



331 984

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 6 de Octubre de 1.966, con el nº. 331.984

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN COPOLIMERO ELASTOMERO EN SECUENCIA".

---

La presente invención se refiere a nuevos materiales elastómeros acrílicos; a estructuras con forma, particularmente películas y hebras, preparadas con ellos; y a métodos para preparar tales materiales y sus productos con forma.

5

Hace tiempo que se conocen las propiedades elásticas de las resinas preparadas con ciertos ésteres acrílicos, tal como acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Tales elastómeros acrílicos son particularmente notorios por su resistencia térmica, duración bajo flexión y resistencia a aceites. Por tanto, se usan comercialmente varios elastómeros -

10



acrílicos como material de elección en aplicaciones tales como -  
juntas para transmisiones automáticas para motores de gasolina,  
en las que estas propiedades extraordinarias son particularmente  
deseables. Sin embargo, los elastómeros acrílicos se caracteri -  
zan también por su escasa resistencia a la tracción y escaso -  
módulo de retorno o recuperación. Por tanto, ha estado limitada -  
la aplicación más amplia de estos elastómeros, particularmente -  
en estructuras con forma tales como hebras y películas.

Se ha efectuado un trabajo considerable para reforzar -  
a los elastómeros acrílicos por medios adecuados. En particular,  
los investigadores han tratado de perfeccionar la resistencia -  
de los elastómeros de acrilato cargando los elastómeros con car -  
gas finamente divididas, incluyendo sílice amofra y ciertos po -  
limetacrilatos de alcohol, particularmente polimetacrilato de -  
metilo y polimetacrilato de etilo, preparados en forma de látex  
y mezclados con un látex del elastómero. Como resultado de esta  
técnica se ha observado algún perfeccionamiento de la resisten -  
cia. Sin embargo, las composiciones resultantes presentan gran -  
deformación permanente, pérdida de "carácter de caucho", y una -  
resistencia a la tracción que aún está decididamente por debajo  
de la de productos elastómeros competitivos, tal como el caucho  
natural.

Se ha hallado ahora que los materiales elastómeros sin -  
téticos preparados por un procedimiento de polimerización en se -  
cuencia producen unos productos elastómeros en los que se combi -  
nan las propiedades conocidas de los elastómeros de acrilato, con  
la gran resistencia a la tracción y gran módulo de retorno del -  
caucho natural.



Según la presente invención, se prepara un látex de partículas polímeras reticuladas, muy pequeñas, usando un catalizador de radicales libres. Las partículas de este látex actúan como material polímero reforzante en la composición final. El monómero o monómeros usados en la preparación de este látex comprenden hasta más de 99% de uno o más monómeros de vinilideno, que no contienen halógeno como parte del radical vinilideno, con uno o más monómeros di- o polifuncionales (llamados "reticuladores") copolimerizables con el o los monómeros de vinilideno, y eficaz para reticular el copolímero resultante. Entre los reticuladores adecuados se incluyen los monómeros que tienen al menos dos grupos vinilo de reactividad suficiente para permitir la copolimerización independiente con el o los monómeros de vinilideno, y monómeros que solo tienen un grupo vinilo copolimerizable con el o los monómeros de vinilideno y uno o más grupos eficaces para reticular el copolímero mediante una reacción que es desencadenada, es decir, iniciada, independientemente de la reacción de polimerización. El reticulador ha de estar presente en cantidad suficiente para hacer que el copolímero resultante sea sustancialmente insoluble en disolventes del o de los monómeros de polivinilideno. En algunos sistemas muy eficaces, tal como el estireno / divinilbenceno, se puede usar tan poco como 0,1% de divinilbenceno, basado en el peso del copolímero. La cantidad máxima de reticulador que se puede usar no es crítica. Debido al coste, se prefiere no usar más de aproximadamente 25% de reticulador, basado en el peso del copolímero, aunque si se desea se puede usar más, siempre que se obtenga una emulsión estable de fino tamaño de partícula. El o los monómeros de vinilideno se eligen de forma que el polímero de tal o tales monómeros tenga, él mismo (es decir,



excluyendo el reticulador), una temperatura de transición de -  
segundo orden al menos igual a 20°C.

