

suministro
de
especialidades



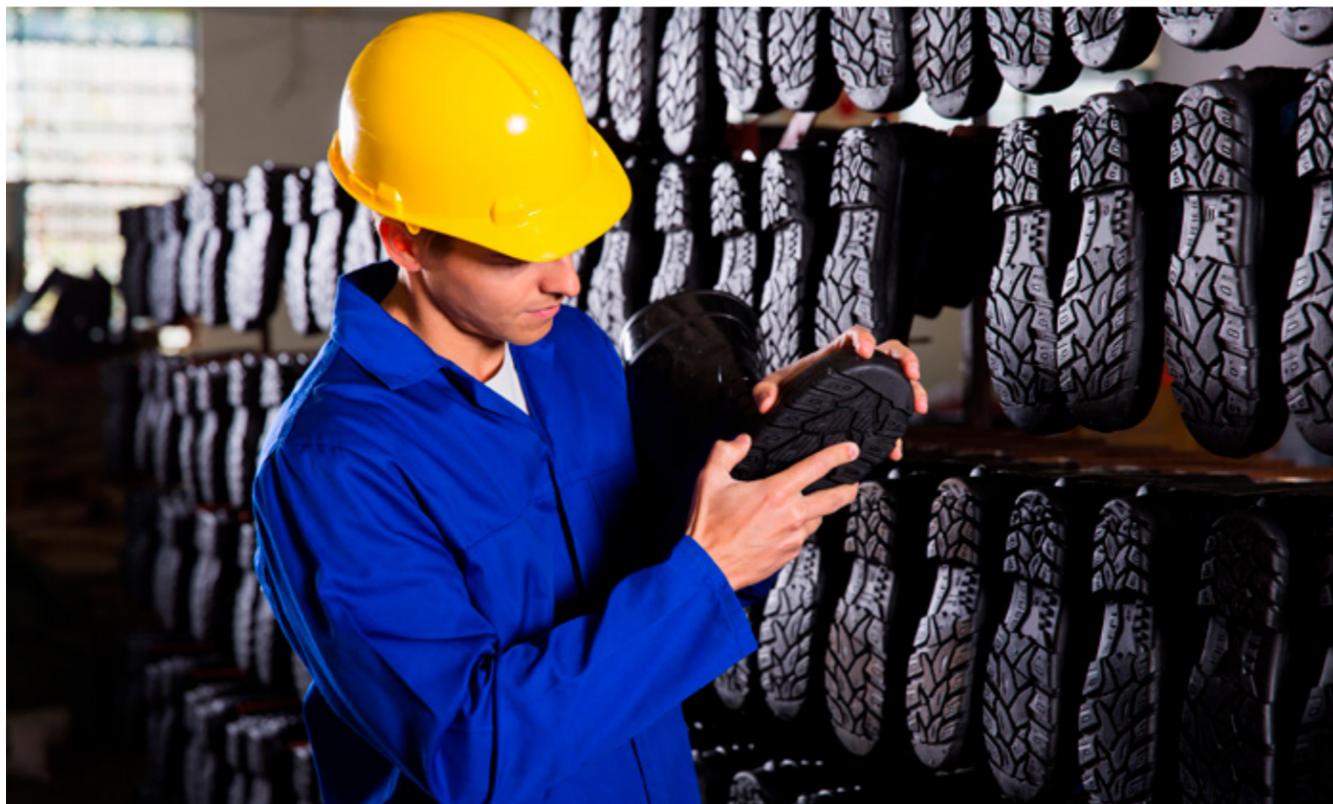
MIXLAND+
BY ARKEMA

MIXLAND®+ SD 75 GA F250

para reemplazo de MIXLAND®+ ETU en policloropeno

Autor: Isabelle Yarzabal

MLPC
INTERNATIONAL
ARKEMA GROUP



MIXLAND®+ SD 75 GA F250

El remplazo más saludable

INTRODUCCIÓN

El **MIXLAND®+ ETU: 1,3-etilen tiourea** es bien conocido como un agente de tratamiento muy eficiente para el hule policloropreno (CR); su mecanismo de reacción ya se ha descrito [1]. También es un acelerante eficiente para EPDM [2].

Sin embargo, **MIXLAND®+ ETU** fue clasificado en la lista **SVHC** (Sustancias Altamente Preocupantes por sus siglas en inglés) después de la evaluación REACH [3]. Así que debido a los riesgos HSE del **MIXLAND®+ ETU** [4], ahora es obligatorio para los productores de compuestos de hule que contengan **MIXLAND®+ ETU** en Europa o para los que vendan componentes finales de hule que contengan **MIXLAND®+ ETU**, que encuentren una solución alternativa.

El principal problema es que todas las demás tioureas están clasificadas también como SVHC y no pueden ser catalogadas como candidatas más seguras para reemplazar al **MIXLAND®+ ETU**. Por favor referirse a la tabla 2 que sigue a continuación.

MLPC International, el productor de sustancias químicas líder en Francia, produce una vasta gama de soluciones más seguras para industria del hule ofreciendo una mejora en los resultados de las pruebas.

Beneficiándose de su amplio conocimiento y experiencia, y del equipo técnico de laboratorio apropiado, MLPC International puede conducir sus propios planes experimentales complejos para apoyar a sus clientes y proponer soluciones sustentables, más seguras para los colaboradores y usuarios finales. Como resultado, MLPC International es capaz de desarrollar soluciones mejorando las propiedades dedicadas a las aplicaciones específicas del cliente.

Con el propósito de apoyar a sus clientes, MLPC International lanzó un estudio completo para identificar la solución de reemplazo más adecuada. El Laboratorio de Aplicaciones de MLPC condujo un plan experimental comparando soluciones alternativas al **MIXLAND®+ ETU**.

En conclusión, MLPC International ha identificado una solución segura para el reemplazo del MIXLAND®+ ETU. Esta solución registrada en REACH está basada en Bis Dimercapto Tiadiazol (BIS-DMTD denominado también como MIXLAND®+ SD para donación de azufre) está clasificado como no CMR. Como consecuencia, no se requiere una prueba de conformidad complementaria para BIS-DMTD por parte de ECHA.

1. CLASIFICACIÓN (NORMATIVIDAD (EC) NO 1272/2008)

El propósito de este estudio es encontrar una solución segura para reemplazar **MIXLAND®+ ETU** (1,3-etilentiourea).

