



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 285 446**

(51) Int. Cl.:
C08G 77/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04719394 .1**

(86) Fecha de presentación : **11.03.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1601711**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **07.12.2005**

(54) Título: **Disminución de la temperatura de reticulación durante la reticulación en caliente de polímeros orgánicos.**

(30) Prioridad: **12.03.2003 DE 103 10 806**

(73) Titular/es: **Degussa Initiators GmbH & Co. KG.
Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 3
82049 Pullach, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

(72) Inventor/es: **Kunz, Martin;
Lisch, Dietmar y
Zeiss, Werner**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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

Disminución de la temperatura de reticulación durante la reticulación en caliente de polímeros orgánicos.

5 La invención se refiere al ámbito de la producción de polímeros orgánicos reticulados en caliente (vulcanizados en caliente), particularmente de poliorganosiloxanos, por catalizadores de reticulación.

Los objetos de caucho de silicona vulcanizada en caliente (poliorganosiloxanos reticulados) encuentran amplia aplicación debido a su buena estabilidad a la temperatura, resistencia a agentes químicos, inercia, transparencia, elasticidad, etc.

10 La producción de artículos de caucho de silicona vulcanizados en caliente comprende por norma un proceso de extrusión o de moldeo por inyección con reticulación posterior con una mayor temperatura en el interior o en el exterior de un molde.

15 Para la reticulación en caliente o vulcanización de caucho de silicona se emplean peróxidos orgánicos. Se conoce cómo introducir por mezclado tales peróxidos en amasadoras o en molinos de cilindros en el caucho de silicona y procesar estos compuestos después en extrusoras, máquinas de moldeo por inyección, prensas u otros dispositivos de conformación. Después de la conformación se introduce entonces la reacción de reticulación por el ajuste de la correspondiente temperatura elevada. Para esto sirven dispositivos posteriores, como por ejemplo, hornos de infrarrojo, aire caliente, moldes calientes y similares. En cualquier caso se tiene que alcanzar la temperatura de degradación del peróxido introducido. Dependiendo del tipo de peróxido introducido, por tanto, se tienen que usar temperaturas correspondientemente altas.

25 De manera similar también se realiza la reticulación de otros polímeros orgánicos mediante peróxidos orgánicos.

Un factor de costes esencial en estos métodos de reticulación en caliente es el calentamiento del polímero que se tiene que reticular, necesario para conseguir la temperatura de degradación del peróxido. Además, por las temperaturas relativamente elevadas requeridas también son necesarias las correspondientes medidas que se hacen más complejas cuanto mayor es la temperatura requerida. Una posibilidad para disminuir las temperaturas de reticulación requeridas mediante, por ejemplo, adiciones con acción catalítica, hasta ahora todavía no se ha descubierto. Era satisfactoria una disminución de los tiempos de reticulación manteniendo las temperaturas a un nivel elevado.

35 A partir de la Solicitud Publicada de Patente japonesa Sho 60-120755 se conoce cómo aumentar, en composiciones de goma de silicona de endurecimiento al calor, la velocidad de endurecimiento por la adición de un polisilalquilen-siloxano, polisilano o carbosilano, que presente en la molécula al menos dos enlaces SiH. Una disminución de la temperatura de endurecimiento no se puede observar o deducir de este documento. Todos los ejemplos trabajan a entre 170 y 200°C y a una presión de 30 kg/cm².

40 Por tanto, la invención tiene el objetivo de disminuir la temperatura para la reacción de reticulación a un intervalo de temperaturas menor que hasta ahora no se podía usar para el correspondiente peróxido orgánico usado sin tener que aceptar un empeoramiento de las características de los productos reticulados.

45 Este objetivo se resuelve de acuerdo con la invención por el uso de poliorganohidrogenosiloxano en una cantidad de entre el 0,1 y el 10% en peso respecto a 100 partes en peso de polímero como medio para la disminución de la temperatura de reticulación en la reticulación en caliente de polímeros orgánicos con peróxidos orgánicos.