Después de la preparación del látex del material po-  
límico reforzante (llamado "cargador"), se polimeriza, en pre-  
5 sencia del látex, y bajo condiciones escogidas para hacer mí-  
nima la formación de nuevas partículas, una mezcla elastómera  
monómera que comprende (a) al menos un éster de alcohol C<sub>2</sub> a  
C<sub>10</sub> de ácido acrílico, o una mezcla de uno o más de tales és-  
10 teres con hasta un tanto por ciento en peso igual de etileno,  
propileno y/o isobutileno, y (b) aproximadamente de 0,5 a -  
25% en peso del elastómero de al menos un monómero etilénica-  
mente insaturado copolimerizable con el elastómero, y eficaz  
para reticular el elastómero mediante una reacción que es de -  
sencadenada independientemente de la reacción de polimeriza -  
15 ción (la combinación de estos monómeros, y opcionalmente el -  
"endurecedor", según se discute más adelante, se denomina "mez-  
cla elastómera"). Generalmente, la reacción de reticulación -  
usada para reticular la mezcla elastómera será una reacción de  
condensación. Los monómeros de la mezcla elastómera se han de -  
20 elegir de tal forma que un polímero que forma parte de la mez -  
cla tenga una temperatura de transición de segundo orden no ma-  
yor de 0°C, y preferiblemente no mayor de -20°C. La mezcla elas-  
tómera constituye de 35 a 90% en peso de la composición elastó-  
mera total, mientras que el cargador representa, correspondien-  
25 temente, de 65 a 10% en peso de la composición total. El látex  
obtenido, después de la polimerización de la mezcla elastómera  
en presencia del cargador, se denomina "látex de elastómero".

La técnica de la polimerización en emulsión es -  
bien conocida, y las condiciones de polimerización aquí usadas  
30 no son críticas, siempre que se obtenga para el cargador una -



dispersión de partículas finas. Estos látex se pueden preparar usando uno o más emulsificantes de tipo aniónico, catiónico - o no iónico. Se pueden usar mezclas de dos o más emulsificantes, independientemente del tipo, salvo en que generalmente es indeseable mezclar un tipo catiónico con uno aniónico, ya que -  
5 tienden a neutralizarse entre sí. Por elección adecuada del emulsificante, se puede obtener un tamaño fino de partícula, - y asegurar una emulsión estable para la segunda polimeriza -  
10 ción de la secuencia, usando menos del 1% en peso del látex del emulsificante. Para la mayoría de los sistemas emulsificantes, se prefiere usar al menos aproximadamente 4% en peso del -  
látex del emulsificante. La polimerización se puede iniciar - con menor contenido de emulsificante, con adición del emulsi -  
15 ficante restante, por incrementos, a medida que avanza la polimerización. La cantidad máxima de emulsificante no es crítica, y generalmente está determinada por consideraciones económicas. En general no se usará más de aproximadamente 8% en -  
peso sobre la carga total de monómero. El látex así prepara -  
do debe tener un tamaño medio de partícula no mayor de apro -  
20 ximadamente 1 micra de diámetro, y preferiblemente de aproximadamente 60 a 400 milimicras de diámetro.

Los catalizadores de radicales libres pueden ser - solubles en agua o solubles en aceite. La invención abarca el - uso de cualquiera de los catalizadores de radicales libres co -  
25 nocidos en la técnica como eficaces para catalizar la polimerización del monómero aquí usado. Son particularmente preferidos los catalizadores peroxidados, y los catalizadores tipo -  
azo. La cantidad de catalizador usado puede variarse, según - el monómero, las temperaturas y el método de adición. Se usa, -  
30 por lo general, aproximadamente de 0,001 a 5% en peso, basado en el peso de los monómeros. Si se desea, se puede omitir el -  
catalizador y usar radiación ultravioleta para la polimeriza -



ción.

El catalizador se puede usar con un sistema redox. Se puede usar un tampón para cualquiera o para ambas etapas de la polimerización. El catalizador, emulsificante y carga de monómero se pueden añadir todos inicialmente, o se puede añadir uno o más por incrementos, a medida que avanza la polimerización. Se puede usar un tipo de catalizador y/o emulsificante en la polimerización del cargador, y usar un tipo diferente de catalizador y/o emulsificante para la posterior polimerización de la mezcla elastómera sobre el mismo, o se puede usar el mismo catalizador y/o emulsificante para ambas polimerizaciones, como se desee.

