del caucho en busca de cualquier fibra de papel tisú que pudiera haberse adherido a la superficie. Si se adhieren muchas fibras de papel tisú, esto indica que la superficie está mal curada o que tiene una gran pegajosidad.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el Número de pegajosidad superficial = (% de superficie sin fibras de papel $\times 10$). El número de pegajosidad de la superficie puede oscilar entre 10 y 0. Una superficie de goma curada completamente libre de pegajosidad y sin fibras de papel tisú tiene una calificación de 10. Una superficie de caucho muy mal curada que esté completamente cubierta de fibras de papel tisú se califica con un 0. Si el 90% de la superficie no tiene fibras de papel tisú adheridas, la clasificación es un 9, si el 70% de la superficie no tiene fibras de papel tisú adheridas, la clasificación es un 7, etc.

Procedimientos reométricos

Se utilizó el siguiente procedimiento para las evaluaciones con reómetro de matriz móvil y APC (Analizador de Proceso de Caucho). Para el reómetro MDR de Alpha Technologies, se utilizó el procedimiento de prueba ASTM D5289 -12 "Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters". Se utilizó el procedimiento de ensayo ASTM D6204 con un arco de 0,5 grados o 1,0 grados y una frecuencia de oscilación de 100 cpm a temperaturas de curado apropiadas para el sistema de curado, por ejemplo, 185°C para los ejemplos siguientes.

Al realizar las evaluaciones con reómetro, se utilizaron aproximadamente de 5 a 6 gramos de elastómero (dependiendo de la densidad del compuesto final) para llenar completamente las matrices superior e inferior del reómetro. El caucho sin curar se cortó de la lámina prensada formada por el procedimiento descrito anteriormente. El caucho se cortó en pequeños discos redondos de unos 2,5 cm de diámetro y se colocó entre dos planchas de Dartek®. A continuación, este sándwich se colocó en el reómetro para realizar las pruebas de acuerdo con la norma ASTM D5289.

Siguiendo la norma ASTM D6601 para ensayos dinámicos después del curado, se aplicó un ensayo con el APC mediante el uso de la función de relajación de tensiones del instrumento con una tensión aplicada de 3 grados de arco para calibrar la capacidad del elastómero reticulado para servir como junta o sello. Este propósito era muy similar al ensayo de compresión porcentual de acuerdo con la norma NF ISO 815. Se sigue la pérdida del módulo elástico o S' (dN-m) en función del tiempo, durante varios minutos. El índice de pérdida de módulo elástico refleja el porcentaje de compresión. Los valores porcentuales de compresión más bajos para las muestras de caucho curado tendrán la menor pérdida del módulo elástico o S' (dN-m) durante un período de un minuto a una temperatura de ensayo de 185°C o superior.

% Procedimientos de compresión

- 5 Para las evaluaciones del conjunto de compresión se utilizaron los siguientes procedimientos. Los procedimientos de ensayo normalizados para el % de compresión fueron NF ISO 815 y/o ASTM D395, que son adecuados para los ensayos de aplicaciones a temperatura ambiente y alta temperatura. Específicamente, en el Ejemplo 1, se utilizó la norma NF ISO 815, en la que las muestras para la prueba se curaron primero a 190°C para formar un cilindro de 6,3 ± 0,3 mm de altura y 13 ± 0,5 mm de diámetro mediante el uso de un tiempo de curado de Tc90 + 8 minutos, después se colocaron las piezas de prueba en el dispositivo NF ISO 815 para comprimir el 25% a 150°C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se soltaron las muestras y se colocaron en una tabla de madera a temperatura ambiente durante 30 minutos antes de medir el cambio de altura.

Procedimientos de ensayo de tracción

- 10 Para las pruebas de tracción se utilizaron los siguientes procedimientos. Las propiedades de tracción se determinaron siguiendo la norma NF ISO 37 y/o ASTM D412. En primer lugar, se curaron a presión láminas de 1,5 mm de grosor en una prensa neumática. Las condiciones de curado se determinaron a partir del resultado de Tc90 (minuto) 90% del tiempo de curado del compuesto cuando se probó en el reómetro MDR o APC a 190°C. La temperatura de curado fue de 190°C y el tiempo de curado fue Tc90 + 8 minutos. A continuación, se cortaron manguernas de la lámina curada de 1,5 mm mediante el uso de la matriz adecuada designada por NF ISO 37 y/o ASTM D412. Por último, se realizaron ensayos de tracción en las manguernas mediante el uso de una máquina de tracción INSTRON® 5565. Se utilizó una velocidad de 200 mm/min.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 20 En este ejemplo, se prepararon la formulación de elastómero Lote maestro EDPM de la Tabla 1 y la formulación de "control" de vulcanización con azufre de la Tabla 2. La Tabla 3 ofrece un resumen de cinco series de muestras, en las que se probaron diversos sistemas de curado en la formulación del lote maestro de EPDM.