50 Sorprendentemente, también se consigue de acuerdo con la invención realizar la reticulación en caliente de los polímeros orgánicos a temperaturas que son claramente inferiores a la temperatura de degradación del respectivo peróxido orgánico usado. Se logra alcanzar, dependiendo del tipo del polímero que se tiene que reticular y del peróxido orgánico usado, una rápida vulcanización a temperaturas que están entre 20 y 50°C por debajo que la temperatura de degradación del peróxido orgánico, a la que se tenía que realizar hasta ahora la vulcanización en caliente.

55 Por tanto, otro objeto de la invención es un método para la reticulación de polímeros por calentamiento en presencia de al menos un peróxido orgánico, que se caracteriza porque como catalizador de reticulación se añade poliorganohidrogenosiloxano en una cantidad de entre el 0,1 y el 10% en peso respecto a 100 partes en peso de polímero y se realiza el endurecimiento a una temperatura que se sitúa al menos 20°C por debajo de la temperatura de degradación del peróxido.

60 A pesar de esta menor temperatura de reticulación alcanzada de acuerdo con la invención, las características del producto no empeoran, sino que en muchos casos incluso mejoran. De este modo, de acuerdo con la invención no solamente se consigue un considerable ahorro de energía, sino que mejora la flexibilidad en la adaptación de las condiciones del método, el grado de reticulación aumenta en muchos casos, la coloración amarilla del producto disminuye y se pueden usar peróxidos que hasta ahora no eran adecuados debido a las elevadas temperaturas de degradación para la reticulación en caliente, que pueden sustituir peróxidos que pueden degradarse a baja temperatura, que, sin embargo, presentan desventajas respecto al olor, producción de coloración amarilla y similares.

Los poliorganohidrogenosiloxanos usados de acuerdo con la invención como catalizadores de reticulación son conocidos y están disponibles en el mercado. Se trata de polímeros de cadena abierta ramificados o no ramificados con hasta 1000 unidades de Si o también polímeros cíclicos. Se usan preferiblemente polimetilhidrogenosiloxanos de cadena abierta, particularmente preferiblemente aquellos cuyos elementos internos de la cadena se componen esencialmente de unidades de CH_3SiH . Sin embargo, también se pueden presentar grupos CH_3SiCH_3 , suponiendo que por molécula de siloxano se presenten más de dos grupos CH_3SiH . Preferiblemente, al menos un 30% de los elementos de la cadena, particularmente preferiblemente al menos un 50% de los elementos de la cadena, se tienen que componer de grupos CH_3SiH . Los grupos CH_3 se pueden sustituir completamente o parcialmente por otros grupos alquilo o arilo.

La cantidad del poliorganohidrogenosiloxano tiene que comprender, como se ha mencionado anteriormente, al menos un 0,1% en peso, respecto a 100 partes en peso de polímero, cantidades de más del 10% en peso no son necesarias y no producen ninguna ventaja adicional. Preferiblemente se usa una cantidad de entre el 0,5 y el 5% en peso.

Los poliorganohidrogenosiloxanos usados de acuerdo con la invención presentan, dependiendo de la longitud de la cadena de su molécula, una consistencia entre líquida con ligero movimiento y oleosa o ccrea, pero todavía adecuada para el amasado en caliente.

Como peróxidos orgánicos se pueden usar para la vulcanización en caliente de acuerdo con la invención básicamente los miembros de los siete grupos de peróxidos orgánicos, de hecho, diacilperóxidos, perésteres, dialquilperóxidos, percetales, peróxidos de cetonas, peróxidos de hidrógeno y peroxidicarbonatos. Son particularmente preferidos, debido a su buena adecuación, los percetales, entre éstos, se prefiere particularmente el TMCH (1,1-di(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano). Otro grupo muy adecuado son los dialquilperóxidos. Entre ellos se prefiere el DHBP (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano). Sin embargo, también son adecuados otros dialquilperóxidos, como por ejemplo, el dicumilperóxido DCUP.

También son adecuados los diacilperóxidos, donde por ejemplo el peróxido de dilauroilo se ha demostrado que es interesante, perésteres, como terc-butilperoxiéster, por ejemplo, TBPA y TBPB, donde aquellos perésteres sin grupos aromáticos son más adecuados que aquellos con grupos aromáticos, peróxidos de cetonas como CHP, peróxido de dicarbonatos y peróxidos de hidrógeno.