La temperatura de polimerización no es crítica, y se puede variar a elección del operario. Cuando se usa una temperatura menor de 0°C se debe añadir al agua un producto para disminuir el punto de congelación, tal como etilenglicol. Cuando la polimerización se efectúa en el punto de ebullición de la mezcla, se deben proporcionar medios de reflujo. La polimerización se puede efectuar a presión atmosférica, o con aplicación de altas presiones, en cuyo caso se pueden usar temperaturas mayores que la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

Entre los reticuladores di- y polivinílicos adecuados para su uso en la preparación del cargador se incluyen por ejemplo, las alcoholén o alcoholidén-bis-acrilamidas tales como metilén-bis-acrilamida, divinilbenceno, trivinilbenceno, éteres divinílicos, divinilsulfona, dialilglicerina, trimetacrilato de glicerina, cianurato de trialilo, tetraalilmelamina, hexa-alilmelamina, dimetacrilato de tetraetilenglicol, triacrililperhidrotriazina, adipato de dialilo (o sebacato, o maleato,



monómeros complementarios, en la mezcla elastómera.

Después de la preparación del látex de cargador, los monómeros de la mezcla elastómera se añaden al látex y se polimerizan en él. Si se desea, se puede usar emulsificante y/o catalizador adicional para la segunda polimerización.

Se cree que tiene lugar algún tipo de enlace químico entre el elastómero y las partículas del látex polímero reforzante. Cuando el cargador y la mezcla elastómera contienen monómeros complementarios que se condensan entre sí, se acentúa tal enlace. Incluso en ausencia de tales monómeros complementarios se cree que tiene lugar algún tipo de enlace. No se conoce la naturaleza precisa de las reacciones que tienen lugar en la polimerización en secuencia, usada para producir los nuevos copolímeros de la invención.

El término "monómero elastómero" está algo fuera de lugar, al aplicarlo a monómeros, ya que es el polímero el que es elastómero. Sin embargo, con esta calificación, el término "monómero elastómero" se usa aquí para designar aquél o aquellos monómeros responsables de la elasticidad, es decir, el "carácter de caucho" del producto final. Los monómeros elastómeros usados en la presente invención son ésteres alcohólicos de ácido acrílico, que tienen de 2 a 10 átomos de carbono en la cadena alcohólica, o mezclas de uno o más de tales ésteres entre sí, o con hasta un peso igual de etileno, propileno y/o isobutileno, las cuales mezclas de monómero o monómeros producen un polímero o copolímero elastómero no cristalino. Además, el polímero producido partiendo de la mezcla monómera que constituye la totalidad de la mezcla elastómera (es decir, el monómero o monómeros elastómeros, el reticulador, y, cuando sea apropiado, el endurecedor)



o fumarato), acrilato de alilo, diacrilato de etileno, dia-  
crilato de polialcohilénglicol, fosfonato de dialilbençeno,  
bis-alilcarbonato de dietilénglicol, 2,4-dialiloxi-6-amino-5-  
5 triazina, diacrilato de butileno, dimetacrilato de etileno, -  
4-pentenoato de vinilo, etc. Se puede usar una mezcla de reti-  
culadores. El otro grupo de reticuladores que se pueden usar,  
es decir, monómeros con solo un grupo vinilo junto a uno -  
o más grupos eficaces para reticular el copolímero mediante  
una reacción que es desencadenada independientemente de la -  
10 reacción de polimerización, son, en gèneral, los mismos que  
los reticuladores usados en la mezcla elastómera, tal como -  
se describe más adelante, con la excepción de que la reac -  
ción de reticulación ha de transcurrir dentro de las partí-  
culas individuales de látex, bajo condiciones que no rompan  
15 la emulsión.

