

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 190 853**

②① Número de solicitud: 200002495

⑤① Int. Cl.⁷: C08L 21/00

C08C 1/02

C08F 2/46

C08K 5/44

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②② Fecha de presentación: **18.10.2000**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2003**

④③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.08.2003

⑦① Solicitante/s:
**INSTITUT QUIMIC DE SARRIA CENTRE
D'ENSENYAMENT TECNIC SUPERIOR
FUNDACIO PRIVADA
Via Augusta, 390
08017 Barcelona, ES**

⑦② Inventor/es: **Borrós Gómez, Salvador y
Van Oijj, Win**

⑦④ Agente: **Carpintero López, Francisco**

⑤④ Título: **Procedimiento para la vulcanización de caucho basado en el empleo de una mezcla de vulcanización que contiene un acelerante tratado superficialmente para controlar su reactividad.**

⑤⑦ Resumen:

El procedimiento comprende poner en contacto el caucho a vulcanizar con una mezcla de vulcanización que comprende, al menos, un acelerante de vulcanización cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica su tiempo de quemado sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento. Mediante este procedimiento se puede controlar la reactividad de la reacción de vulcanización. De aplicación en la industria del vulcanizado del caucho.

ES 2 190 853 A1

DESCRIPCION

Procedimiento para la vulcanización de caucho basado en el empleo de una mezcla de vulcanización que contiene un acelerante tratado superficialmente para controlar su reactividad.

Campo de la invención

Esta invención se relaciona con la vulcanización del caucho, en particular, con un procedimiento para vulcanizar caucho vulcanizable por un acelerante que comprende el empleo de una mezcla de vulcanización que contiene, al menos, un acelerante de vulcanización cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero de manera que se modifica el tiempo de quemado del acelerante sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento.

Antecedentes de la invención

El papel de los acelerantes en la vulcanización del caucho es bien conocido. Se están buscando nuevos desarrollos para conseguir una vulcanización más eficiente y para evitar el problema de la formación de nitrosaminas (W.J. van Ooij & V. Rangajaran, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 594, 1988; LW.J. van Ooij & M.E.F. Biemond, *International Rubber Conf.*, Paris, France, June 2-4, 1982, Published in *Conference Proceedings*, Vol.1, p.15; Jong-Myoung Kim & W.J. van Ooij, submitted to *Rubber Chem. Technol.*; W. Van ooi, Jong-Myoung Kim, S. Borrás presentated in Fall 1999, *Rubber Division ACS meeting Orlando*.). Por tanto, una de las propiedades más interesantes de un acelerante es su tiempo de vulcanización prematura (quemado). Un acelerante puede tener una elevada velocidad de curado y eficiencia, pero si su tiempo de quemado no es lo bastante alto, no encontrará su sitio en el mercado.

Para controlar el tiempo de quemado, se ha propuesto el empleo de inhibidores. Estos materiales pueden retardar la reacción de curado, interactuar con los intermedios de vulcanización y evitar el quemado. El inhibidor más ampliamente utilizado, N-ciclohexiltioftalimida (PVI) ha sido profundamente estudiado (A.Y. Coran. Ch. 11 en *Science & Technology of Rubber*. Edited by J.E. Mark & E. Burak, 1994). Se han descrito algunos derivados de fenilendiamina como compuestos capaces de impedir el quemado para cauchos a base de dieno insaturados vulcanizados con disulfuro de tetrametiluramo (M. Yatsumoto, JP Kokai Tokkyo Koho, JP 63090547 A2, 1988). También se han propuesto hexakis(secalquiltio) melaminas como alternativa al PVI (A.B. Sullivan & E. Morita, *Rubber World*, 195, 12, 1986). Asimismo, se han propuesto anhídridos de ácidos policarboxílicos como inhibidores de quemado para acelerantes de tipo sulfenamida (T. Yamaguchi & A. Okamoto, JP Kokai Tokkyo Koho, JP 61155434 A2, 1986). Se conocen, además, inhibidores para caucho vulcanizable por radicales libre (R.A. Reiter, US 4.857.571, 1989). En general, estos inhibidores pueden retardar la reacción de curado pero también pueden afectar a la velocidad de curado y a las propiedades finales del caucho (R.R. Das et al., *Rubber Chem. Technol.*, 61, 760, 1988 ; W. Schwarze et al., DE 36 10 811 A1, 1987). En cuanto al

mecanismo de reacción de estos inhibidores, parece existir un acuerdo en que reaccionan con los intermedios de vulcanización, retardando de este modo el comienzo de la acción de curado (R. R. Das et al., *Rubber Chem. Technol.*, 61, 760, 1988; R.N. Sur & S. Chakrabarty, *Natl. Conf. Adv. Polym. Technol.* 1995, 181), lo que explicaría el efecto inhibidor en las propiedades finales de los artículos de caucho. Por estas razones sería muy interesante diseñar un tratamiento para controlar el tiempo de quemado sin afectar las otras etapas de la vulcanización.

Por otra parte, el papel de la actividad superficial de los ingredientes de una mezcla de caucho sobre las propiedades del caucho es un tópico recurrente en la industria del caucho (S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.* 69, 325, 1996; M. Gerspracher & P.O. Farrell, *Tire Technol. Intern.*, 43, 199.). En este sentido, es bien conocida la influencia de la actividad superficial de las cargas sobre las propiedades mecánicas finales de los artículos de caucho. Recientemente, se han realizado algunos estudios sobre la influencia de las cargas sobre la cinética del procedimiento de vulcanización (M. Mori & J.L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 68, 559, 1995; M. Mori & J.L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 70, 1997; W.J. McGill & S.R. Shelver, *J. Appl. Poly. Sci.*, 58, 1433, 1995; S. Borrós, *Worldwide Amazon Rubber Conference*, Manaus, Brazil, 1999; S. Borrós et al., E. Vidal, N. Agulló & W.J. van Ooij, *Kauts, Gummi-Kunsts*, en prensa). Sin embargo, existe una cierta falta de información sobre la influencia de la actividad superficial del acelerante sobre el procedimiento de vulcanización.

Compendio de la invención

La invención se enfrenta con el problema de desarrollar un procedimiento para la vulcanización de caucho vulcanizable por acelerantes que permita controlar su tiempo de quemado pero sin afectar a otras etapas del proceso de vulcanización.