Las cantidades de peróxido que se usan normalmente para la reticulación en caliente se sitúan por lo general entre el 0,1 y el 5% en peso.

El intervalo de entre el 0,1 y el 10% en peso de poliorganohidrogenosiloxano respecto al polímero se adecua sobre todo para la reticulación de caucho de silicona. Con otros polímeros, que no se construyen basados en siloxano, son suficientes normalmente cantidades cercanas al límite inferior de este intervalo para conseguir la disminución pretendida de la temperatura. Ya que en este caso el poliorganohidrogenosiloxano catalíticamente activo representa una sustancia extraña en el polímero reticulado en caliente, se trabaja preferiblemente con la menor cantidad todavía adecuada.

Una ventaja particular del funcionamiento de acuerdo con la invención consiste en que se puede conseguir incluso una vulcanización en caliente con temperaturas a las que hasta ahora no se pudo conseguir en absoluto una reticulación con el mismo peróxido. De este modo, se observa en la representación gráfica de la Figura 2 del dibujo adjunto, que, de acuerdo con la invención, se pudo lograr una reticulación de un caucho de silicona determinada con el mismo peróxido orgánico y con la misma cantidad incluso a 110°C, que, en ausencia del catalizador de reticulación polimetilhidrogenosiloxano, solamente se puede conseguir de forma satisfactoria a 140°C.

Como se ha mencionado, el uso de poliorganohidrogenosiloxanos de acuerdo con la invención se adecua generalmente para la disminución de la temperatura en la reticulación en caliente de polímeros orgánicos mediante peróxidos orgánicos. De este modo, la disminución de la temperatura de acuerdo con la invención actúa típicamente en resinas de poliéster insaturadas, como por ejemplo, resinas de ácido ortoftálico, resina de etilenvinilacetato (EVA), resinas de polivinilalcoholes (PVA), caucho de etileno propileno dieno (EPDM), caucho de estírol-butadieno (SBR) y caucho de nitrilbutadieno (NBR). Tales plásticos que se pueden endurecer con peróxidos orgánicos presentan enlaces dobles olefínicos que parecen esenciales para el efecto de la disminución de la temperatura de reticulación logrado por el uso de poliorganohidrogenosiloxanos de acuerdo con la invención.

Por la disminución de la temperatura de reticulación o de vulcanización lograda de acuerdo con la invención se consigue alcanzar, en las composiciones preferidas, un menor intervalo de temperaturas en el que se puede lograr una reticulación sin presión. Por tanto, de acuerdo con la invención, es posible realizar la reticulación de polímeros, que hasta ahora solamente se podía realizar a una temperatura que hacía necesaria la aplicación de presión, ahora también sin presión, a pesar de que se usa el mismo peróxido orgánico. La reticulación sin presión posibilitada de este modo significa una mejora considerable y una simplificación en la producción de objetos endurecidos por calor que se componen por ejemplo de goma de silicona o resina de poliéster. Particularmente, de este modo se pueden producir mejor piezas preformadas más complejas.

ES 2 285 446 T3

Los siguientes ejemplos explican la invención junto con el dibujo adjunto. En el dibujo se representan:

En la Figura 1, el desarrollo del endurecimiento, medido como momento de torsión en la reticulación de caucho de silicona con DHPBP a temperaturas de entre 130 y 160°C en presencia y ausencia de polimetilhidrogenosiloxano.

En la Figura 2 se muestra el desarrollo del endurecimiento de otra composición como en la Figura 1 a temperaturas de entre 110 y 140°C.

En la Figura 3 se muestra el desarrollo del endurecimiento en otra composición más como en Figura 1 a temperaturas de entre 140°C y 160°C.

En la Figura 4 se muestra el desarrollo del endurecimiento en otra composición más como en Figura 1 a temperaturas de entre 120 y 140°C.