Tabla 1	
Formulación del lote maestro "EPDM MB"	
Ingredientes	Phr
Vistalon® 2504 EPDM	100,0
N550 Carbon Black	100,0
Primol® 352 aceite de proceso blanco	40,0
PEG Polietilenglicol	3,0
Stanguard® TMQ Polvo (antioxidante)	1,0
Peso total del lote maestro	244,0
Tabla 2	
Formulación de control de vulcanización con azufre utilizada para curar "EPDM MB" que se encuentra en la TABLA 1	
<u>Ingrediente lote maestro</u>	Partes
"EPDM MB"	244,0
NOTA: 244 PARTES DE "EPDM MB" CONTIENEN 100 PARTES DE CAUCHO	
Ingredientes del "control del azufre"	PHR (partes por 100 de caucho)
Óxido de cinc	5,00
Ácido esteárico	1,00
Azufre (80%)	3,10

MBTS (75%)	2,20				
MBT (80%)	1,64				
TMTD (80%)	0,31				
Control del azufre total =	13,25				
Tabla 3					
Pruebas de formulación con azufre y peróxido del lote maestro de EPDM de la TABLA 1					
# Muestra	1	2	3	4	5
Partes de "EPDM MB" de la Tabla 1	244	244	244	244	244
phr "Control del azufre" de la Tabla 2	13,25	---	--	---	---
phr HVA-2®	---	---	2,0	---	---
phr Luperox® F40KE	---	8,0	---	---	---
phr Luperox® F90P	---	---	4,0	5,28	4,0
ph Vultac® 5	---	---	1,6	2,16	3,6
phr MBTS	---	---	0,4	0,56	0,4
phr Total Curativo	13,25	8,0	8,0	8,0	8,0
Reómetro de matriz móvil a 180°C, 1,677 Hz (100 cpm), 0,5°arc					
Densidad de reticulación (MH - ML) en dN-m	27,5	27,5	21,25	28,0	22,5
Curación por aire caliente a 205°C durante 15 minutos					
Pegajosidad superficial: 10= NO pegajoso; 0=100% pegajoso	10	2,8	9,6	9,8	9,9
Pruebas físicas del elastómero curado					
Resistencia a la rotura por tracción (MPa)	18,0	16,1	10,4	16,5	16,1
% Alargamiento a la rotura	229	169	197	207	331
% Compresión Fijada a 150°C durante 24 horas	93	24	51	31	72

- 5 La muestra Núm. 1 utilizó la formulación de "control" de vulcanización de azufre descrita en la TABLA 2. Cuando se utilizaron 13,25 phr de curativo total, no se observó ninguna pegajosidad superficial (calificación de 10 sobre 10) después de curar el elastómero en un horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos. Sin embargo, se observó un % de compresión muy pobre, del 93%. Una compresión del 100% representa una deformación total y completa bajo el calor y la tensión, por lo que un valor del 93% es casi un fracaso total para una aplicación de sellado, y revela la mala naturaleza de envejecimiento por calor cuando tales resinas se someten a vulcanización con azufre.

10 La muestra Núm. 2 utilizó un peróxido orgánico convencional Luperox® F40KE a 8,0 phr como sistema de curado en el lote maestro de EPDM. El lote maestro de EPDM curado con este peróxido estándar presentaba una pegajosidad superficial considerable, con una calificación muy baja de 2,8 sobre 10 posibles, tras el proceso de curado en horno de aire caliente a 205°C y 15 minutos, y un excelente valor de % de compresión del 24%.

- 15 La muestra Núm. 3 utilizó una formulación enseñada por la Patente de EE.UU. Núm. 6.747.099, que incluye el coagente HVA-2 (N, N'-m-fenileno dimaleimida) para conseguir una superficie libre de pegajosidad, junto con un peróxido orgánico y un compuesto que contiene azufre. El curado en un horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos proporcionó una buena calificación de la superficie de 9,6 sobre 10, pero esta formulación sólo proporcionó un valor intermedio de 51% de deformación por compresión en este compuesto de EPDM.

- 20 La muestra #4 utilizó una formulación de peróxido orgánico de la presente invención, que no incluye el coagente HVA-2 caro y tóxico requerido en formulaciones del arte previo. La muestra Núm. 4 demostró propiedades físicas

inesperadas con el uso de compuestos de disulfuro selectos y al menos un peróxido orgánico. Con sólo 8,0 phr de curado total, la Muestra Núm. 4 proporcionó una reticulación ligeramente superior (MH - ML) en dN-m del EPDM en comparación con el control de azufre de la Muestra Núm. 1, con un excelente índice de curado superficial sin pegajosidad de 9,8 sobre 10 y un valor muy inesperadamente bajo de % de deformación por compresión del 31%, que superó el valor de la Muestra Núm. 3 del estado de la técnica del 51%. La muestra Núm. 4 proporcionó el % de compresión más bajo de todas las muestras probadas en este ejemplo. Esto fue muy inesperado, ya que el coagente HVA-2 se utiliza ampliamente para aumentar el rendimiento de la reticulación con peróxido orgánico y reducir el juego de compresión de los elastómeros reticulados. La muestra Núm. 4 proporcionó un mejor curado superficial al horno de aire caliente, una mayor densidad de reticulación, una resistencia a la tracción a la rotura significativamente mayor (58% mayor) y un menor % de deformación por compresión. La muestra Núm. 4 también proporcionó inesperadamente un 5% más de % de alargamiento a la rotura, a pesar de la mayor densidad de reticulación generada por esta formulación, en comparación con la muestra Núm. 3.