A continuación se encuentran las diferencias en clasificación entre **MIXLAND®+ ETU**, evaluado como SVHC por REACH [3] y la propuesta alternativa más segura: **MIXLAND®+ SD 75 GA F250**.

TABLA 1: DIFERENCIAS DE PELIGRO ENTRE **MIXLAND®+ ETU**, 1,3-ETILENTIOUREA Y **MIXLAND®+ SD**, 5,5'-DITIOBIS(1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOL)

MIXLAND®+ ETU 1,3-ETILEN TIUREA	MIXLAND®+ SD 5,5'-DITIOBIS(1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOL)
	
<ul style="list-style-type: none"> ▶ Oral: Toxicidad aguda, 4, H302 ▶ Toxicidad Reproductiva, 1B, H360 ▶ Oral: Tóxico Sistémico para Órganos de Referencia ▶ Exposición Repetida, 1, Glándula Tiroides, H372 ▶ Carcinogenicidad, 2, H351 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Toxicidad oral aguda, 4, H302 ▶ Irritación de la piel, 2, H315 ▶ Daño ocular serio, 1, H318

La tabla siguiente (tabla 2: Etiquetado de diferentes moléculas de la familia de las tioureas) muestra la clasificación de todas las demás tioureas. Todas ellas son clasificadas con ciertos peligros, ya sea como CMR (Carcinogénico, Mutagénico, Reprotóxico) y/o toxicidad repetida para la glándula tiroideas.

La tiourea menos peligrosa es **MIXLAND®+ DPTU** (1,3-difenil-2-tiourea) con clasificación única como STOT RE 2 (H373: puede causar daños a los órganos por medio de una exposición prolongada o repetida), Repr.2 (H361d: se sospecha que daña al feto).

Pero la solución **MIXLAND®+ DPTU** es menos eficiente que **MIXLAND®+ ETU**, debido principalmente a su pobre resistencia al calor y al envejecimiento [5]. Esto conlleva a MLPC International a buscar otra alternativa para reemplazar **MIXLAND®+ ETU** con las excelentes propiedades y sin los riesgos a la salud.

TABLA 2: ETIQUETADO DE DIFERENTES MOLÉCULAS DE LA FAMILIA DE LAS TIUREAS

SUSTANCIA	CAS	EXPEDIENTE REACH (INTERVALO DE TONELAJE)	TOXICIDAD REPETIDA (GLÁNDULA TIROIDES)	CARCINOGENICIDAD	MUTAGENICIDAD	TOXICIDAD REPRODUCTIVA	CLASIFICACIÓN
MIXLAND+ ETU	96-45-7	Hecho 100-1000T	STOT RE1 (H372)	Carc.2 (H351)	No	Repro.1B (H360D)	Tox. Aguda 4 (Oral(e)); H302 Repr.1B; H360D STOT RE1; H372 Carc.2; H351
MIXLAND+ ETU	105-55-5	Hecho 100-1000T	STOT RE1 (H372)	No	No	No	Tox. Aguda 4 (Oral); H302 Tox. Aguda. 4 (Cutánea); H312 Daño Ocular. 1; H318 Sens. Cutánea 1; H317 STOT RE 1 (Oral); H372 Acuática Crónica 3; H412
EKALAND™ DPTU	102-08-9	Hecho 100-1000T	STOT RE 2 (H373)	S.D.	Basado en la información disponible, no es posible concluir.	Repro.2 (H361d)	Sens. Cutánea 1A; H317 STOT RE2; H373 Repr.2; H361d Acuática Crónica 2; H411
EKALAND™ DMTU	534-13-4	No registrado aún	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	Ninguna clasificación oficial Más peligroso que MIXLAND+® ETU
EKALAND™ DBTU	109-46-6	Hecho 10-100T	STOT RE1 (H372)	S.D.	No	No	Tox. Aguda 4 (Cutánea); H312 Sens. Cutánea 1A; H317 STOT RE1; H372 Acuática Aguda 2; H401 Acuática Crónica 2; H411
EKALAND™ DATU	mix	PPORD Hecho	STOT RE1 (H372)	S.D.	S.D.	S.D.	Tox. Aguda 4 (Oral); H302 Tox. Aguda 4 (Cutánea); H312 Daño Ocular.1; H318 Sens. cutánea 1A; H317 STOT RE1; H372 Acuática Crónica 2; H411

*S.D.=Sin datos

2. COMPUESTO CR UTILIZADO PARA EL PLAN EXPERIMENTAL

Como se indicó previamente, **MIXLAND®+ ETU** se usa principalmente en hule policopreno (CR), en el cual proporciona propiedades muy interesantes para los fabricantes. Por lo tanto, este estudio se lanzó para encontrar la mejor solución de rendimiento para el reemplazo del **MIXLAND®+ ETU** en un compuesto típico de policloropreno (Tabla 3).



TABLA 3: FÓRMULA TÍPICA DE COMPUESTO DE POLICOPRENO, UTILIZADO PARA ESTUDIO DE LABORATORIO PRESENTADO EN ESTE REPORTE TÉCNICO

INGREDIENTES	PARTES
CR WRT	100
N550	50
Caolín	20
DINP	20
MgO	4
Ácido Esteárico	0.5
Antioxidante Amina	1
Mezcla de diaril-p-fenilendiaminas	2
Mezcla de Jabones de ácidos grasos	0.5
Composición Total	198

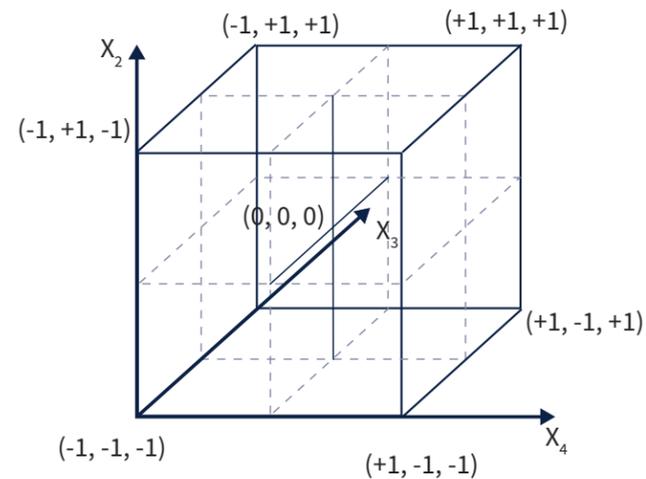


El compuesto se preparó en un mezclador interno tipo Banbury utilizado en un procedimiento de mezcla estándar. La cámara neta de 3.5L se llenó hasta el 70% de su capacidad. La velocidad del rotor se mantuvo constante en 45 min⁻¹ durante el ciclo de mezclado. La temperatura de alimentación se programó en 50°C; la temperatura de descarga se programó en 100°C.