Ejemplo 1

En un molino de cilindros se mezclan respectivamente 100 g de caucho de silicona (R401/60U) con un 0,6% en peso de DHPBP. A una mezcla de acuerdo con la invención se añadió además polimetilhidrogenosiloxano al 1% (MH-15). Las mezclas obtenidas se calentaron a diferentes temperaturas de entre 130 y 160°C y se determinaron, con un reómetro disponible en el mercado, el momento de torsión y el grado de reticulación de acuerdo con la DIN 53529.

Los resultados obtenidos se representan en la Figura 1.

Como muestra la Figura 1, en ausencia del polimetilhidrogenosiloxano a temperaturas de hasta 135°C prácticamente no se produce reticulación. Después de 20 minutos de calentamiento, la viscosidad ha aumentado de forma apenas medible. En la composición de acuerdo con la invención, por el contrario, se consigue a estas temperaturas ya un considerable endurecimiento que se caracteriza por un valor del momento de torsión de entre 20 y 32 dNm.

Ejemplo 2

Como se describe en el Ejemplo 1, el mismo caucho de silicona se vulcanizó con un 2% en peso de TMCH-75-AL como ensayo comparativo y con adición posterior de un 2% en peso de polimetilhidrogenosiloxano a temperaturas entre 110 y 140°C. La Figura 2 del dibujo muestra que a entre 110 y 120°C en el ensayo comparativo sin catalizador de reticulación solamente se puede observar una reducida vulcanización, mientras que en la composición de acuerdo con la invención se realiza un marcado endurecimiento.

Ejemplo 3

Como se ha descrito en el Ejemplo 1, el mismo caucho de silicona se vulcanizó con un 0,5% en peso de TBPEH (terc-butilperoxi-2-etilhexanoato) con y sin adición de un 0,5% en peso de MH15 a temperaturas de entre 140 y 160°C durante 1,5 minutos. Los resultados se muestran en la Figura 3. Se observa que con la composición de acuerdo con la invención se consigue en cualquier caso una vulcanización considerablemente mejor.

Ejemplo 4

Como se describe en el Ejemplo 1, el mismo caucho de silicona se vulcanizó con un 0,5% en peso de TBPEHC (terc-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato) solo como ensayo comparativo y acuerdo con la invención con adición posterior de un 0,5% en peso de MH15 durante 7 minutos a entre 120 y 140°C. Los resultados representados en la Figura 4 muestran que a 120°C solo con TBPEHC prácticamente no hay vulcanización, mientras que con la composición de acuerdo con la invención ya se ha producido una considerable vulcanización. También a 140°C se consigue con la composición de acuerdo con la invención una vulcanización que se acerca mucho al máximo momento de torsión que se puede alcanzar, mientras que en el ensayo comparativo se presenta una vulcanización claramente menor.

REIVINDICACIONES

1. Un uso de poliorganohidrogenosiloxano en una cantidad de entre el 0,1 y el 10% en peso respecto a 100 partes en peso de polímero como medio para la disminución de la temperatura de reticulación en la reticulación en caliente de polímeros orgánicos con peróxidos orgánicos.

2. El uso de polimetilhidrogenosiloxano para el propósito de la reivindicación 1.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2,

caracterizado porque

al menos un 30% de los elementos de la cadena de la molécula de siloxano se compone de grupos CH_3SiH .

4. El uso de acuerdo con la reivindicación 3,

caracterizado porque

al menos un 50% de los elementos de la cadena de la molécula de siloxano se compone de grupos CH_3SiH .

5. El uso de poliorganohidrogenosiloxano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en una cantidad de entre el 0,5 y el 5% en peso respecto al peso del polímero.

6. El uso de poliorganohidrogenosiloxano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes para la reticulación en caliente de caucho de silicona o poliésteres.

7. El uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque

como peróxido orgánico se usa un percetal o peróxido de alquilo.

8. El uso de acuerdo con la reivindicación 7,

caracterizado porque

se usa TMCH o DHBP.

9. Un método para la reticulación de polímeros por calentamiento en presencia al menos un peróxido orgánico,

caracterizado porque

como catalizador de reticulación se añade poliorganohidrogenosiloxano en una cantidad de entre el 0,1 y el 10% en peso respecto a 100 partes en peso de polímero y el endurecimiento se realiza a una temperatura que se sitúa al menos 20°C por debajo de la temperatura de degradación del peróxido.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9,

caracterizado porque

se usa polimetilhidrogenosiloxano.