La muestra Núm. 5 utilizó una formulación de peróxido orgánico de la presente invención. La muestra Núm. 5 mejoró aún más el rendimiento de curado de la superficie con aire caliente con una puntuación casi perfecta de 9,9 sobre 10. La densidad de reticulación, la pegajosidad superficial, la resistencia a la tracción y el % de alargamiento superaron a la muestra Núm. 3 del estado de la técnica. La muestra Núm. 5 también tuvo un % de compresión significativamente mejor en comparación con el control de azufre, la muestra Núm. 1. El % de alargamiento mejoró en un 44% (331% frente a sólo 229%), lo que resultó muy inesperado.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se utilizaron formulaciones de peróxido orgánico para curar con aire caliente una mezcla de EPDM y un copolímero de poli(etileno α -olefina). El EPDM puede contener entre un 5% y un 9% de insaturación, que pueden reticularse mediante vulcanización con azufre. Sin embargo, los sistemas de curado por vulcanización con azufre no pueden curar copolímeros de polietileno saturados como el EVA o los copolímeros de poli(etileno α -olefina). La TABLA 4 proporciona la formulación genérica que se utilizó para evaluar una mezcla de 54% y 46% de un copolímero de EPDM y poli(etileno α -olefina).

Tabla 4	
"Lote maestro EPDM + EP "	
EPDM	54
Poli(etileno- α -olefina)	46
Negro de humo y masillas	240
Aceite de proceso	89
Ingredientes totales	429

Tabla5

Pruebas de formulación estándar y novedosa de peróxido de TABLA 4 "lote maestro EPDM + EP"						
# Muestra	1	2	3	4	5	6
Tabla 4 "lote maestro EPDM + EP"	429	429	429	429	429	429
phr Vul-Cup® 40KE	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,0
phr HVA-2®	2,5	---	---	---	---	---
phr TMPTMA	---	---	---	---	---	3,0
ph Vultac® 5	2,0	---	---	4,5	---	---
phr MBTS	0,5	0,67	0,67	0,67	0,67	---
phr DTDM	---	4,5	---	---	---	---
ph Vultac® 7	---	---	---	---	4,5	---
phr CLD-80	---	---	4,5	---	---	---

phr curativo total	10,0	10,17	10,17	10,17	10,17	9,0
Reómetro APC 185°C, 1° arco, 100 cpm, (1,677 Hz)						
MH (dN-m)	10,41	13,22	12,37	11,87	11,82	15,13
MH - ML (dN-m)	8,56	11,70	10,97	10,36	10,36	13,56
Ts1 (min)	0,41	1,20	0,84	0,67	0,79	0,58
Ts2 (min)	0,53	1,95	1,26	0,90	1,10	0,77
Tc50 (min)	0,85	3,46	2,74	1,66	2,19	1,43
Tc90 (min)	2,71	5,13	7,35	3,83	5,87	3,17
Curación en horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos						
Pegajosidad superficial: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso				0	10	10
				8	9,5	0

La Muestra 1 utilizó una formulación enseñada por Patente de EE.UU. Núm. 6.747.099, que incluye el coagente HVA-2, junto con un peróxido orgánico y un compuesto que contiene azufre. El HVA-2 es un coagente de reacción rápida que da lugar a una reacción de reticulación más rápida y, por tanto, a tiempos de chamuscado ts1 y ts2 más cortos, lo que puede dificultar la mezcla del elastómero. Esta formulación de la Muestra 1 no proporcionó ninguna mejora en la pegajosidad de la superficie con respecto al peróxido estándar de la Muestra 6. Tanto la formulación de peróxido orgánico de la técnica anterior (Muestra 1) como el sistema estándar de curado con peróxido orgánico (Muestra 6) proporcionaron un pobre índice de curado superficial de 0.

El sistema de curado con peróxido estándar de la Muestra 6 proporcionó la mayor cantidad de reticulación (MH-ML) en dN-m, lo que demuestra que la cantidad de reticulación del caucho tiene poco que ver con la inhibición por oxígeno de la reticulación en la superficie del caucho.