La invención proporcionada por esta invención se basa en que los inventores han observado que modificando la superficie de las partículas de un acelerante de vulcanización mediante la formación de un recubrimiento polimérico sobre las mismas, es posible modificar el tiempo de quemado del acelerante sin alterar sustancialmente otras propiedades del mismo, por ejemplo, sus propiedades de entrecruzamiento.

Se ha estudiado el efecto del tratamiento superficial sobre las partículas de un acelerante de vulcanización de tipo sulfenamida modificando su superficie mediante la formación de un recubrimiento por polimerización, asistida por plasma, de diferentes monómeros. La evolución de los acelerantes tratados superficialmente se ha seguido durante el procedimiento de vulcanización, observándose que el tratamiento superficial del acelerante provoca unos cambios significativos en su reactividad que conducen a una modificación de su tiempo de quemado, sin afectar a sus propiedades de entrecruzamiento.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un cromatograma HPLC donde se muestran los diferentes efectos observados tras el tratamiento superficial de las partículas del ace-

lerante ciclohexilbenzotiazol sulfenamida (CBS) mediante polimerización mediada por plasma con tres monómeros diferentes: ácido acrílico (CBS-AA), acetileno (CBS-AC) y hexano perfluorado (CBS-CFC).

La Figura 2 es una gráfica que muestra la evolución del acelerante [CBS sin tratar (CBS) y tratado superficialmente (CBS-AA; CBS-AC; CBS-CFC)] durante el procedimiento de vulcanización.

La Figura 3 es una gráfica que muestra la evolución del escualeno entrecruzado en presencia de acelerante [CBS sin tratar (CBS) y tratado superficialmente (CBS-AA; CBS-AC; CBS-CFC)] durante el procedimiento de vulcanización.

La Figura 4 es un cromatograma HPSEC (High Performance Size-Exclusion Chromatography) de un vulcanizado de escualeno, donde se observa un pico correspondiente al escualeno entrecruzado y unos picos correspondientes a unos escualenos modificados.

La Figura 5 muestra las curvas reométricas para los acelerantes sin tratar (CBS) y tratados superficialmente (CBS-AA, CBS-AC y CBS-CFC) en caucho natural.

La Figura 6 es un cromatograma HPLC donde se muestran los picos correspondientes a los intermedios de tetrametiluramo disulfuro (TMTD), al CBS y al azufre.

La Figura 7 es una gráfica que muestra la evolución del acelerante en un procedimiento de vulcanización que utiliza una mezcla de vulcanización que comprende como acelerante una mezcla de TMTD y CBS o CBS-CFC.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un procedimiento para la vulcanización de un caucho vulcanizable por acelerantes, que comprende poner en contacto el caucho a vulcanizar con una mezcla de vulcanización que comprende, al menos, un acelerante de vulcanización cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica el tiempo de quemado del acelerante sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento.

El procedimiento de vulcanización proporcionado por esta invención es aplicable a cualquier tipo de caucho vulcanizable por acelerantes, tanto natural (NR) como sintético, por ejemplo, caucho natural sintético (IR), caucho estireno-butadieno (SBR), caucho EPDM (copolímero de etileno y propileno con dieno no conjugado), caucho BR (homopolímeros de butadieno), etc.

El procedimiento de vulcanización proporcionado por esta invención comprende el empleo de una mezcla de vulcanización que comprende, al menos, un acelerante de vulcanización cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica el tiempo de quemado del acelerante sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento. El acelerante a recubrir puede ser cualquier acelerante adecuado para la vulcanización de caucho, por ejemplo, un acelerante de tipo sulfenamida, tiuramo, guanidina, ditiocarbamatos, ácidos ditiocarbamatos cíclicos, aminas aldehídos, etc. En una realización particular, dicho acelerante es un acelerante de tipo sulfenamida, tal como CBS (ciclohexilbenzotiazol sulfenamida).

El polímero que recubre las partículas de acelerante se obtiene por polimerización, asistida por plasma, de un monómero seleccionado entre un monómero polar o apolar, cuya presión de vapor es adecuada para su polimerización asistida por plasma, puede ser utilizado para la puesta en práctica de la invención. A modo ilustrativo, el monómero polar puede ser ácido acrílico (compuesto orgánico de elevada polaridad) o acetileno (compuesto orgánico de polaridad media), mientras que el hexano perfluorado es un ejemplo representativo de un monómero apolar.

El acelerante de vulcanización cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica el tiempo de quemado del acelerante sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento, se puede obtener mediante un procedimiento que comprende la polimerización *in situ*, es decir, sobre la superficie de las partículas del acelerante, asistida por plasma, del monómero elegido. La polimerización del monómero se puede realizar mediante polimerización asistida por plasma en un reactor apropiado, tal como un reactor agitado tipo "tabletop" o un lecho fluido (FBR). Para ello, se introducen los reactivos en el reactor, se genera un plasma mediante el empleo de, por ejemplo, un generador de radiofrecuencia, y se descarga con una potencia y una presión adecuadas hasta obtener una película de recubrimiento polimérico sobre la superficie de las partículas de acelerante con el espesor deseado.

El recubrimiento superficial de las partículas de acelerante puede ser total o parcial.

La mezcla de vulcanización comprende, además, un activador apropiado que comprende un óxido metálico, por ejemplo, óxido de zinc, y un ácido graso, por ejemplo, ácido esteárico. Opcionalmente la mezcla de vulcanización puede contener azufre y otros aditivos habitualmente usados en la vulcanización de caucho. Alternativamente, la mezcla de vulcanización puede contener otros acelerantes, cuyas partículas pueden estar, o no, recubiertas con un polímero.

En una realización particular, el procedimiento de vulcanización proporcionado por esta invención se realiza en presencia de la de vulcanización que comprende:

- entre 0,2 y 3 phr (partes en peso por cien partes en peso de caucho) de activante de vulcanización cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero de manera que se modifica su tiempo de quemado sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento;
- entre 2 y 5 phr de un óxido metálico; y
- entre 2 y 5 phr de un ácido graso; y, opcionalmente
- hasta 3 phr de azufre.

La vulcanización puede realizarse a una temperatura comprendida entre 100°C y 180°C, generalmente, alrededor de 140°C.