Figura 1

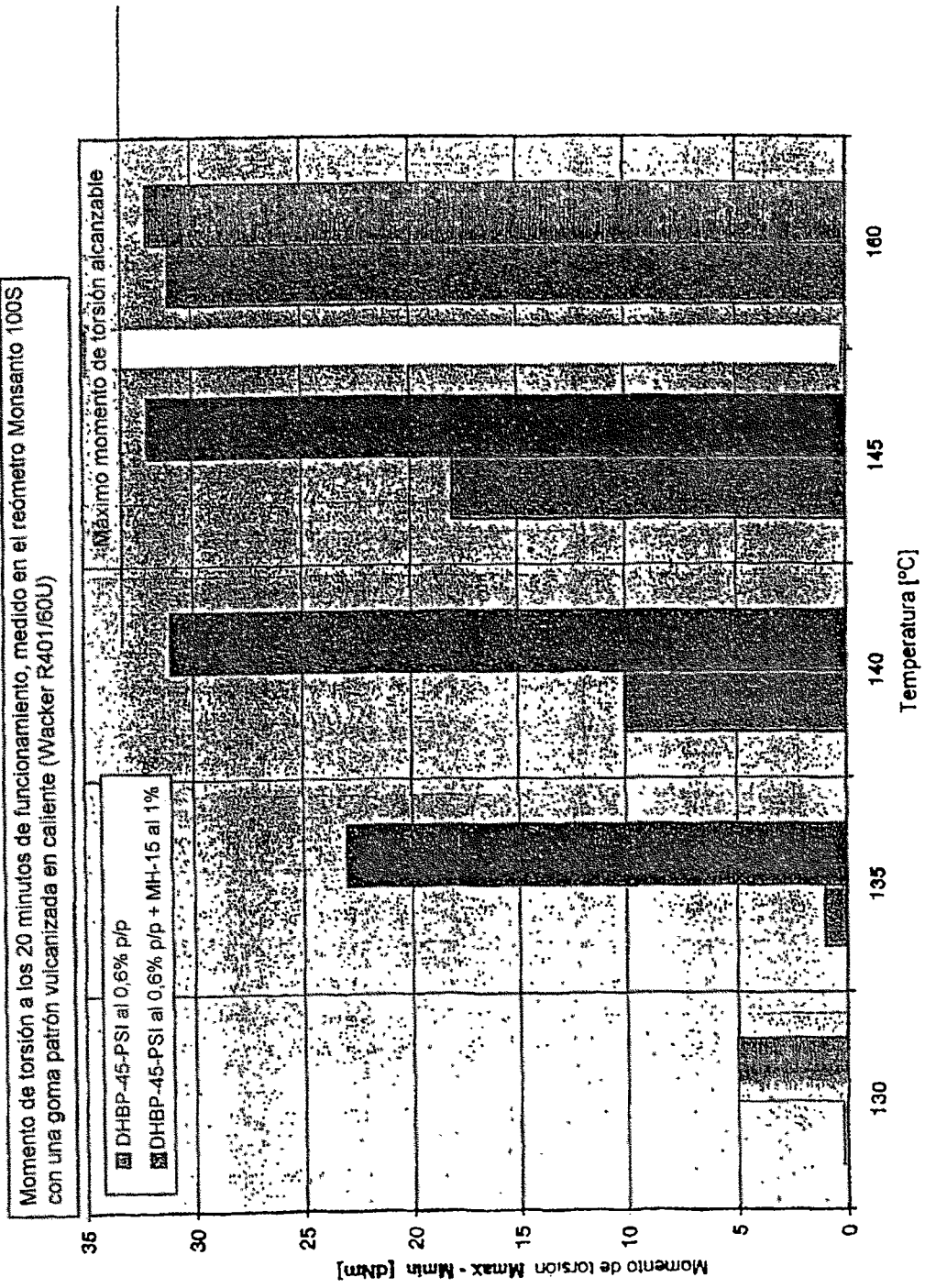


Figura 2

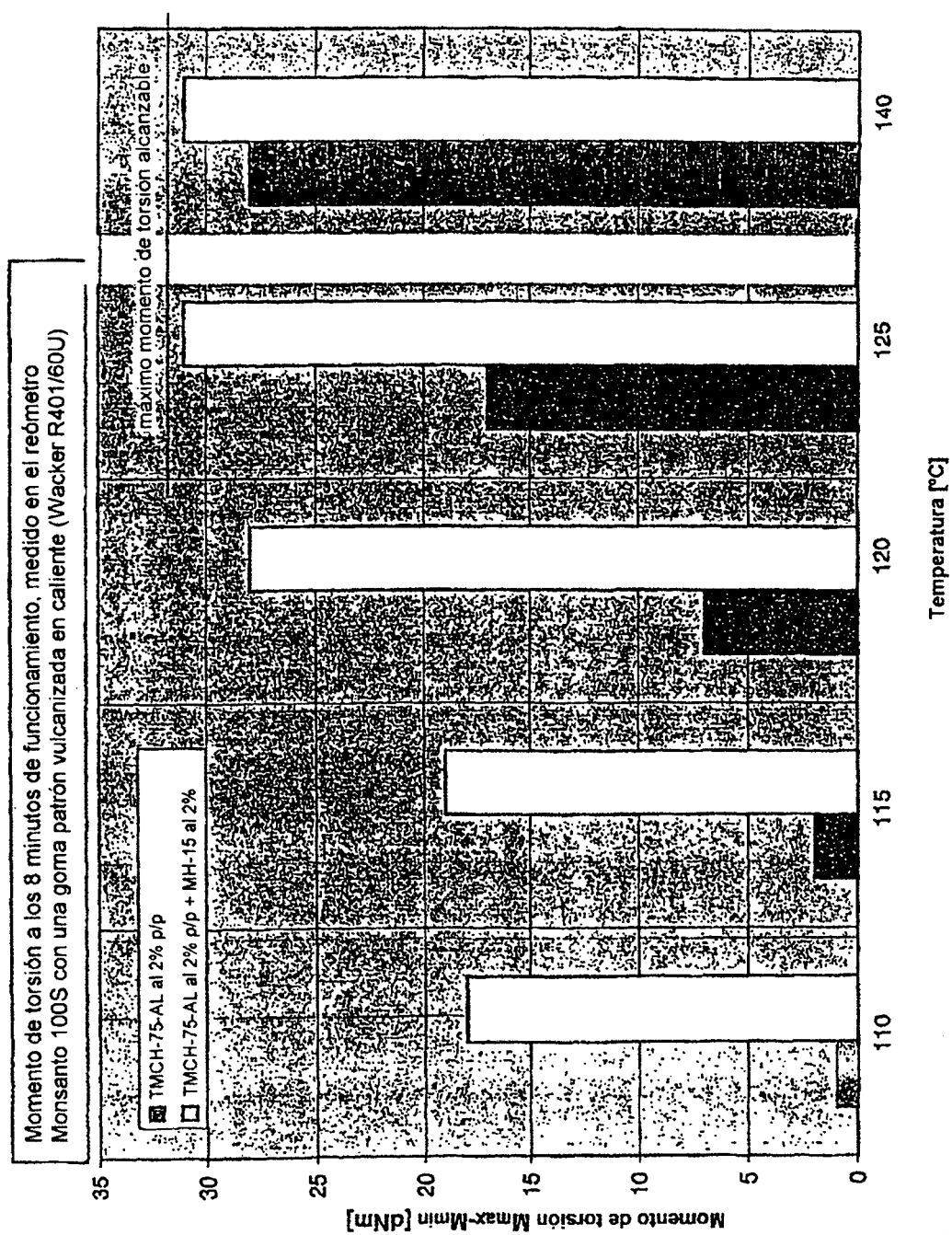


Figura 3

Momento de torsión a los 1,5 minutos de funcionamiento, medido en el reómetro
Monsanto 100S con una goma patrón vulcanizada en caliente (Wacker R401/60U)