Por el contrario, las Muestras 2, 3, 4 y 5, que utilizaron formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención, proporcionaron un excelente rendimiento de curado superficial con índices de 10, 10, 8 y 9,5, respectivamente, en la mezcla de EPDM y copolímero de poli(etileno α -olefina). Además, estas composiciones proporcionaron tiempos de chamuscado inesperadamente más largos, de acuerdo con los valores de Ts1 y Ts2 minutos. Los tiempos de chamuscado más largos son deseables para las operaciones de extrusión continua.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se utilizaron formulaciones de peróxido orgánico para curar con aire caliente poli(etileno vinil acetato) (EVA). Una de las principales ventajas de los sistemas de curado con peróxido orgánico es su capacidad para reticular polímeros totalmente saturados. Uno de estos polímeros útiles es el poli(etileno vinil acetato) o EVA. Como se muestra en la TABLA 6, se utilizó una formulación de peróxido orgánico de la presente invención, etiquetada "SYSTEM-F90", para curar EVA en un horno de aire caliente a 205 °C durante 15 minutos, y se comparó con una formulación de peróxido orgánico estándar consistente únicamente en Luperox® F40KEP.

Tabla 6	
"SYSTEM-F90"	
Luperox® F90P	66,67%
Vultac® 5	26,67%
MBTS	6,66%

La formulación de peróxido "SYSTEM-F90" se probó para ver si podía curar con aire caliente con éxito la formulación de elastómero EVA descrita en la TABLA 7, que es un polímero totalmente saturado que no puede curarse con azufre. La formulación de elastómero EVA se curó en un horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos con la formulación "SYSTEM-F90" (2,125 phr), y con Luperox® F40KEP (2,125 phr). La reticulación de la lámina de EVA en un horno de aire caliente proporcionó una superficie curada significativamente mejorada con SYSTEM-F90, que tenía un índice de pegajosidad superficial de 9,5 de acuerdo con el ensayo de papel tisú facial, en comparación con el peróxido estándar Luperox® F40KEP, con un índice de pegajosidad superficial de 6,0 mediante el uso del ensayo de papel tisú facial.

Tabla 7	
Formulación de elastómero EVA	
	phr
Evatane® 3345PV	100
Negro de humo N550	100
Primol® 352 aceite de proceso	40
Polietilenglicol	3
Stanguard® TMQ Polvo	1
Total	244

Ejemplo 4

- 5 En este ejemplo, se utilizaron formulaciones de peróxido orgánico para curar con aire caliente el compuesto de caucho "EPDM MB" descrito en la tabla 1. Las formulaciones de peróxido orgánico fueron similares a la formulación "SYSTEM-F90" proporcionada en la tabla 6, excepto que el componente Luperox® F90P se sustituyó por otros peróxidos para producir las formulaciones "SYSTEM-101", "SYSTEM-DCP" y "SYSTEM-231" mostradas en la tabla 8, manteniendo iguales los demás aditivos. La concentración de peróxido utilizada en cada formulación se ajustó a un contenido igual de oxígeno activo mediante el uso de Luperox® F90P como control.

Tabla 8				
Ejemplos de formulaciones de peróxido orgánico para la reticulación de elastómeros en un horno de aire caliente, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención				
Nombre de la formulación	SISTEMA -F90	SISTEMA -101	SISTEMA -DCP	SISTEMA -231
Piezas por 100 de caucho	phr	phr	phr	phr
Luperox® F90P	5,336	-	-	-
Luperox® 101XL45	-	8,751	-	-
Di-Cup® R	-	-	7,416	-
Luperox® 231XL40	-	-	-	10,417
Vultac® 5	2,136	2,136	2,136	2,136
MBTS	0,528	0,528	0,528	0,528
Curación en horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos				
Pegajosidad superficial: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso			10	10 10 10

- 10 Estas formulaciones de peróxido enumeradas en la tabla 8 se mezclaron con el compuesto "EPDM MB" enumerado en la tabla 1, en las cargas phr proporcionadas en la tabla 8. Las láminas de EPDM compuestas que contenían cada uno de estos peróxidos se curaron con aire caliente en un horno mediante el uso del procedimiento estándar aquí descrito, es decir, a 205°C durante 15 minutos. Se encontró que todas las formulaciones de peróxido presentadas en la tabla 8 proporcionaron inesperadamente una superficie libre de pegajosidad después de ser curadas en el horno de
- 15 aire caliente. Esto se determinó basándose en la falta de adherencia del papel tisú facial a la superficie de caucho caliente, de acuerdo con la prueba del papel tisú facial. Por el contrario, el curado de la misma composición de lámina de caucho sólo con los peróxidos estándar correspondientes (es decir, con formulaciones que incluían únicamente el peróxido sin los aditivos Vultac® 5 y MBTS) dio como resultado una cobertura casi completa de la superficie de caucho con papel de seda, lo que indica un curado superficial deficiente.