La invención también proporciona una mezcla de vulcanización, adecuada para la vulcanización de un caucho vulcanizable por un acelerante, que comprende, al menos, un acelerante cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica su

tiempo de quemado sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento.

El polímero que recubre las partículas de acelerante se puede obtener, por ejemplo, por polimerización *in situ*, asistida por plasma, de un monómero seleccionado entre un monómero polar y un monómero apolar, tal como se ha descrito previamente. Ejemplos de dichos monómeros se han mencionado anteriormente en relación con el procedimiento de vulcanización proporcionado por esta invención. Asimismo, el acelerante a recubrir puede ser cualquier acelerante adecuado para la vulcanización de caucho, por ejemplo, un acelerante de tipo sulfenamida, tiuramo, guanidina, ditiocarbamatos, ácidos ditiocarbamatos cíclicos, aminas aldehídos, etc. El recubrimiento de las partículas de acelerante puede ser total o parcial.

La mezcla de vulcanización proporcionada por esta invención puede contener, además, un activador apropiado que comprende un óxido metálico, por ejemplo, óxido de zinc, y un ácido graso, por ejemplo, ácido esteárico. Opcionalmente, la mezcla de vulcanización puede contener azufre y otros aditivos habitualmente usados en la vulcanización de caucho alternativamente, dicha mezcla de vulcanización puede contener, además, otros acelerantes de vulcanización cuyas partículas pueden estar, o no, recubiertas superficialmente con un polímero tal como se ha mencionado previamente.

En una realización particular, la mezcla de vulcanización proporcionada por esta invención comprende:

- entre 0,2 y 3 phr (partes en peso por cien partes en peso de caucho) de dicho activante cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica su tiempo de quemado sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento;

- entre 2 y 5 phr de un óxido metálico; y

- entre 2 y 5 phr de un ácido graso; y, opcionalmente,

- hasta 3 phr de azufre.

La presente invención se ilustra modificando la superficie de las partículas de CBS, un acelerante de tipo sulfenamida, mediante polimerización *in situ* sobre la superficie de dichas partículas, asistida por plasma, de tres monómeros diferentes: ácido acrílico (monómero de alta polaridad), acetileno (monómero de polaridad media) y hexano perfluorado (monómero apolar). Utilizando la aproximación de vulcanización por compuesto modelo [Model Compound Vulcanization (MCV)] con escualeno como molécula modelo para el caucho natural, se ha estudiado la influencia del tratamiento superficial del acelerante sobre su reactividad en un procedimiento de vulcanización. La vulcanización se siguió mediante cromatografía de líquidos de alta resolución [HPLC], para determinar la concentración del acelerante, y por cromatografía de exclusión molecular [GPC], para determinar las concentraciones de los oligómeros de escualeno. Los resultados obtenidos se compararon con las medidas reométricas obtenidas con un látex de caucho natural y se compararon con las obtenidas utilizando CBS sin tratar.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la modificación de la superficie de las

partículas de CBS, mediante polimerización asistida por plasma, cambia la reactividad del acelerante conduciendo a una modificación del tiempo de quemado. Consecuentemente, parece posible adaptar el tiempo de quemado de un acelerante eligiendo el monómero apropiado a polimerizar sobre la superficie de las partículas de acelerante. Sorprendentemente, los niveles de entrecruzamiento obtenidos con las tres muestras de CBS tratadas superficialmente fueron similares. Por tanto, la presente invención proporciona una vía para cambiar el tiempo de quemado de un acelerante de vulcanización sin cambiar sus propiedades de entrecruzamiento. La modificación del tiempo de quemado puede suponer bien su retardo del mismo o bien un adelanto del mismo, según convenga.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Obtención de partículas de CBS modificadas superficialmente

1.1 *Obtención de partículas de CBS-AA*

El acelerante de tipo sulfenamida CBS fue tratado con plasma con ácido acrílico, con el fin de obtener partículas de CBS modificadas con un polímero de ácido acrílico (CBS AA). El reactor utilizado fue un reactor agitado tabletop (Jong-Myoung Kim & W.J. van Ooij, submitted to Rubber Chem. Technol.). El plasma se generó utilizando un generador de radiofrecuencia a 13,6 MHz. Después del tratamiento con cada plasma se generó una película delgada sobre la superficie de las partículas de CBS tal como se comprobó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y Time of Flight SIMS (W. Van ooi, Jong-Myoung Kim, S.Borrós presentated in Fall 1999, Rubber Division ACS meeting Orlando). La potencia de la descarga fue de 30 W y la presión de 25-35 Pa. El tiempo de tratamiento fue de 30 minutos, con lo que se depositó una película con un espesor del orden de 50 nm sobre la superficie de las partículas de CBS.

Como consecuencia de este recubrimiento, las partículas CBS-AA se hicieron muy hidrófilas y se hundían en agua inmediatamente, mientras que las partículas de CBS sin tratar se dispersaban más o menos homogéneamente en agua.

1.2 *Obtención de partículas de CBS-AC*

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.1 pero utilizando acetileno como monómero en lugar de ácido acrílico. Se obtuvieron partículas de CBS modificadas con un polímero de acetileno (CBS-AC).

Las partículas de CBS-AC resultaron ser hidrófobas, es decir, flotaban en agua.

1.3 *Obtención de partículas de CBS-CFC*

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.1 pero utilizando hexano perfluorado como monómero en lugar de ácido acrílico. Se obtuvieron partículas de CBS modificadas con un fluoropolímero basado en hexano perfluorado (CBS-CFC).

Las partículas de CBS-CFC se hicieron muy hidrófobas y flotaban en agua indefinidamente.

1.4 *Efecto del tratamiento superficial*

Las partículas de CBS tratadas superficial-

mente [CBSAA, CBS-AC y CBS-CFC) fueron analizadas por HPLC para evaluar el efecto del tratamiento con plasma sobre el propio CBS. Los resultados se muestran en la Figura 1, donde puede apreciarse que se formaron algunas cantidades de MBT (MercaptoBenzoThiazole) y MBTS (MercaptoBenzoThiazole diSulfide), pero en pequeñas cantidades. MBT varió del 0,7% para el tratamiento con hexano perfluorado (CBS-CFC) al 4% para el tratamiento con acetileno (CBS-AC); mientras que MBTS varió del 3% al 5%. En principio, se podría esperar que ésta sería una razón para el comportamiento diferente de las muestras de CBS tratadas. Sin embargo, la reducción en el tiempo de quemado no se correlaciona con una determinada concentración inicial de MBT. El tratamiento con acetileno rinde la mayor cantidad de MBT, pero, sin embargo, el CBS-AC se comporta como CBS sin tratar.