Entre otros monómeros que se pueden copolimeri-  
zar con el reticulador, para proporcionar hasta más del 99%  
del cargador, se incluyen, por ejemplo, el metacrilato de -  
metilo, metacrilato de etilo, acrilato de terc-butilo, esti-  
20 reno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, vinilpiridina, vi-  
niltolueno, etc. Además, se pueden incluir monómeros cuyos -  
homopolímeros tengan una temperatura de transición de segun-  
do órden menor de 20°C, tales como metacrilato de laurilo, -  
siempre que los otros monómeros presentes, aparte del retitu-  
25 lador, sean tales que den un copolímero que tenga una tempe-  
ratura de transición de segundo órden al menos igual a 20°C.  
Debido a su estabilidad térmica, para el cargador se prefie-  
ren particularmente los monómeros de acrilato y metacrilato.  
El cargador puede contener también uno o más monómeros que -  
30 puedan experimentar una reacción de condensación con uno o más



ha de tener una temperatura de transición de segundo orden no mayor de  $0^{\circ}\text{C}$ , y preferiblemente no mayor de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Entre los monómeros elastómeros preferidos se incluyen el acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, y una mezcla de acrilato de etilo con aproximadamente de 20 a 30% en peso de etileno, sobre la mezcla.

Si se desea, una pequeña porción del monómero de acrilato que constituye el componente principal de la mezcla elastómera, se puede reemplazar por un monómero adecuado, copolimerizable con ella, y que no interfiera con su elasticidad. En general, tales monómeros son, ellos mismos, acrilatos o metacrilatos cuyos homopolímeros presentan algo de elasticidad. Así, si se desea, una pequeña cantidad, por ejemplo aproximadamente 5% en peso, del acrilato de etilo principal se puede reemplazar por acrilato de metilo o metacrilato de 2-etilhexilo, etc, sin salir de la invención.

Opcionalmente, la mezcla elastómera contiene uno o más monómeros alfa, beta-monoetilénicamente insaturados, que son eficaces para aumentar la temperatura de transición de segundo orden del copolímero. (Respecto al método de determinación de la temperatura de transición de segundo orden de un polímero, véase D.G. Bannerman y E.E. Magat, pág. 288 de Polymer Processes, C.E. Schildknecht ed., Interscience Publishers Inc., 1.956). Los monómeros que tienen este efecto sobre el copolímero se denominan "endurecedores". Se puede usar cualquier monómero cuyo homopolímero sea duro y no elástico a  $50^{\circ}\text{C}$ . Así, se incluyen aquellos monómeros cuyos homopolímeros son muy cristalinos y poseen un punto de fusión alto, tal como policloruro de vinilideno, y también aquellos monómeros cuyos homopolímeros poseen una temperatura elevada de transición de



segundo orden. El acrilonitrilo se prefiere particularmente como endurecedor para el acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

5 Muchos de los monómeros útiles como reticuladores del elastómero acrílico son también muy eficaces como endurecedores. Según una realización de la invención, tales monómeros se usan para preparar los copolímeros elastómeros, en cantidades muy en exceso respecto a las necesarias para conseguir la reticulación. Luego se controla la reacción de reticulación de forma que solo se utilice para tal reticulación una porción de las unidades de monómero de reticulación disponibles, conservándose en el polímero la porción de unidades de monómero no utilizada en la reticulación, para que actúe como endurecedor. Además de actuar como endurecedores, 15 tales unidades de monómero residual pueden perfeccionar también la tinción, y, en algunos casos, aumentar la estabilidad de los copolímeros de secuencia resultantes. Además, cuando el nuevo látex de la invención se usa en una composición de revestimiento, tales unidades de monómero pueden perfeccionar la adhesión de los revestimientos a una variedad de substratos. 20

La cantidad de endurecedor que se puede usar en la mezcla elastómera variará con la naturaleza del endurecedor o endurecedores, el monómero o monómeros elastómeros, y 25 las propiedades deseadas para el producto. En cualquier caso, el total de monómeros no elastómeros presente en la mezcla elastómera ha de ser tal que el polímero producido a partir de la mezcla no tenga una temperatura de transición de segundo orden mayor de 0°C, preferiblemente no mayor de -20°C. En general, el endurecedor no debe constituir más de aproximada- 30



mente 20% en peso de la mezcla elastómera, y preferiblemente -  
no más de aproximadamente 15%. Un endurecedor es particularmen-  
te deseable con el acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexi-  
lo, mientras que no se necesita generalmente endurecedor con -  
5 el acrilato de etilo.