- 20 **Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)**

- 5 En este ejemplo, se utilizaron formulaciones de peróxido orgánico para curar con aire caliente el lote maestro de elastómero de EPDM descrito en la tabla 1. Se encontró inesperadamente que los organofosfitos mezclados con Luperox® F40KEP daban como resultado una superficie sustancialmente libre de pegajosidad cuando se reticulaba en un horno de aire caliente, como se muestra en la tabla 9. El lote maestro de elastómero EPDM se describe en la TABLA 1 y el control de azufre se describe en la tabla 2. Los datos de la TABLA 9 (en particular las Muestras Núm. 4, 6, 7 y 8, que tenían superficies sustancialmente libres de pegajosidad) ilustran la eficacia de los organofosfitos para proporcionar superficies con menos pegajosidad que el peróxido estándar mostrado en la Muestra Núm. 2, TABLA 9.

Tabla 9									
Efecto de los aditivos de fosfito en la pegajosidad de la superficie al utilizar peróxidos orgánicos Curado de EPDM en un horno de aire caliente a 205°C, 15 min.									
# Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	
Piezas del lote maestro EPDM (Tabla 1)	244	244	244	244	244	244	244	244	244
phr Curado de azufre (Tabla 2)	13,25	---	---	---	---	---	---	---	---
phr Luperox® F40KEP	---	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
ph Irgafos® 168	---	---	1,0	3,0	5,0	---	---	---	---
phr TPP (fosfito de trifenilo)	---	---	---	---	---	1,0	3,0	5,0	---
Reómetro APC Curado a 185°C, 1° de arco, 100 cpm (1,667 Hz)									
MH - ML (dN-m)	26,78	28,30	26,31	21,83	18,18	26,00	16,46	9,67	
Curado en horno de aire caliente a 205°C, 15 minutos, después prueba de adherencia superficial con pañuelo facial.									
Pegajosidad superficial: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso			10	0	7,5	8,4	7,2	8,8	8,7 9,2

10 **Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención)**

- 15 En este ejemplo, se utilizaron formulaciones de peróxido orgánico para curar con aire caliente el lote maestro de elastómero de EPDM descrito en la tabla 1. Se descubrió inesperadamente que los ELAI (estabilizadores ligeros de aminas impedidas) mezclados con Luperox® F40KEP daban como resultado una superficie sustancialmente libre de pegajosidad cuando se reticulaban en un horno de aire caliente, como se muestra en la TABLA 10. El lote maestro de elastómero EPDM se describe en la TABLA 1 y el control de azufre se describe en la tabla 2. Los datos de la TABLA 10 muestran que el uso de varios ELAI (particularmente en las Muestras # 4, 7 y 8) proporcionó un mejor rendimiento de curado (MH - ML en dN-m) y superficies con menos pegajosidad comparado con el peróxido estándar mostrado en la Muestra # 2, TABLA 10.

Tabla 10									
Efecto de los aditivos estabilizadores livianos de aminas impedidas sobre la pegajosidad de la superficie al utilizar peróxidos orgánicos para curar EPDM en un horno de aire caliente a 205°C, 15 min.									
# Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	
Piezas lote maestro EPDM Tabla 1	244	244	244	244	244	244	244	244	244
phr Curación de azufre (Tabla 2)	13,25	---	---	---	---	---	---	---	---
phr Luperox® F40KEP	---	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
ph Tinuvin® 770	---	---	1,0	3,0	5,0	---	---	---	---
phr Chimassorb® 994	---	---	---	---	---	1,0	3,0	5,0	---
Reómetro APC Curado a 185°C, 1° de arco, 100 cpm (1,667 Hz)									
MH - ML (dN-m)	26,78	28,30	27,13	25,20	24,40	26,72	24,53	22,63	
Curado en horno de aire caliente a 205°C, 15 minutos, después prueba de adherencia superficial con pañuelo facial.									

Pegajosidad superficial: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso	10	0	6,5	8,5	6,5	5,0	9,0	8,0
--	----	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se utilizaron formulaciones de peróxido orgánico para curar con aire caliente el lote maestro de elastómero de EPDM descrito en la tabla 1. Se descubrió inesperadamente que el CN9102® uretano alifático alifático mezclado con Luperox® F40KEP daba como resultado una superficie sustancialmente libre de pegajosidad cuando se reticulaba en un horno de aire caliente, como se muestra en la tabla 11.