3. PLAN EXPERIMENTAL

Para estudiar el comportamiento de **MIXLAND®+ SD 75 GA F250**, utilizamos un diseño experimental, el cual es muy conveniente para una rápida exploración de varias soluciones para esta meta. El diseño funciona con 3 parámetros con 3 niveles y el volumen es un cubo (ver FIG. 0). Este diseño fue desarrollado internamente por MLPC International.

FIG.0 – VOLUMEN CÚBICO EXPERIMENTAL PARA COMPUESTOS NR



Hasta donde tenemos conocimiento, podemos considerar que las variaciones de la propiedad del hule pueden ser representadas por una curva de segundo grado (curva cónica).

La ecuación es:

$$Y = Y_0 + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1^2 + f.X_2^2 + g.X_3^2 + h.X_1.X_2 + i.X_1.X_3 + j.X_2.X_3$$

Para trabajar en un volumen experimental como un cubo, nosotros necesitamos aplicar las siguientes condiciones e hipótesis:

- ▶ Medida lineal de las variables X1, X2 and X3, en condiciones de simetría.
- ▶ Cambio en los parámetros de las coordenadas en -1, 0 & +1
- ▶ Negar las variables cruzadas en la ecuación.

Así que, la ecuación final es:

$$Y = Y_0 + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1^2 + f.X_2^2 + g.X_3^2 \quad (a)$$

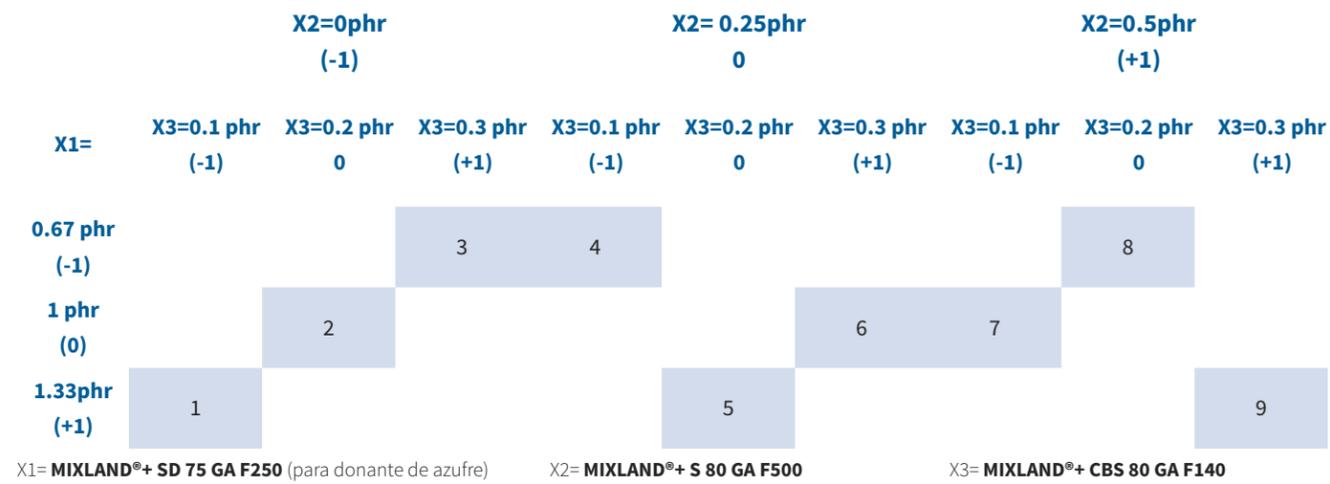
Es necesario determinar los valores de Y_0 (punto central, coordenadas = (0, 0, 0)), y los valores de los coeficientes b, c, d, e, f & g, para usar cálculos matriciales. Las gráficas se realizaron con el Excel.

Cada cubo necesita 27 compuestos para cubrir todos los puntos de medición. Pero, con las condiciones arriba mencionadas (simetría...), nosotros somos capaces de reducir de 27 a 9 puntos para calcular los coeficientes de la ecuación (a). Debido a esto, el punto central no está hecho o repetido, la exactitud de cada diseño es del 10 al 15%. Esta exactitud es suficiente para mostrar las tendencias de la acción de cada ingrediente probado.

De acuerdo a nuestro conocimiento del comportamiento del Bis-DMTD, sabemos que es necesario un acelerador básico para actuar con efecto sinérgico [6]. Obtuvimos muy buenos resultados en la combinación **MIXLAND®+ SD+DPG** (1,3-difenil guanidina). A pesar de que el DPG no está prohibido desde que sólo es reprotóxico 2 [7], nosotros lanzamos este plan experimental con una amina totalmente desclasificada: CBS (N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida). Es ampliamente aceptado que la adición de azufre a las fórmulas ayuda a los donantes de azufre a producir su azufre. Para estas razones diferentes, escogimos como variables: **MIXLAND®+ SD, S** y CBS (Tabla 4).