Los monómeros usados para reticular los copolímeros  
elastómeros comprenden aproximadamente de 0,5 a 25% en peso de  
copolímeros, aunque se cree que no se usa más de aproximadamen-  
te 5% en peso del copolímero elastómero en la reacción de reti-  
10 culación. Para aplicaciones que requieren gran extensibilidad, -  
tal como en fibras elásticas, se cree que en la reacción de re-  
ticulación se usa menos de 1% en peso de los monómeros del co -  
polímero elastómero. El uso de cantidades de monómero de reticu-  
lación en exceso (es decir, mayores de aproximadamente 5%) en -  
15 la mezcla elastómera es a veces ventajoso, sin embargo, ya que -  
hace posible un curado más rápido, proporciona en el producto -  
resultante grupos reactivos que perfeccionan la capacidad de re-  
cepción de tintes, y otras propiedades en el polímero, y actúa -  
como endurecedor, como se ha descrito antes. Preferiblemente, -  
20 las unidades de monómero reticular comprenden no más de aproxi -  
madamente 5% en peso de la mezcla elastómera. Cuando el reticu-  
lador constituye más de aproximadamente 5% en peso de la mezcla  
elastómera, se ha de tener cuidado durante el curado, para evi -  
tar una reticulación excesiva que sería perjudicial para la -  
25 elasticidad de los copolímeros.

Los monómeros eficaces como reticuladores en la  
mezcla elastómera (y, opcionalmente, en el cargador) son monó -  
meos insaturados copolimerizables con los acrilatos de alcohol, -  
y que contienen uno o más grupos reactivos cuya reactividad es -  
30 desencadenada independientemente de la reacción de polimeriza -



ción. Una clase preferida de tales grupos reactivos son aque-  
llos que son capaces de experimentar una reacción de condensa-  
ción, tales como amida, hidroxilo alcohólico, amino, ácido car-  
boxílico, ureido, epoxi, etc.

5 Otro tipo de monómero que se puede usar como reti-  
culador en la mezcla elastómera es el que contiene un enlace  
(y solamente uno) insaturado carbono-carbono, de reactividad  
suficiente para permitir la copolimerización con el otro u  
10 otros monómeros de la mezcla elastómera, y uno o más enlaces  
insaturados carbono-carbono adicionales que son de reactividad  
demasiado baja para experimentar tal copolimerización. Cuando  
se forma un copolímero usando tal monómero, los enlaces insa-  
turados de baja reactividad se unirán a la cadena polímera como  
grupos colgantes, es decir, no formarán parte de la propia cade-  
15 na polímera. Tales enlaces insaturados colgantes de baja reactivi-  
dad, se pueden usar para reticular las cadenas polímeras, tal  
como por un procedimiento de vulcanización usando curados con azu-  
fre, peróxido de dicumilo o resina. Tales procedimientos son  
particularmente aplicables a los materiales en forma de hojas,  
20 y a las composiciones para moldeo. Son ejemplos de tales reti-  
culadores el crotonato de vinilo y metacrilato de 2-butenilo.  
Con excepción de este tipo de reticulador (es decir, el que solo  
dá en el copolímero enlaces insaturados colgantes), todos los  
demás monómeros usados como reticuladores en la mezcla elastó-  
25 mera son monoetilénicamente insaturados.

Los monómeros de reticulación se pueden usar  
solos o en combinación. Las combinaciones adecuadas de monóme-  
ros de reticulación reactivos producen un copolímero que es  
auto-curable; es decir, los dos tipos de grupos reactivos pre-  
30 sentes en el copolímero reaccionan entre sí, curando el copo-