Tabla 11				
El CN9102® alil uretano alifático es capaz de proporcionar una superficie sin pegajosidad al curar elastómeros en presencia de aire caliente con peróxidos orgánicos Curado de EPDM en un horno de aire caliente a 205°C, 15 min.				
# Muestra	1	2	3	
Lote maestro EPDM (de la Tabla 1) partes	244	244	244	
phr Vul-Cup® 40KE	6,0	6,0	6,0	
ph CN9102® de Sartomer	3,0	6,0	10,0	
Reómetro APC Curado a 185°C, 1° de arco, 100 cpm (1,667 Hz)				
ML (dN-m)	1,33	1,28	1,18	
MH (dN-m)	15,47	16,55	13,45	
MH - ML (dN-m)	26,78	28,30	27,13	
Ts1 (min)	0,46	0,46	0,50	
Tc90 (min)	1,59	1,62	1,64	
Curado en horno de aire caliente a 205°C, 15 minutos, después prueba de adherencia superficial con pañuelo facial.				
Pegajosidad superficial: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso			9,8	8,5 10

Ejemplo 8

En este ejemplo, ilustrado en la tabla 12, se mezcló un peróxido orgánico de tipo monoperoxycarbonato (Luperox® TBEC) con compuestos que contienen azufre para curar el lote maestro de EPDM de la tabla 1 en aire caliente. Esta formulación de peróxido proporcionó inesperadamente una superficie libre de pegajosidad con una calificación de 10 (completamente libre de pegajosidad) tras el curado en el horno de aire caliente. Luperox® TBEC se descompone más rápido que Vul-Cup® 90 debido a la menor vida media a 185°C, sin embargo la ventaja es el tiempo de curado significativamente más corto (Tc90 minutos).

Tabla 12			
Mediante el uso de Luperox® TBEC para proporcionar una superficie libre de pegajosidad en presencia de oxígeno atmosférico al curar EPDM en un Horno de Aire Caliente a 205°C durante 15 min, de acuerdo con la práctica de nuestra invención.			
# Muestra	1	2	3
Lote maestro EPDM (de la Tabla 1) partes	244	244	244
phr Vul-Cup® 90P	5,61	4,75	---
phr Luperox® TBEC	---	---	9,0
ph Vultac® 5	---	1,9	2,7
phr MBTS		0,47	0,70

Reómetro APC Curado a 185°C, 1° de arco, 100 cpm (1,667 Hz)			
MH - ML (dN-m)	34,72	25,04	14,98
Tc90 (min)	3,31	3,03	0,40
Curado en horno de aire caliente a 205°C, 15 minutos, después prueba de adherencia superficial con pañuelo facial.			
Pegajosidad superficial: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso	0	10	10

Ejemplo 9

- 5 En este ejemplo, se incrementó el tiempo de chamuscado a la vez que se proporcionó un curado superficial sin pegajosidad deseable de un compuesto de EPDM en un horno de aire caliente (a 205°C, 15 min) cuando se usaron formulaciones de peróxido orgánico de la presente invención. Con la mezcla sinérgica de 4-hidroxi TEMPO y MTBHQ con compuestos que contienen azufre y Luperox® F90P se obtuvo un tiempo de quemado más largo, una mayor cantidad de reticulación y un tiempo de curado más corto.

La sinergia inesperada puede describirse mediante el uso de la ecuación:

$$10 \quad \text{EFICIENCIA} = [(MH - ML) \times Ts2] \div (Tc90 - Ts2)$$

en la que un valor de eficacia más elevado indica una mayor eficacia del tiempo de quemado con respecto al efecto sobre el estado de curado y el tiempo de curado para la formulación de peróxido.

Tabla 13						
Aumento del tiempo de escorchado mientras se proporciona un curado superficial sin pegajosidad al utilizar peróxidos orgánicos para curar EPDM en un horno de aire caliente a 205°C, 15 min.						
# Muestra	1	2	3	4	5	6
Piezas EPDM MB Tabla 1	244	244	244	244	244	244
phr Curación de azufre (Tabla 2)	13,25	---	---	---	---	---
phr Luperox® F90P	---	5,61	4,31	4,88	4,88	4,88
ph Vultac® 5	---	---	1,72	1,95	1,95	1,95
phr 4-hidroxi TEMPO	---	---	---	0,92	0,46	---
phr MTBHQ	---	---	---	---	0,46	0,92
phr MBTS	---	---	0,43	0,48	0,48	0,48
Reómetro APC Curado a 185°C, 1° de arco, 100 cpm (1,667 Hz)						
Ts2 tiempo de chamuscado (min.)	0,73	0,39	0,51	0,56	0,67	0,72
Tc90 (minutos)	6,17	3,31	3,03	3,19	3,39	3,50
MH - ML (dN-m)	22,31	34,72	25,04	20,77	21,13	18,83
EFICIENCIA	2,99	4,64	5,07	4,42	5,20	4,88
Curado en horno de aire caliente a 205°C, 15 minutos, después prueba de adherencia superficial con pañuelo facial.						
Pegajosidad superficial: 10=no pegajoso; 0=muy pegajoso	10	0	10	9,8	10	9,8