TABLA 4: TABLA DE LAS 9 FÓRMULAS PROBADAS CONFORME AL PLAN EXPERIMENTAL DE LA CENTRAL CÚBICA

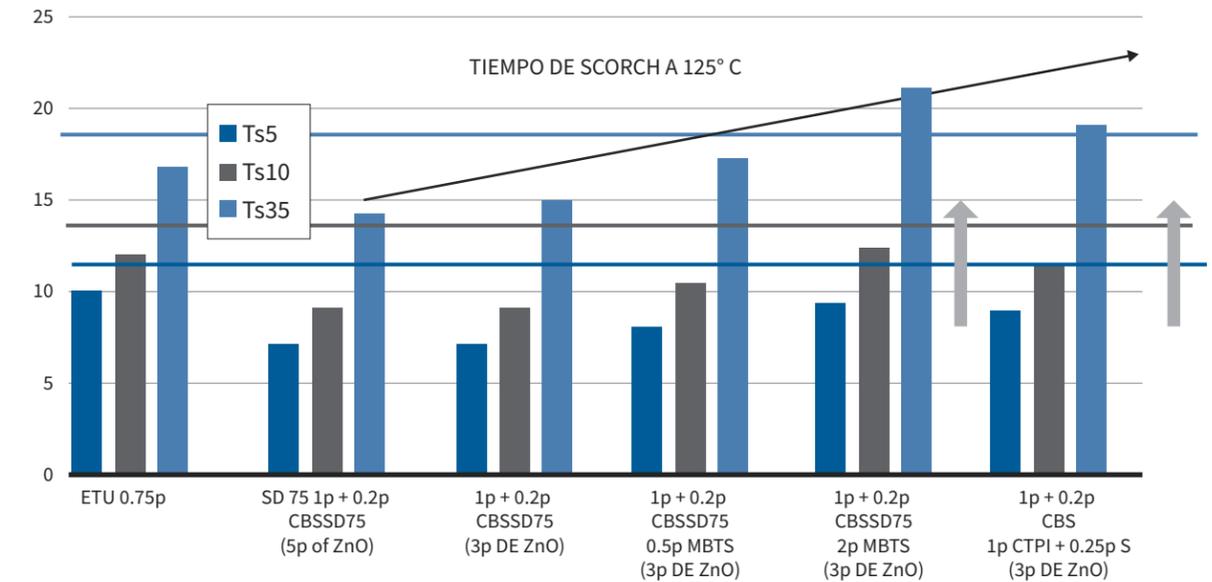


De acuerdo a los resultados en la Fig. 1, la comparación del tiempo de quemado expuesta:

- La disminución de **MIXLAND®+ ZnO 80 GA F140** contiene en 3phr – en lugar de 5phr – un ligero impacto positivo en el tiempo de abrasión y adicionalmente siempre es bueno reducir el contenido de zinc en la fórmula; por consiguiente, escogimos mantener este valor menor de 3phr para el estudio.
- **MIXLAND®+ MBTS 75 GA F140** (Disulfuro de 2,2'-Dibenzotiazolilo) actúa realmente como un retardante con un alto incremento en el tiempo de scorch con la adición de 2phr. Añadir 0.5phr de MBTS no es suficiente para obtener el tiempo de scorch cercano a la referencia y mayor a ts35.
- La combinación de **MIXLAND®+ S 80 GA F500** y **MIXLAND®+ CTPI 80 GA F500** (N-(ciclohexiltio) ftalimida) en respectivamente 0.25phr/1phr es también una buena solución con ts5 y ts10 cercano al objetivo referente de **MIXLAND®+ ETU 80 GA F140** y con un mayor ts35.



FIG. 1: TIEMPO DE SCORCH EN 125°C, REALIZADO EN VISCOSÍMETRO MOONEY CON ROTOR GRANDE- COMPARACIÓN REF MIXLAND®+ ETU, IMPACTO EN LA CANTIDAD DE ZNO, IMPACTO MBTS Y MEZCLA CTPI/S



4. SOLUCIONES Y RESULTADOS

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS

PRUEBAS	CONDICIONES	ESTÁNDAR
Prueba Reométrica	MDR, 20min a 170°C	ISO 3417
Tiempo de scorch y viscosidad	ML, 125°C	ISO 289-2
Tensión de Tracción- Estiramiento	Módulo de Elasticidad, Alargamiento	ISO 37
Resistencia al desgarre	Bajo (Delft) piezas probadas	ISO 34-2
Dureza por Indentación	Dureza Shore A	ISO 7619-1
Deformación por Compresión	72h a 100°C	ISO 815-1
Cristalización	Por mediciones de dureza, 24h a -18°C	ISO 3387
Prueba de dilatación	En aceite IRM 902, 7 días a 70°C	ISO 1817
Pruebas de envejecimiento acelerado y resistencia al calor	7 días a 100°C	ISO 188

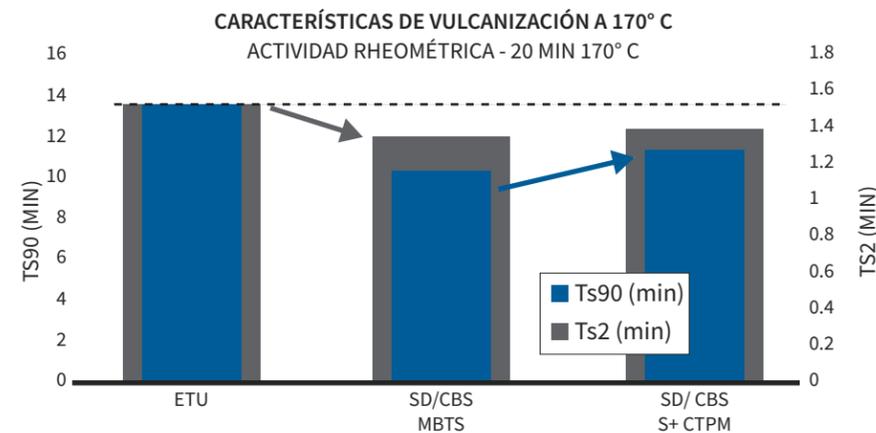
Más allá del plan experimental, se seleccionaron 2 fórmulas de compuestos alternativos de reemplazo (Cf Tabla 5). Estos 2 compuestos alternativos dieron los mejores resultados, comparados con compuesto de referencia **MIXLAND®+ ETU 80 GA F140**.

TABLA 5: SISTEMA DE CURADO COMPARADO ENTRE EL COMPUESTO DE REFERENCIA BASADO EN MIXLAND®+ETU Y LAS 2 SOLUCIONES DE REEMPLAZO EMITIDO DEL PLAN EXPERIMENTAL

	COMPUESTO DE REFERENCIA	COMPUESTO ALTERNATIVO FÓRMULA 1	COMPUESTO ALTERNATIVO FÓRMULA 2
	MIXLAND®+ ETU	MIXLAND®+ SD/CBS MBTS	MIXLAND®+ SD/CBS S+CTPI
Fórmula de Referencia	198	198	198
MIXLAND®+ ZNO 80 GA F140	6.25	3.75	3.75
MIXLAND®+ ETU 80 GA F140	0.75		
MIXLAND®+ SD 75 GA F250		1	1
MIXLAND®+ CBS 80 GA F140		0.2	0.2
MIXLAND®+ MBTS 75 GA F140		2	
MIXLAND®+ S 80 GA F500			0.25
MIXLAND®+ CTPI 80 GA F500			1