límero. Así, la metacrilamida, acrilamida y/o 4-pentenamida con uno o más de los correspondientes derivados de N-metilol, acrilato de hidroxietilo con ácido itacónico, metacrilato de glicidilo con ácido metacrílico y/o metacrilato de hidroxipropilo, etc, son ejemplos de tales combinaciones de monómeros de reticulación. Si se desea, se puede usar un solo monómero de reticulación, lo que requiere que el copolímero se trate con un reactivo químico adicional, para efectuar el curado. Así, cuando se usa una amida, tal como acrilamida y/o metacrilamida como único agente de reticulación, el polímero se ha de tratar con un producto químico tal como glioxal, alfa-hidroxiadipaldehído, otros dialdehídos, formaldehído, o un material que produzca formaldehído, durante la operación de reticulación. También se pueden usar materiales formadores de polímero que contienen formaldehído, tal como condensados de fenol/formaldehído, urea/formaldehído o metalima/formaldehído. Cuando se da forma de hojas o de composiciones de moldeo a la composición elastómera, el reticulador puede ser un monómero que contenga cloro o un monómero que contenga ácido carboxílico. En el primer caso se añade una amina y un compuesto básico de metal divalente (tal como ZnO) al polímero acabado, mientras que en el segundo caso se usan iones metálicos divalentes o una resina epoxi o un diepóxido para tratar el polímero. También se puede usar un monómero único, que sea auto-condensable, tal como los derivados N-metilolados de acrilamida, metacrilamida, 4-pentenamida, etc. También se pueden usar combinaciones del mismo tipo de monómero reactivo. Así, se puede usar N-metilol-metacrilamida y N-metilol-4-pentenamida, o metacrilato de glicidilo con metacrilato de hidroxipropilo y ácido metacrílico, o N-metilolacrilamida con N-acetoxiacrilamida, o metacrilato de hidroxietilo con ácido



metacrílico y ácido itacónico, etc. En general, la reacción de reticulación es desencadenada por calentamiento de la composición elastómera, generalmente en presencia de un catalizador adecuado. Si se desea, se puede añadir un compuesto fotosensibilizador a una composición elastómera que contenga un reticulador adecuado, y desencadenar la reacción de reticulación por irradiación con una fuente adecuada de luz.

Una vez terminadas las dos etapas de polimerización, si se desea formar libras, el látex elastómero se hilado en emulsión, se coagula y se cura. El hilado y la coagulación se efectúan en una sola etapa. Aunque la elección de un procedimiento específico de hilado dependerá de la naturaleza de la emulsión, debido a su rápida penetración y volatilidad, eliminando así cualquier problema de residuos indeseables, se prefiere usar ácido clorhídrico para el baño. En el caso de este ácido, el baño de coagulación debe contener aproximadamente de 9 a 37% en peso de ácido clorhídrico. Si se desea, se puede añadir al baño ácido una sal, tal como cloruro sódico o de cinc, para ayuda a la acción de coagulación. Aunque la formación de fibras y/o películas según la invención se describirá en términos de un baño de coagulación ácido, se entiende que el procedimiento no está limitado a él, y que se pueden usar sistemas alcalinos o completamente salinos.

Aunque se prefiere hilar las emulsiones en un baño de coagulación tal como se ha descrito, las emulsiones también se pueden hilar en seco, como se describe en la Patente británica 853.483. En el hilado en seco se prefiere extruirlas fibras sobre un soporte adhesivo caliente, tal como una banda de acero revestida de politetrafluoroetileno.

Los materiales elastómeros de la invención no



necesitan ayuda de fusión, ni plastificante, ni etapa de calentamiento, para promover la fusión de las partículas en una operación independiente de fusión. Así, el látex elastómero de la invención es similar al látex de caucho natural, en este respecto. El baño de hilado y coagulación se mantiene a una temperatura de aproximadamente 0 a 85°C, y preferiblemente de aproximadamente 15 a 80°C. La temperatura preferida mayor da los mejores resultados con látex de alto peso molecular, mientras que para látex de menor peso molecular la temperatura preferida no debe ser mayor de aproximadamente 40°C. A las temperaturas mayores, la fibra o película no curada es demasiado débil para ser manipulada con facilidad, mientras que a las menores temperaturas la coagulación transcurre muy lentamente.

Al salir del baño de hilado y coagulación, la fibra o película se lava. No se necesita efectuar el lavado de forma que se eliminen todas las trazas de ácido restante, ya que tales trazas sirven para catalizar muchas de las reacciones de condensación usadas en la reticulación de cadenas elastómeras. Cuando el copolímero elastómero contiene unidades de ácido carboxílico libre en la cadena polímero (tal como por inclusión en el endurecedor o reticulador), tales unidades ácidas presentes en la cadena sirven como catalizador que forma parte de la estructura, para promover la etapa de condensación. Así, en la presente invención no es esencial retener las cantidades de trazas de ácido procedentes del baño de coagulación.