Ejemplo 2

Vulcanización de escualeno

Se utilizó una aproximación MCV, utilizando escualeno como compuesto modelo elegido para simular el comportamiento del caucho natural (NR), para estudiar la influencia del tratamiento superficial de las partículas de acelerante sobre su reactividad en el procedimiento de vulcanización.

Como acelerante se utilizó CBS sin tratar y CBS tratado superficialmente. Los ingredientes de la mezcla de reacción se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Composición de la mezcla de reacción

Ingredientes	Cantidad (phr)
Escualeno	100
Acelerante*	1,2
Azufre	2
Oxido de zinc	5
Acido esteárico	2

*: Como acelerante se utilizó, en un caso, CBS sin tratar y, en otros casos, CBS tratado con diferentes monómeros: CBS-AA, CBS-AC y CBS-CFC [Ejemplo 1].

Las reacciones de vulcanización se hicieron en las mismas condiciones excepto en el acelerante utilizado en cada reacción que era distinto en cada caso. Las reacciones de vulcanización se realizaron en un reactor agitado tipo "tabletop" a 140°C. La mezcla se agitó continuamente para asegurar su homogeneidad. Se utilizó atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de los dobles enlaces del escualeno. Durante la reacción, se recogieron muestras y la reacción en las mismas se paró por acción del frío. La concentración del acelerante durante la reacción de vulcanización se siguió mediante HPLC, mientras que la concentración de escualeno y la de sus oligómeros fue seguida por GPC.

HPLC

Para el análisis por HPLC, se extrajeron 0,1 g de la muestra de reacción parada por acción del frío con acetonitrilo durante 5 minutos en un baño

de ultrasonidos a temperatura ambiente. Antes de la inyección, las muestras se filtraron a través de un filtro de nylon de 0,45 μm para retirar las partículas insolubles. El volumen de inyección fue de 20 μl . Los experimentos de HPLC se realizaron en un cromatógrafo Hewlett Packard HP 150. Se utilizó una columna C-18 (5 μm , 150 x 4,6 mm) con un detector de UV ajustado a 254 nm. El flujo de la fase móvil fue de 1 ml/min.

En la Figura 2 se muestra la evolución de los distintos acelerantes (CBS, CBS-AA, CBS-AC y CBS-CFC) utilizados durante las reacciones de vulcanización. Como puede apreciarse, el tratamiento superficial de las partículas de CBS cambia la reactividad del CBS drásticamente. El CBS tratado con ácido acrílico (CBS-AA) desaparece 3 veces más rápidamente que el CBS tratado con hexano perfluorado (CBS-CFC). El comportamiento del CBS tratado con acetileno (CBS-AC) es muy próximo al del CBS sin tratar y cae entre los otros dos. Podría decirse que el tratamiento con CFC parece proteger al CBS, como una concha alrededor del polvo de CBS. En este caso, el tiempo de quemado es claramente más alto que el correspondiente a CBS sin tratar. La misma tendencia se observó cuando la molécula seguida era MBT. Está bien aceptado que el MBT se forma como un producto final de una vulcanización acelerada mediante un acelerante de tipo sulfenamida. MBT alcanzó su máximo 3 veces más rápido para CBS-AA que para CBS-CFC, lo que prueba que, de hecho, era la reactividad del acelerante lo que había sido modificado como consecuencia del tratamiento superficial de las partículas de acelerante.

GPC

Para estudiar el efecto del tratamiento superficial en las partículas de acelerante sobre su eficiencia de entrecruzamiento, se siguió la evolución del escualeno entrecruzado y sus oligómeros por GPC. Para el análisis por GPC, las muestras recogidas de la mezcla de reacción se disolvieron en tetrahidrofurano (THF), se filtraron y se inyectó un volumen de 20 μl . Los experimentos de GPC se realizaron en un cromatógrafo Hewlett Packard HP-1090, utilizando una Waters HR 0,5 m Styragel (7,8 x 300 mm) con un detector de UV ajustado a 273 nm. En esta longitud de onda el escualeno no muestra casi absorbancia lo que permite seguir sus modificaciones, tales como entrecruzamientos, formación de grupos pendientes, etc., es decir, lo que tiene lugar durante la vulcanización. Estas modificaciones cambian la absorbancia de la molécula modelo (W.J. van Ooij & V. Rangajaran, Rubber Chem. Technol., 61, 594, 1988; W.J. van Ooij & M.E.F. Biemond, International Rubber Conf., Paris, France, June 2-4, 1982, Published in Conference Proceedings, Vol. 1, p. 15).

La Figura 3 muestra un cromatograma GPC típico, mientras que en la Figura 4 se presenta la formación de escualeno entrecruzado durante la reacción de vulcanización utilizando los distintos acelerantes (CBS sin tratar, CBS-AA, CBS-AC y CBS-CFC). Como puede apreciarse, la velocidad de curado no parece verse afectada por el acelerante utilizado (es decir, por el tratamiento superficial de las partículas de acelerante) y el nivel final de entrecruzamiento de escualeno con los

distintos acelerantes ensayados (CBS, CBS-AA, CBS-AC y CBS-CFC) es muy similar. El efecto de los acelerantes tratados superficialmente sobre el tiempo de quemado también se observa en este experimento y está de acuerdo con los resultados obtenidos cuando la concentración de acelerante era seguida por HPLC (Figura 2).

Ejemplo 3

Estudios reométricos

Se realizaron unos estudios reométricos utilizando caucho natural (NR). Los estudios reométricos se realizaron con un reometro Physica Rheolab MC 100 a 140°C y una placa MP30 con un hueco de 0,5 mm.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5, donde se observa la misma tendencia que la de los análisis GPC. Las velocidades de curado y las densidades de entrecruzamiento son casi las mismas para todos los acelerantes estudiados (CBS, CBS-AA, CBS-AC y CBS-CFC). Aparentemente, la modificación superficial por plasma de las partículas de acelerante propuesta por esta invención únicamente afecta al tiempo de quemado

pero no parece afectar significativamente a otras etapas de la vulcanización.