4.1 VULCANIZACIÓN, COMPORTAMIENTO EN EL PROCESO Y ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO

FIG. 2: CARACTERÍSTICAS DE VULCANIZACIÓN COMPARADA ENTRE LA REFERENCIA MIXLAND®+ ETU Y LAS 2 SOLUCIONES ALTERNATIVAS DERIVADAS DEL PLAN EXPERIMENTAL PLAN ACORDES A LAS FÓRMULAS DE CURADO DE TABLA 5

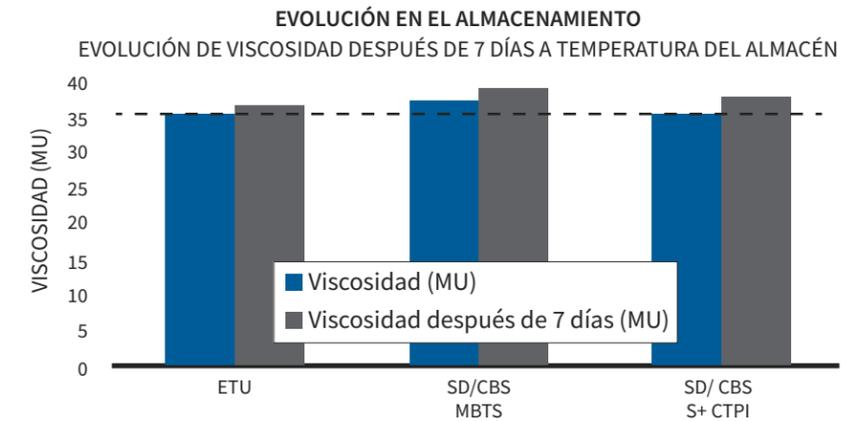


Los resultados rheométricos (Fig. 2) muestran que ambas fórmulas a base de MIXLAND®+ SD 75 GA F250 (MIXLAND® SD+CBS+MBTS o MIXLAND® SD+CBS+S+CTPI) acordes a la fórmula de curado Tabla 5) son más efectivas que MIXLAND® ETU 80 GA F140.

El tiempo de curado es mucho menor con base a la fórmula alternativa 1 de MBTS. La fórmula alternativa 2 con S y CTPI mejora el tiempo de scorch.

4.2 EVOLUCIÓN EN EL ALMACENAMIENTO

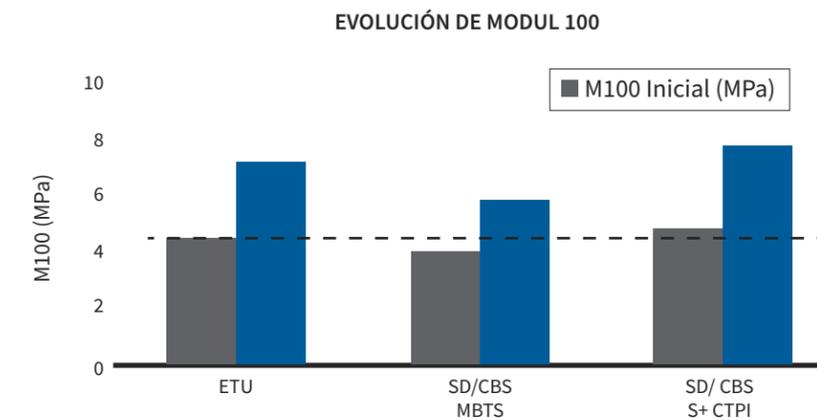
FIG. 3: EVOLUCIÓN EN EL ALMACENAMIENTO COMPARADO ENTRE LA REFERENCIA MIXLAND®+ ETU Y LAS 2 SOLUCIONES ALTERNATIVAS DERIVADAS DEL PLAN EXPERIMENTAL ACORDES A LA FÓRMULA DE CURADO DE LA TABLA 5



Las viscosidades Mooney durante 7 días a temperatura del almacén (Fig. 3) muestran que ambas fórmulas MIXLAND®+ SD 75 GA F250 son tan estables como la formulación a base de MIXLAND®+ ETU 80 GA F140 y brinda la misma viscosidad.

4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO POR CALOR POR 7 DÍAS A 105°C

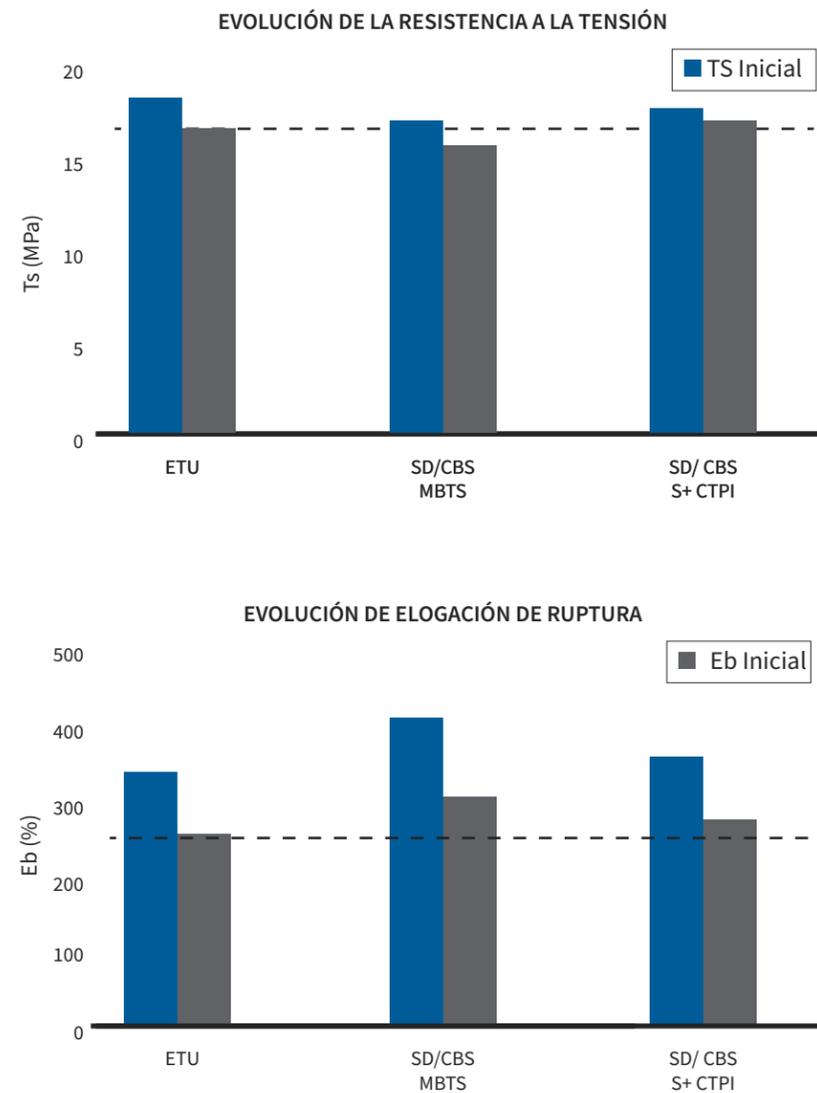
FIG. 4: MÓDULO AL 100% DE EVOLUCIÓN (ACORDE A ASTM D412 AND ASTM D573) COMPARADO ENTRE LA REFERENCIA MIXLAND®+ ETU Y LAS 2 SOLUCIONES ALTERNATIVAS DERIVADAS DEL PLAN EXPERIMENTAL CONFORME A LAS FÓRMULAS DE CURADO DE LA TABLA 5