- 15 La formulación proporcionada en la Muestra #5 de la tabla 13 proporciona un enorme valor de EFICIENCIA de 5,20 frente a sólo 2,99 para el control de curado con azufre proporcionado en la Muestra #1. El aumento del tiempo de quemado con respecto al tiempo de curado para la Muestra #5 se logró con la mezcla de 0,46 phr de 4-hidroxi TEMPO con 0,46 phr de MTBHQ para un total de 0,92 phr para la mezcla 50:50. Esta EFICIENCIA de 5,20 es mayor que el valor de 4,42 obtenido por la Muestra #4 con el uso de 0,92 phr de 4-hidroxi TEMPO, y también mayor que 4,88 para

la Muestra #6 con el uso de 0,92 phr de MTBHQ. Además, la superficie final curada al horno de aire caliente para la Muestra Núm. 5 fue superior, con una puntuación de 10 (es decir, completamente libre de pegajosidad). Así, la Muestra Núm. 5 de la TABLA 13 proporciona no sólo una superficie completamente libre de pegajosidad cuando se cura en presencia de oxígeno atmosférico usando un horno de aire caliente, sino un deseable tiempo de quemado más largo para una mejor extrusión y procesamiento antes del curado.

Una ventaja de las formulaciones de peróxido de la presente invención es la capacidad de utilizar los equipos de procesamiento y reticulación de curado con azufre existentes que están presentes actualmente en las plantas de fabricación, al tiempo que se puede sustituir el curado con azufre por un peróxido orgánico con pocos o ningún ajuste en las operaciones de fabricación. La ventaja añadida es la mejora de la productividad, al reducirse el tiempo de ciclo debido a la menor Tc90, al tiempo que se mejoran significativamente las propiedades físicas del caucho reticulado. Los enlaces cruzados carbono-carbono generados por un peróxido orgánico permiten utilizar mejor todas las capacidades de ingeniería del elastómero, ya que se trata de una estructura que existe en la propia columna vertebral del polímero.

Ejemplo 10

Curado de Vamac® DP, un copolímero de poli(acrilato de etileno) en horno de aire caliente a 200°C durante 15 minutos.

Tabla 14		
Corrida #	1	2
DuPont VAMAC® DP	100,00	100,00
Carbon black N550	87,00	87,00
Chemtura Naugard® 445	1,00	1,00
Ácido esteárico	0,50	0,50
R. T. Vanderbilt Vanfre® VAM	0,50	0,50
Arkema Di-Cup® 40C	6,00	5,89
Arkema MLPC, Vultac® 5	0,00	0,09
R. T. Vanderbilt Altax® (MBTS)	0,00	0,02
72% TAIC en sílice	2,00	0,00
Sartomer SR-350 (TMPTMA)	0,00	1,75
APC 173C, 1° de arco, 100 cpm: MH (dN-m)	17,90	20,40
Reticulación en un horno de aire caliente a 200°C durante 15 minutos, seguida de la prueba de pegajosidad.		
Prueba de pegajosidad del tejido facial donde: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso	0	8

En el Ejemplo 10, la tabla 14 muestra la reticulación de un elastómero de poli(acrilato de etileno) denominado Vamac® DP. Mediante el uso de una novedosa mezcla (Corrida #2) de peróxido de dicumilo, Vultac® 5 un poli(disulfuro de t-amilfenol), MBTS (disulfuro de mercaptobenzotiazol), y TMPTMA (trimetacrilato de trimetilolpropano) el elastómero se reticula en un horno de aire caliente a 200°C durante 15 minutos, proporcionando una superficie curada muy buena con una calificación de 8 sobre 10 basada en la prueba del papel tisú facial. El sistema de peróxido estándar (Corrida #1) que utiliza un coagente TAIC proporcionó una superficie pegajosa con una puntuación de 0 sobre 10.

Ejemplo 11

Curado del elastómero EPDM en horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos.

Tabla 15		
Corrida #	1	2
ExxonMobil Vistalon® 2504 EPDM	100,00	100,00
N550 Carbon Black	270,00	270,00

Sunpar® 2280 aceite de proceso	160,00	160,00
Stanguard® TMQ Polvo antioxidante	2,00	2,00
Arkema Luperox® F90P	0,00	4,66
Arkema Luperox® 101	9,33	4,66
Arkema MLPC Vultac® 5	3,73	3,73
R. T. Vanderbilt Altax® (MBTS)	0,94	0,94
APC, 200°C, 1° arco, 100 cpm: MH (dN-m)	7,64	4,25
Curado en horno de aire caliente @205°C durante 15 minutos seguido de la prueba de adherencia		
Prueba de pegajosidad del tejido facial donde: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso	10	10

En este ejemplo se cura una formulación de EPDM mediante el uso de dos mezclas de peróxido novedosas como se enseña en la práctica de nuestra invención. La primera composición de peróxido (Corrida #1), es una novedosa mezcla de Luperox® 101 cuyo nombre químico es 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano con Vultac® 5 y MBTS. La segunda composición (Corrida #2), es una mezcla novedosa de Luperox® F90P cuyo nombre químico es m/p-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, Luperox® 101 cuyo nombre químico es 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, junto con Vultac® 5 y MBTS. Ambas formulaciones novedosas dieron como resultado una superficie completamente curada cuando el elastómero se curó en un horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos.