Ejemplo 4

5 *Reacción de vulcanización utilizando una mezcla de reacción que comprende una mezcla de acelerantes*

10 Para comprobar el efecto del tratamiento sobre la sinergia entre TMTD y CBS, se realizó un experimento de vulcanización utilizando una mezcla de CBS-CFC y un TMTD comercial. Las condiciones de la reacción de vulcanización fueron idénticas a las del Ejemplo 2 salvo que como acelerante se utilizó, en un caso, una mezcla de TMTD y CBS sin tratar, y, en otro caso, una mezcla de TMTD y CBS-CFC.

15 En la Figura 6, se muestra el cromatograma HPLC de la reacción al cabo de 15 minutos. En la Figura 7, la concentración de CBS-CFC se compara con la obtenida usando CBS sin tratar. Como puede apreciarse, la película sobre la superficie de CBS-CFC retarda la reacción entre TMTD y CBS y aumenta el tiempo de quemado.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la vulcanización de caucho, que comprende poner en contacto el caucho a vulcanizar con una mezcla de vulcanización que comprende, al menos, un acelerante de vulcanización cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica su tiempo de quemado sin alterar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho caucho es un caucho vulcanizable por acelerantes, tanto natural como sintético.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero que recubre el acelerante se obtiene por polimerización *in situ*, asistida por plasma, de un monómero seleccionado entre un monómero polar y un monómero apolar.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho monómero polar se selecciona entre ácido acrílico y acetileno.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho monómero apolar es hexano perfluorado.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de vulcanización contiene, además, un activador que comprende un óxido metálico y un ácido graso.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho óxido metálico es óxido de zinc.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho ácido graso es ácido esteárico.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de vulcanización está comprendida entre 100°C y 180°C.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de vulcanización comprende:

- entre 0,2 y 3 phr (partes en peso por cien partes en peso de caucho) de dicho activante cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica su tiempo de quemado sin modificar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento;

- entre 2 y 5 phr de un óxido metálico; y

- entre 2 y 5 phr de un ácido graso.

11. Procedimiento según la reivindicación 10,

en el que dicha mezcla de vulcanización comprende, además, hasta 3 phr de azufre.

12. Una mezcla de vulcanización que comprende, al menos, un acelerante cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica su tiempo de quemado sin modificar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento.

13. Mezcla según la reivindicación 12, en el que dicho polímero que recubre el acelerante se obtiene por polimerización *in situ*, asistida por plasma, de un monómero seleccionado entre un monómero polar y un monómero apolar.

14. Mezcla según la reivindicación 13, en el que dicho monómero polar se selecciona entre ácido acrílico y acetileno.

15. Mezcla según la reivindicación 13, en el que dicho monómero apolar es hexano perfluorado.

16. Mezcla según la reivindicación 12, que contiene, además, un activador que comprende un óxido metálico y un ácido graso.

17. Mezcla según la reivindicación 16, en el que dicho óxido metálico es óxido de zinc.

18. Mezcla según la reivindicación 16, en el que dicho ácido graso es ácido esteárico.

19. Mezcla según la reivindicación 12, que comprende:

- entre 0,2 y 3 phr (partes en peso por cien partes en peso de caucho) de dicho activante cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica su tiempo de quemado sin modificar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento;

- entre 2 y 5 phr de un óxido metálico; y

- entre 2 y 5 phr e un ácido graso.

20. Mezcla según la reivindicación 19, que comprende, además, hasta 3 phr de azufre.

21. Un procedimiento para obtener un acelerante de vulcanización cuyas partículas están recubiertas superficialmente con un polímero, de manera que se modifica su tiempo de quemado sin modificar sustancialmente sus propiedades de entrecruzamiento, que comprende la polimerización *in situ*, asistida por plasma, de un monómero sobre la superficie de las partículas de dicho acelerante.