Las propiedades mecánicas se estudiaron antes y después del envejecimiento por calor durante 7 días a 100 °C. Con la fórmula **MIXLAND®+ SD /S + CTPI**, se obtuvo un mejor Módulo al 100% (Fig. 3); esto significa una mayor densidad de reticulación comparada con la solución **MIXLAND®+ SD /MBTS**.

Bajo la influencia del calor (Fig. 3), ambas formulaciones con **MIXLAND®+ SD** cuentan con la misma maduración del sistema de curado que con **MIXLAND®+ ETU**: la cantidad de conexiones incrementa, como consecuencia del incremento del Módulo en 100%.

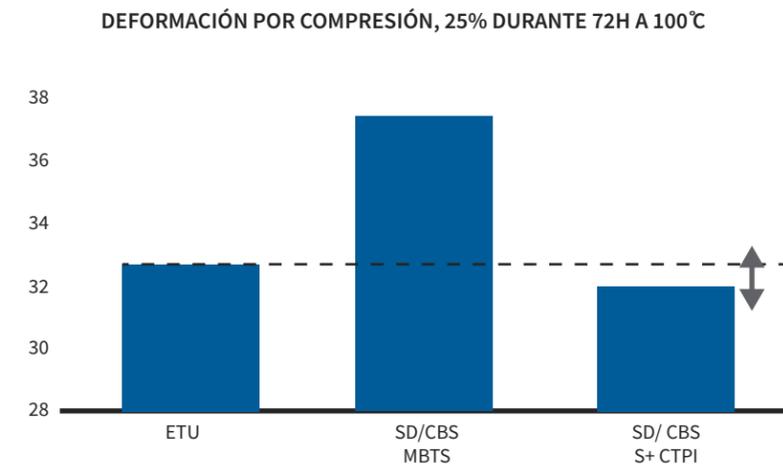
FIG. 5: EVOLUCIÓN DE LA FUERZA DE TENSIÓN Y ELONGACIÓN DE RUPTURA (CONFORME A LA NORMA ASTM D412 Y ASTM D573) COMPARADA ENTRE LA REFERENCIA MIXLAND®+ ETU Y LAS 2 SOLUCIONES ALTERNATIVAS DERIVADAS DEL PLAN EXPERIMENTAL CONFORME A LAS FÓRMULAS DE CURADO DE LA TABLA 5



Con las soluciones **MIXLAND®+ SD**, y normalmente con la fórmula de MBTS, se obtuvo mejor elongación en la ruptura con una fuerza de tensión equivalente, mostrando puentes más largos. Incluso después de 7 días a 105°C, con ambas fórmulas **MIXLAND®+ SD** se mantiene la resistencia a la tensión equivalente a la formulación con **MIXLAND®+ ETU** (Fig. 5).

4.4 DEFORMACIÓN POR COMPRESIÓN 72H A 105°C

FIG. 6: LA DEFORMACIÓN POR COMPRESIÓN (CONFORME A LA ASTM D395 B) COMPARANDO ENTRE LA REFERENCIA MIXLAND®+ ETU Y LAS 2 SOLUCIONES ALTERNATIVAS DERIVADAS DEL PLAN EXPERIMENTAL PLAN CONFORME A LAS FÓRMULAS DE CURADO DE LA TABLA 5



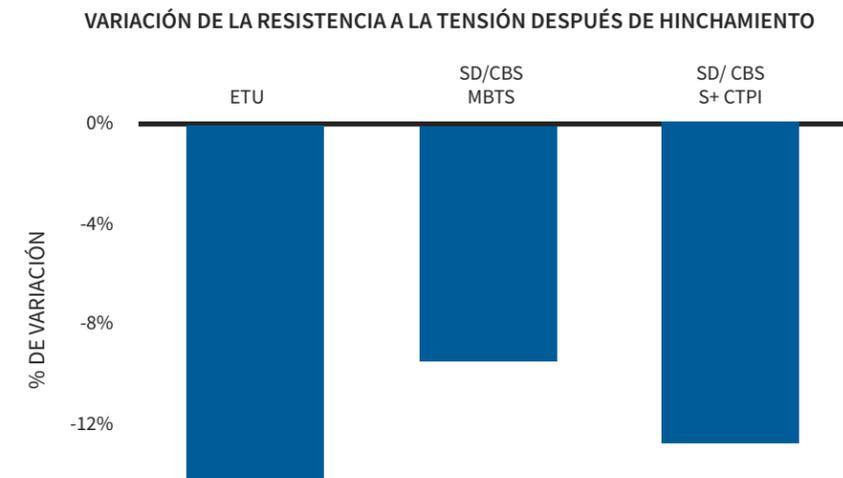
Los resultados de las mediciones del endurecimiento por compresión después de 72 hrs. a 100 °C se muestran en (fig. 6).

De acuerdo a las observaciones previas en las propiedades mecánicas, se obtuvo que la fórmula alternativa **MIXLAND®+ SD** con **S+CTPI** genera un mayor número de puentes cortos. La entalpía del enlace Carbón/azufre es más alta que el enlace azufre/azufre, los puentes más cortos otorgan una mejor deformación por compresión en presencia de calor. Por lo tanto, observamos resultados más bajos con la solución **MIXLAND®+ SD/CBS/S+CTPI**.