Ejemplo 12

Curado del elastómero EPDM en horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos.

Tabla 16			
# Muestra	1	2	3
Piezas EPDM MB Tabla 1	244	244	244
phr Luperox® F90P	3,85	3,85	3,85
ph Vultac® 5	1,54	1,54	1,54
phr MBTS	0,38	0,38	0,38
phr 4-OHT	0,36	0,36	0,36
phr MTBHQ	0,36	0,36	0,36
phr TAC (cianurato de trialilo)	1,20	---	---
phr TAIC (isocianurato de trialilo)	---	1,20	---
phr TMPTMA (trimetacrilato de trimetilolpropano)	---	---	1,20
Reómetro APC Curado a 185°C, 1° de arco, 100 cpm (1,667 Hz) 15 minutos			
ML (dN-m)	1,32	1,30	1,31
MH (dN-m)	19,41	19,52	23,69
MH - ML (dN-m)	18,09	18,21	22,38
Ts1 tiempo de chamuscado (min.)	0,55	0,55	0,56
Ts2 tiempo de chamuscado (min.)	0,70	0,70	0,71
Tc50 (minutos)	1,49	1,50	1,85
Tc90 (minutos)	3,47	3,46	4,14

ES 3 016 647 T3

Curado en horno de aire caliente a 205°C durante 15 minutos y, a continuación, prueba del tejido facial.			
Pegajocidad superficial: 10=sin pegajosidad; 0=100% pegajoso	10	10	10

- 5 El Ejemplo 12 ilustra tres mezclas de peróxido novedosas que proporcionaron todas elastómeros de EPDM excelentemente curados con Sin Pegajocidad (calificación de 10 sobre 10) en las que estas mezclas de peróxido novedosas tenían tres cosas en común: Luperox® F90P, Vultac® 5, MBTS en el que el coagente reticulante era TAC, TAIC o TMPTMA, como parte de la composición novedosa para aumentar el estado de curado sin dejar de proporcionar una superficie curada al aire caliente 100% libre de pegajosidad.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de peróxido orgánico que comprende:
al menos un peróxido orgánico; y
al menos un compuesto que contenga azufre,
5 en el que la formulación no incluye ninguna poli-maleimida bis-, tri- o superior, ni poli-citraconimidas bis-, tri- o superior,
en el que el al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo formado por poli(disulfuro de t-amilfenol), poli(disulfuro de t-butilfenol), 4,4-ditiodimorfolina, disulfuro de N,N'-caprolactama y una combinación de los mismos, o en el que el al menos un compuesto que contiene azufre incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre,
10 en el que el al menos un compuesto que contiene azufre está en una cantidad de 5 a 70 % en peso basado en la formulación total de peróxido orgánico, y
en la que las cantidades del al menos un peróxido orgánico y del al menos un compuesto que contiene azufre se seleccionan de forma que la formulación sea capaz de curar una composición de elastómero en presencia total o parcial de oxígeno.
15 2. Un procedimiento para fabricar la formulación de peróxido orgánico de la reivindicación 1 que comprende mezclar el al menos un peróxido orgánico y el al menos un compuesto que contiene azufre.
3. Una composición de elastómero que comprende:
al menos un elastómero;
al menos un peróxido orgánico; y
20 al menos un compuesto que contenga azufre,
en la que la composición no incluye ninguna poli-maleimida bis-, tri- o superior, ni ninguna poli-citraconimida bis-, tri- o superior,
en el que el al menos un compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo formado por poli(disulfuro de t-amilfenol), poli(disulfuro de t-butilfenol), 4,4-ditiodimorfolina, disulfuro de N,N'-caprolactama y una combinación de los
25 mismos, o en el que el al menos un compuesto que contiene azufre incluye disulfuro de benzotiazilo y al menos un compuesto adicional que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en poli(t-amilfenol disulfuro), poli(t-butilfenol disulfuro); 4,4-ditiodimorfolina, o disulfuro de N,N'-caprolactama,
en el que el al menos un compuesto que contiene azufre está en una cantidad de 1 a 20 phr, y
en la que la composición de elastómero es curable en presencia total o parcial de oxígeno.
30 4. Un proceso para curar una composición de elastómero, dicho proceso comprende: curar una composición de elastómero de acuerdo con la reivindicación 3 en presencia de oxígeno.
5. Una formulación de peróxido orgánico de acuerdo con la reivindicación 1 comprende además al menos un coagente reticulante seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimetracrilato de trimetiloilpropano, triacrilato de trimetiloilpropano, diacrilato de zinc y dimetacrilato de
35 zinc.
6. Un artículo elastomérico que comprende una composición elastomérica curada de acuerdo con la reivindicación 3 que tiene una pegajosidad superficial de entre 7 y 10 medida de acuerdo con el ensayo de papel tisú facial descrito en la sección "Ensayos y procedimientos" de la descripción.