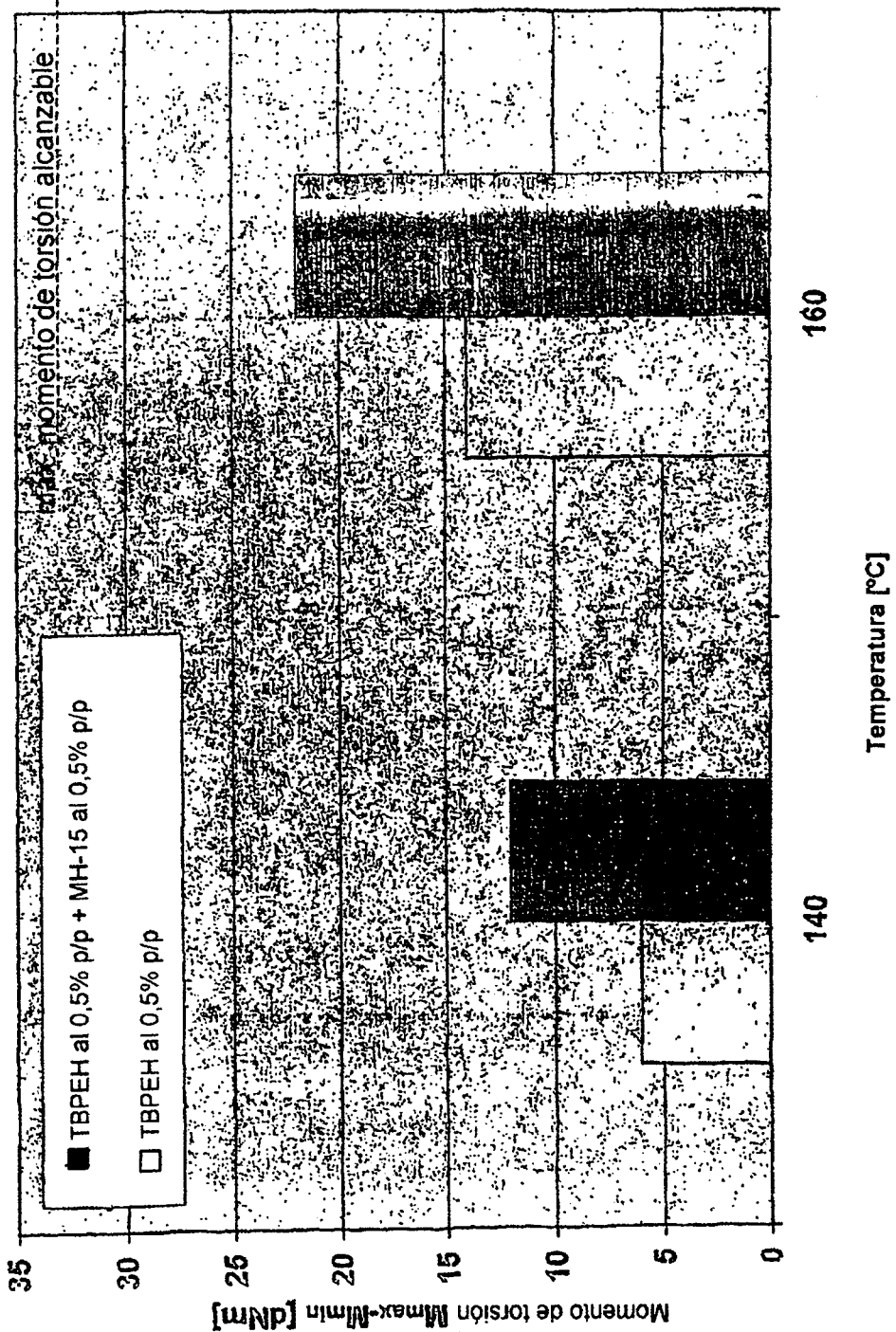


Figura 4

Momento de torsión a los 7 minutos de funcionamiento, medido en el reómetro
Monsanto 100S con una goma patrón vulcanizada en caliente (Wacker R401/80U)