Con los resultados de la elongación en la ruptura (fig. 5), pudimos observar que el sistema basado en **MIXLAND®+ SD/CBS/MBTS** contiene conexiones más largas. Como consecuencia de este sistema, es más sensible al calor, por lo que muestra un mayor endurecimiento por compresión con este sistema de curado.

4.5 PRUEBA DE DILATACIÓN POR 7 DÍAS A 70°C

FIG. 7: EVOLUCIÓN DE TENSIÓN Y ELONGACIÓN A LA RUPTURA (ACORDE CON ASTM D5964) COMPARADA ENTRE LA REFERENCIA MIXLAND®+ ETU Y LAS 2 SOLUCIONES ALTERNATIVAS DERIVADAS DEL PLAN EXPERIMENTAL CONFORME A LAS FÓRMULAS DE CURADO DE LA TABLA 5



Las piezas H2 están sumergidas en una botella con aceite IRM902. Se colocan a 70°C durante 7 días.

De acuerdo a los resultados (fig. 7), ambas fórmulas con base en MIXLAND®+ SD brindan una dilatación de aceite considerablemente menor comparada con la referencia MIXLAND®+ ETU. Eso significa que son más resistentes a la dilatación de aceite con una pequeña diferencia entre las 2 soluciones acordes al tipo de enlace que proporcionan:

- Fórmula 1 con MIXLAND®+ MBTS es menos sensible (menor valor de dilatación de aceite) gracias a los puentes más largos.
- Fórmula 2 con MIXLAND®+ S+CTPI, con puentes mucho más cortos, se mantiene más resistente que MIXLAND®+ ETU gracias a la mayor densidad de entrecruzamiento.

4.6 RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA SOLUCIÓN

Las características de la solución y las conclusiones discutidas anteriormente, de acuerdo a las fig. 1 a 7, se resumen en la tabla 6. Esta tabla puede ayudar al formulador a escoger la mejor solución acorde a los criterios principales de su requerimiento. Como se resume en la tab.6, las 2 soluciones con base en MIXLAND®+ SD 75 GA F250 brindan diferentes ventajas en comparación con la referencia MIXLAND®+ ETU:

La solución MIXLAND®+ SD/CBS/MBTS es mejor que el compuesto MIXLAND®+ ETU para la vulcanización cinética, resistente a la cristalización y almacenaje. Brinda mayores resultados en resistencia al desgarre y fuerza, así como a la elongación a

la ruptura. Esta solución mejora el envejecimiento por calor a 100°C y la resistencia a la dilatación de aceite a 70°C después de 7 días.

La solución MIXLAND®+ SD/CBS/S+CTPI es mejor que el compuesto MIXLAND®+ ETU para la vulcanización cinética con una mayor densidad de entrecruzamiento y tiempo de scorch. Permite obtener mayor resistencia al desgarre y a la resistencia a la tensión, así como menor endurecimiento por compresión a 70°C y mayor a 70°C. Con esta solución la dilatación de aceite a 70°C es mucho menor que MIXLAND®+ ETU, aún después de 2 semanas.

TABLA 6: RESUMEN DE LAS VENTAJAS COMPARATIVAS ENTRE LAS 2 SOLUCIONES ALTERNATIVAS CON BASE EN MIXLAND®+ SD (CONFORME AL SISTEMA DE CURADO DE LA TABLA 5)

	CONEXIONES MÁS LARGAS SOLUCIÓN ALTERNATIVA 1 MIXLAND®+ SD/CBS/MBTS	MAYOR DENSIDAD DE RETICULACIÓN SOLUCIÓN ALTERNATIVA 2 MIXLAND®+ SD/CBS/S/CTPI
PROPIEDADES REOMÉTRICAS		
Vulcanización cinética	●	●
Densidad de entrecruzamiento		●
Tiempo de scorch		●
Resistencia a la cristalización y almacenaje	●	
MECHANICAL PROPERTIES		
Elongación	●	
Resistencia al desgarre y a la tensión	●	●
Endurecimiento por compresión por 72H a 105°C		●
Resistencia al envejecimiento por calor	●	
Hinchamiento en aceite por 7 días a 70°C	●	
Hinchamiento en aceite por 15 días a 70°C		●

4.7 COMPARACIÓN DE MIXLAND®+ ETU 80 GA F140; MIXLAND®+ SD 75 GA F250 BASADO EN SOLUCIONES MLPC VERSUS OTRAS SOLUCIONES EN EL MERCADO.

La Tabla 7 se completó más allá de las pruebas puestas en marcha en nuestro Laboratorio de Aplicaciones en las mismas condiciones y con el mismo compuesto de referencia CR (tab. 3) [8].

Tabla 7. Comparando las ventajas de las diferentes soluciones existentes en el mercado, muestran que la solución más cercana a MIXLAND®+ ETU es la solución basada en MIXLAND®SD/CBS/S+CTPI.

La solución alternativa basada en MIXLAND®+ SD/CBS/MBTS gracias a los puentes moleculares más grandes, otorga un menor hinchamiento en aceite a 100°C.

La solución basada en Thiate EF, que es un derivado de tiourea, proporciona una seguridad en el scorch interesante y mejor deformación por compresión, pero esta solución es menos estable en almacenamiento y tiene una maduración mucho más importante durante el envejecimiento por calor. Esto decrece la elongación a la ruptura, aportando los valores más bajos de las diferentes soluciones probadas. Es también el menos resistente al aceite.

La solución basada en **MIXLAND®+ S/TMTM/DOTG** es la mejor solución para obtener un mayor tiempo de scorch, pero este sistema de curado genera Nitrosaminas, que son cancerígenas y las propiedades de calentamiento son las más pobres.

La solución basada en 3-metil-tiazolidina-tiona-2 necesita mayor energía para reaccionar: no se cura por debajo o a 170°C. A 190°C, la mayoría de las propiedades son más o menos similares a **MIXLAND®+ ETU 80 GA F140**, excepto por la estabilidad en almacenamiento dividida a la mitad y los peores resultados en la deformación por compresión.

La solución basada en SR-102 es mejor para el procesamiento seguro, pero es menos estable en almacenamiento y proporciona un curado más lento. El principal problema con este sistema de curado es la pobre densidad de entrecruzamiento, proporcionando resultados muy elevados en la deformidad por compresión.