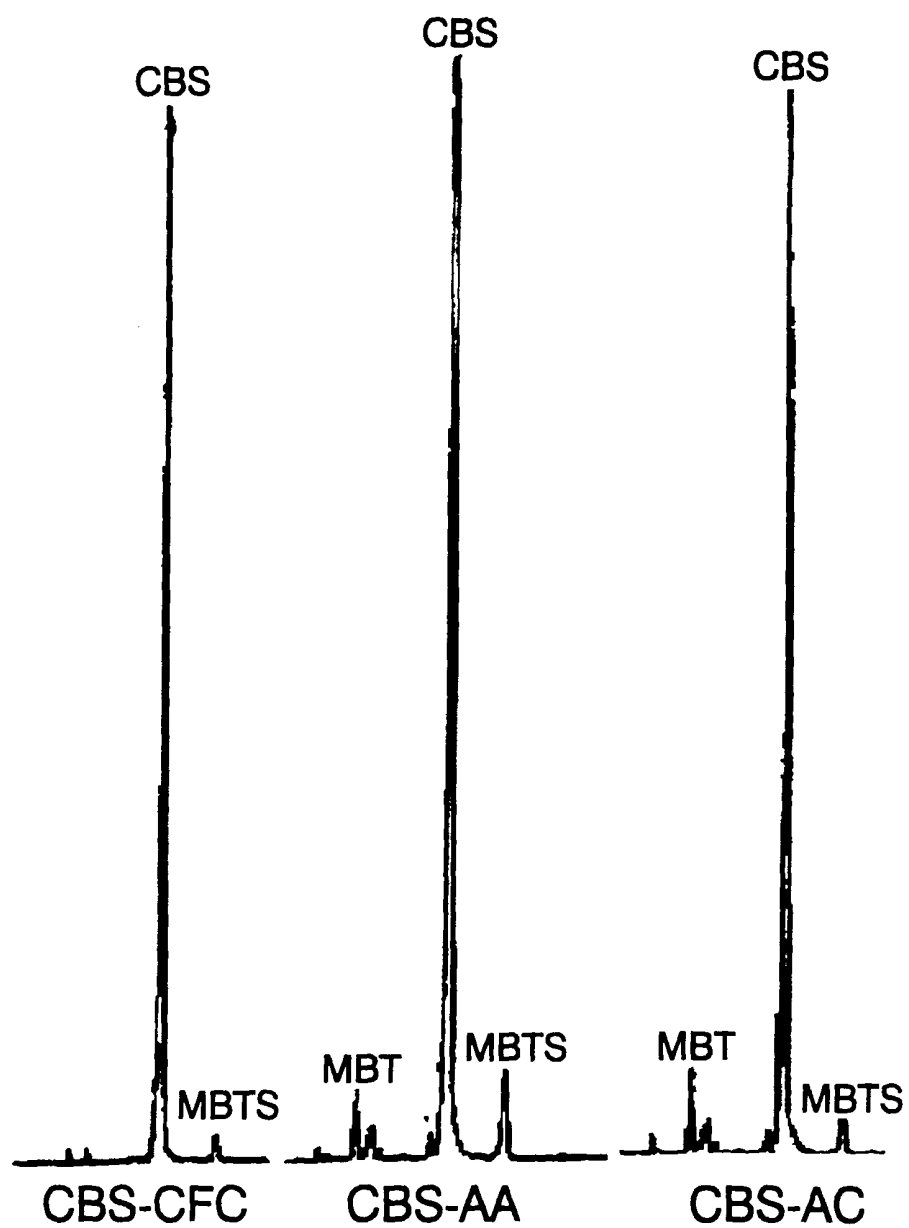


FIG. 1

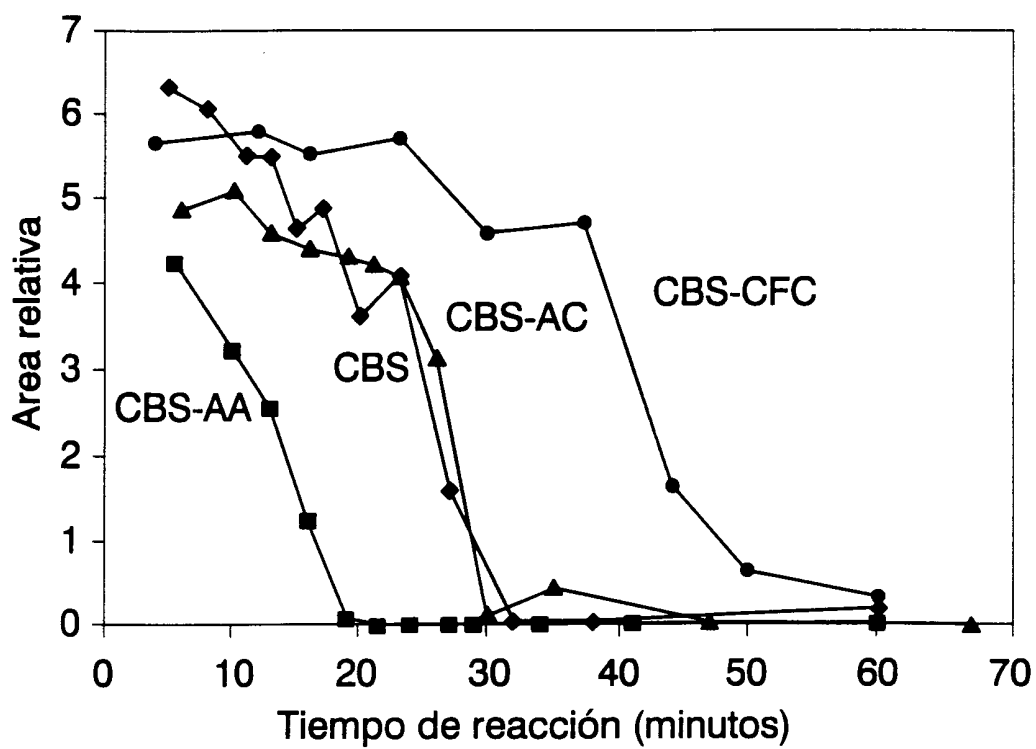


FIG. 2

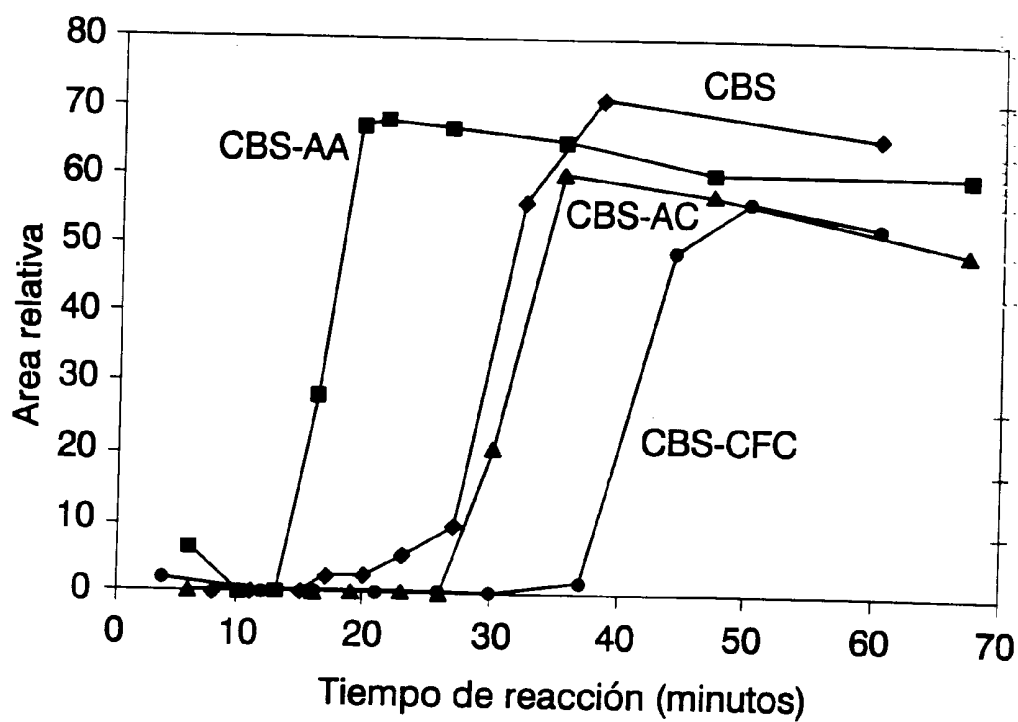


FIG. 3

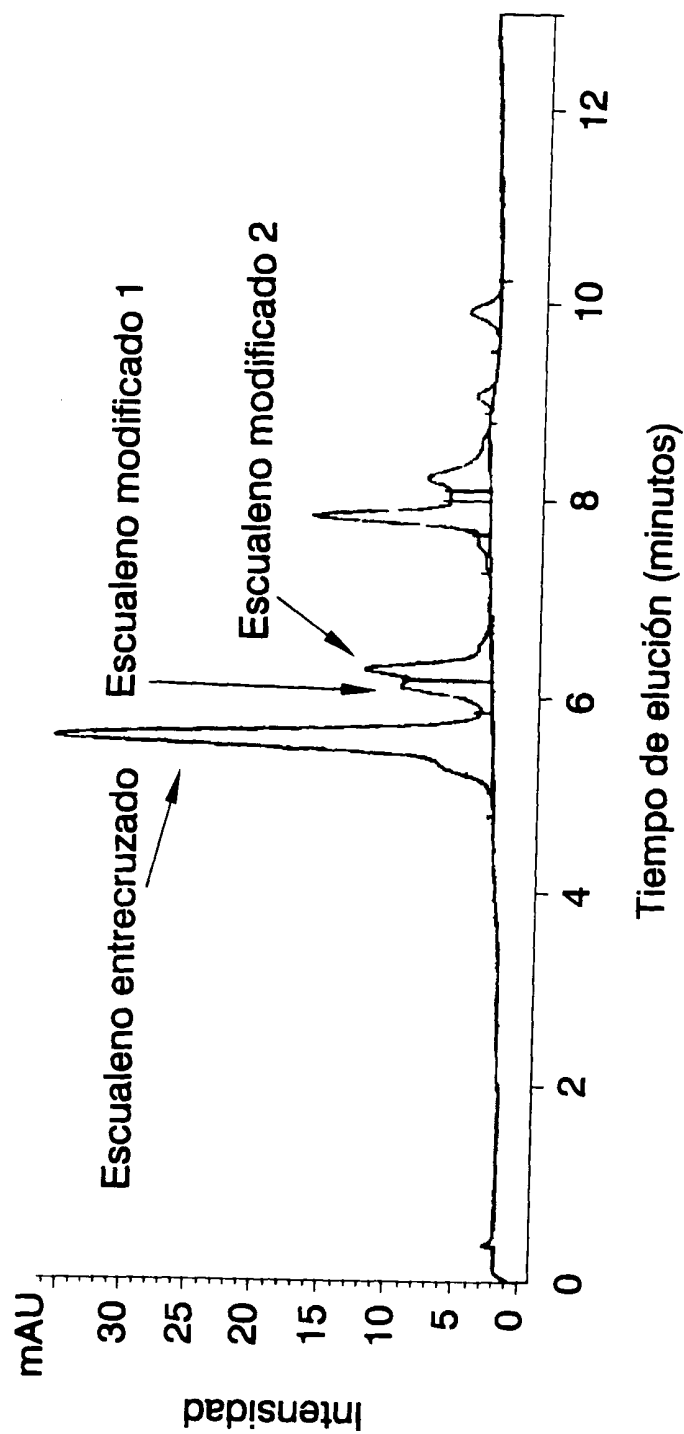


FIG. 4

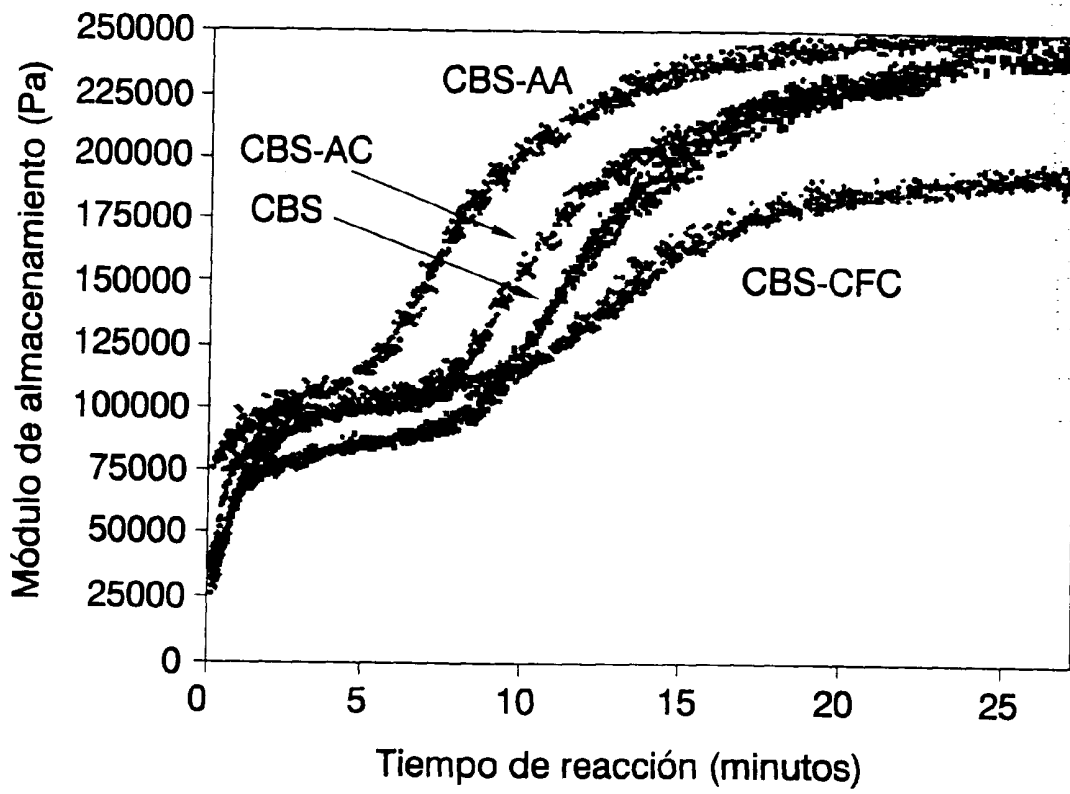


FIG. 5

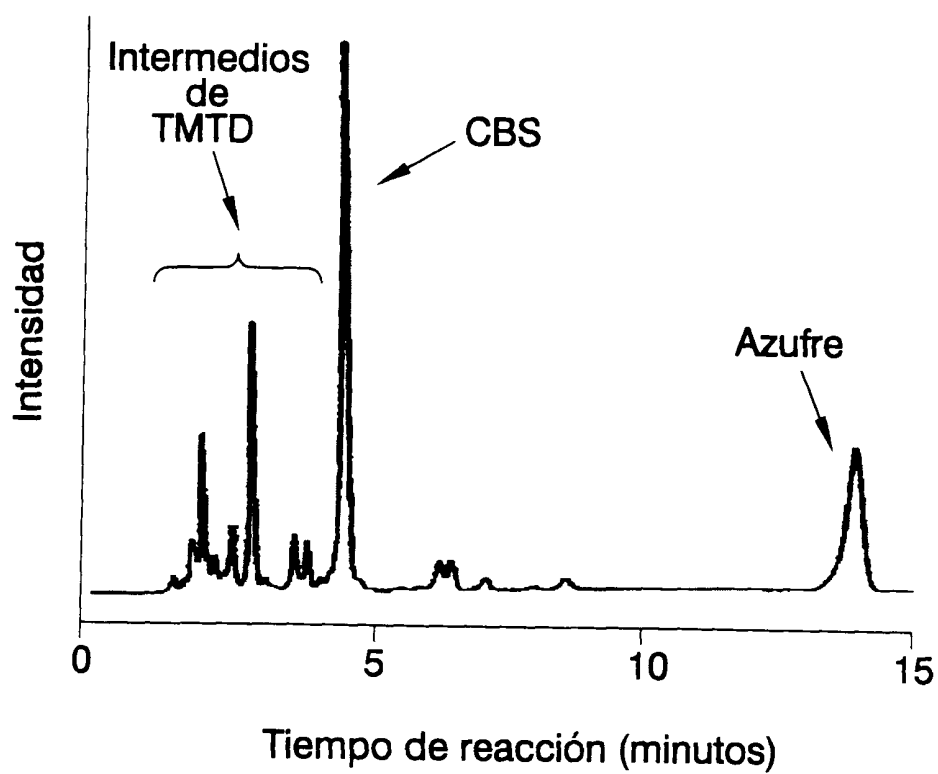


FIG. 6

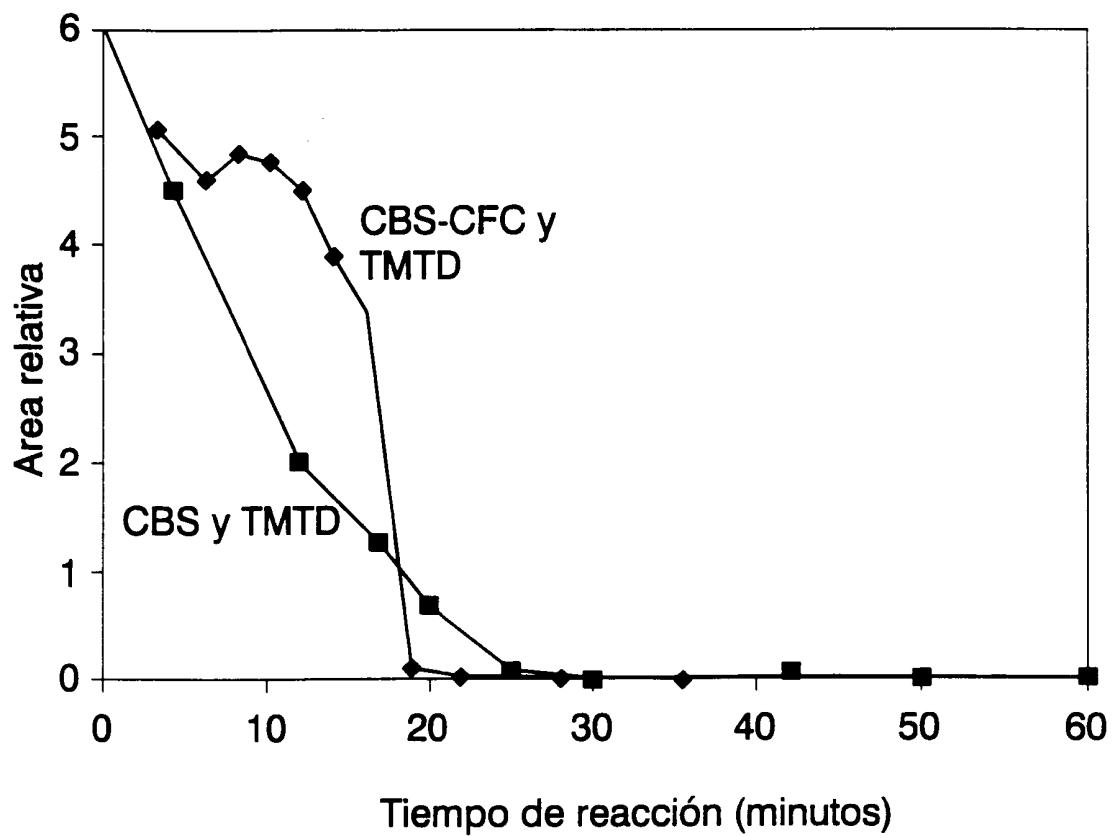


FIG. 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 190 853

⑫ N.º solicitud: 200002495

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **18.10.2000**

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl. 7: C08L 21/00, C08C 1/02, C08F 2/46, C08K 5/44

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JP 60-262838 A (KUREHA KAGAKU KOGYO) 26.12.1985, PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 010, N° 136 (C-347), 20.05.1986 (resumen).	1,2,12
X	JP 48-025042 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO.) 02.04.1973 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 23.07.2003]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 197412, N° de acceso 1974-21575V.	1,2,9,12
X	JP 48-043375 B (OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO) 22.06.1973 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 23.07.2003]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 197352, N° de acceso 1973-81173U.	1,2,12
A	EP 378041 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER CO.) 18.07.1990, página 3, líneas 39-42; página 4, líneas 30-44; tabla 1.	1-21
A	US 5374689 A (C.J. ROSTEK et al.) 20.12.1994, columna 3, líneas 5-9,52-68; ejemplos.	1-21
A	US 4012332 A (R.A. BEHRENS) 15.03.1977, ejemplos.	1-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
25.07.2003

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/1