TABLA.7: POSICIONAMIENTO DEL COMPORTAMIENTO DE TODAS LAS SOLUCIONES EN EL MERCADO PARA LAS DIFERENTES PROPIEDADES ESPERADAS PARA UNA APLICACIÓN EN CR

	SOLUCIONES ALTERNATIVAS		OTRAS SOLUCIONES EN EL MERCADO			
	SOLUCIÓN 1 MIXLAND+ SD/CBS/MBTS	SOLUCIÓN 2 MIXLAND+ SD/CBS S+CTPI	THIATE EF2 TRIMETILEN TIOUREA PRODUCTO VANDERBILT	MIXLAND+ S/TMTM/ DOTG	3-METIL- TIAZOLIDINA- TIONE-2	PRODUCTO SR102 NUEVO PRODUCTO QUÍMICO => NO TOX Y ECO TOX CONOCIDO
Costo del sistema vs MIXLAND®+ ETU base 100	102	159	120	143	123	102
Tasa de curado	Muy Rápido	Rápido	Rápido	~al MIXLAND®+ ETU	Curado a 170°C	Lento
Tiempo de quemado	Corto	~a MIXLAND®+ ETU	Largo	Muy largo	Muy largo	Muy largo
Procesabilidad	~ a MIXLAND®+ ETU	~ a MIXLAND®+ ETU	~ a MIXLAND®+ ETU	Menor viscosidad	~ a MIXLAND®+ ETU	~ a MIXLAND®+ ETU
Almacenamiento	~ a MIXLAND®+ ETU	~ a MIXLAND®+ ETU	Menos estable		Scorch dividido a la mitad de tiempo	Muy poco
Cristalización	~ a MIXLAND®+ ETU	~ a MIXLAND®+ ETU	Más importante			~ a MIXLAND®+ ETU
Densidad de entrecruzamiento	Baja	Alta	Alta	Alta	~ a MIXLAND®+ ETU	Baja
Longitud de los puentes moleculares	Muy Largos	Largos	Cortos	Cortos	~ a MIXLAND®+ ETU	Largos
Envejecimiento por calor	~ a MIXLAND®+ ETU	Mejor	~ a MIXLAND®+ ETU	Pobre	~ a MIXLAND®+ ETU	~ a MIXLAND®+ ETU
Endurecimiento por compresión a 105°C	Alto	~ a MIXLAND®+ ETU	Mejor	Alto	Alto	Muy Alto
Dilatación de aceite	Mejor	Mejor	~ a MIXLAND®+ ETU	Mejor	~ a MIXLAND®+ ETU	Mejor
Generador de Nitrosamina	No	No	No	Sí	No	No
Migración	Bajo	Bajo		~ a MIXLAND®+ ETU		Muy Bajo

5. CONCLUSIÓN

Nuestro propósito es sugerir soluciones para reemplazar sustancias peligrosas que son CMR, generadores de Nitrosamina y/o que emiten VOC.

Dependiendo de los requerimientos específicos de cada formulador, MLPC puede recomendar dos fórmulas de vulcanizado con base en la combinación de **MIXLAND®+ SD** y CBS: la primera con **MIXLAND®+ MBTS** añadido y la segunda con **MIXLAND®+ Azufre** y CTPI.

- ▶ **Solución 1 con MIXLAND®+ MBTS** proporciona puentes más largos, mejorando la elongación a la ruptura y resistencia al desgarre.
- ▶ **Solución 2 con MIXLAND®+ Azufre +CTPI** brinda una mayor densidad de entrecruzamiento, mejorando la resistencia al calor, cristalización y dilatación de aceite.

En el contexto de la creciente renuencia de los clientes a utilizar **MIXLAND®+ ETU**, este estudio de reemplazo indica que la combinación de **MIXLAND®+ SD** con **MIXLAND®+ CBS** mejora la seguridad de scorch del compuesto gracias a su reacción retardada sin impactar las características de la vulcanización, el comportamiento en su proceso, la evolución (apariciencia...) ni las propiedades mecánicas de curado del hule.

El **MIXLAND®+ SD 75 GA F250** para el reemplazo de **MIXLAND®+ ETU 80 GA F140** en CR proporciona resultados de satisfacción equivalentes al **MIXLAND®+ ETU 80 GA F140**.

Todos los productores de la industria del hule están conscientes de que **MIXLAND®+ ETU 80 GA F140** es muy difícil de reemplazar. De hecho ningún producto promovido por la competencia ofrece alguna solución efectiva al mercado, excepto MLPC con su **MIXLAND®+ SD 75 GA F250**.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASTON UNIVERSITY, Keith Berry, Max Liu, Khirud Chakraborty, Nikki Pullan, Andrew West, Chris Sammon, Paul D. Topham, Mecanismo para policloropreno reticulado con tiourea de etileno y óxido de zinc - Marzo-15
- [2] MLPC-Intl, I. Yarzabal, Solución Innovadora al reemplazo de MIXLAND®+ ETU en CR y compuesto EPDM - Mayo-2013
- [3] ECHA, Documento de Soporte para la identificación of Imidazolidina-2-tiona (2-Imidazolina-2-tiol) como una substancia de mucha inquietud debido a sus propiedades CMR1-2013
- [4] INRS- Ficha toxicológica n°316- Jlt-2017
- [5] MLPC-Intl, I. Yarzabal, Reporte Técnico Interno, Solución SD comparada con MIXLAND®+ ETU and DMIXLAND®+ ETU en CR -Agosto 2012
- [6] MLPC-Intl, I. Yarzabal, Thierry Aubert, Pierre Lugez, Patent US20140128538A1, Composición de la Vulcanización para polímeros insaturados-Diciembre-2013
- [7] Arkema/MLPC-Intl, Resumen de nombre de sustancia segura GPS: 1,3-difenilguanidina - 2014-05-15
- [8] MLPC-Intl, I. Yarzabal, Reporte Técnico Interno, Sistema de curado comparado en hule policloropreno - Mayo 2015



GUADALAJARA

Calle Ixtépete #4814, Col. El Briseño,
entre Calle Tlalpan y Av. de Las Torres.
Zapopan, Jalisco. CP 45236.
Tel: (33) 16 55 72 09

MONTERREY

Industrias del Bronce #218.
Parque Industrial Escobedo.
Escobedo, Nuevo León, CP 66062.
Tel: (81) 83 01 20 06

CIUDAD DE MÉXICO

Pastores #30, Col. Santa Isabel Industrial,
entre Ermita y Tláhuac, Iztapalapa.
Ciudad de México, 09820.
Tel: (55) 56 85 28 88
(55) 56 46 46 90