El curado se efectúa calentando la fibra o película en presencia de un catalizador (estando la naturaleza del catalizador determinada por la reacción de reticulación, aunque generalmente se usan catalizadores ácidos), a una temperatura de aproximadamente 75 a 180°C. durante aproximadamente de 3 -



horas a unos pocos segundos, correspondiendo el tiempo más -  
largo a la menor temperatura, y correspondiendo el tiempo -  
más corto de curado a la temperatura superior. El tiempo y -  
temperatura exactos dependerán de las propiedades deseadas -  
5 para el producto final, la naturaleza de los monómeros, la -  
necesidad de evitar el desprendimiento de vapor de agua a una  
velocidad que crease burbujas en la fibra, el número y tipo -  
de unidades monómeras de reticulación del elastómero, y la -  
concentración y naturaleza de los catalizadores proporcionados  
10 para la etapa de curado. En una realización preferida de la -  
invención, la fibra o película se cura mientras se mantiene -  
en estado estirado.

El curado se puede efectuar en etapas. Así, la -  
fibra o película se puede curar parcialmente, para aumentar -  
15 la resistencia de la fibra o película de forma que permita una  
manipulación más fácil del material durante las operaciones -  
de estiramiento y curado final. El curado parcial parece im -  
portante para obtener resultados óptimos de un curado final -  
con estiramiento, aunque no se necesita efectuarlo como etapa  
20 independiente, sino que puede ser la parte inicial de un pro -  
cedimiento continuo de curado. El curado con estiramiento -  
consigue cierta estabilización mínima de la orientación de -  
las cadenas elastómeras, que ayuda a la acción del cargador -  
para perfeccionar la resistencia a la tracción y el módulo. -  
25 Dado que las condiciones del curado tienden a causar desorien -  
tación, es evidente que para obtener las mejores propiedades -  
para un uso concreto, con un sistema dado, se requiere un con -  
trol cuidadoso del curado previo, estiramiento y curado final.  
El curado parcial adecuado se puede conseguir en de 30 a 0,1  
30 min, o menos, a temperatura de aproximadamente 75 a aproxima -



damente 150°C. De nuevo,,el tiempo más largo se usa para la temperatura más baja, mientras que se usa un tiempo más corto para la temperatura más alta. El secado al aire de la fibra, a temperatura ambiente, consigue un curado parcial adecuado, aunque se necesitan tiempos más largos. Preferiblemente, el curado parcial se efectúa en de unos pocos segundos a 5 min, a una temperatura de 75 a 120°C. Luego se estira la fibra o película aproximadamente de 100 a 800%, o más, y se completa el curado mientras se mantiene en estado estirado.

10 El estiramiento en boquilla, es decir, estiramiento tirando de la fibra desde la boquilla de hilar, parece cambiar solo el denier, y se puede usar para estirar la fibra en cualquier cantidad que se desee, es decir, más de 800%, para obtener el denier deseado. De nuevo,,el curado final se puede efectuar en de aproximadamente 3 horas a unos segundos, a de 75 a 15 180°C, (todas las temperaturas especificadas en esta discusión del curado se refieren a la temperatura del medio que rodea a las fibras, temperatura que no es necesariamente la temperatura de las fibras o película). Cuando el polímero se ha de tratar en forma de fibra, la operación de estiramiento final se puede 20 efectuar enrollando la fibra en una bobina, bajo la tensión suficiente para comunicar el grado deseado de estiramiento, y el curado se efectúa en la bobina.

25 Como será evidente para las personas versadas en la materia, se puede usar gran variedad de operaciones de estiramiento. Así, el baño de lavado se puede mantener a la temperatura necesaria para efectuar el curado, y el estiramiento se puede efectuar en el baño de lavado. También, las fibras o películas se pueden estirar directamente mientras son sacadas del baño de coagulación a los rodillos de secado. O bien, de nuevo, 30



se puede efectuar un precurado en el baño de lavado, y realizar el estiramiento mientras son sacadas a los rodillos de secado. El curado puede tener lugar en los rodillos de secado, o mientras se están haciendo pasar a través de una cámara de vapor de agua. En la operación de estiramiento se incluye, opcionalmente, un estiramiento a "baja temperatura", o "rápido". El curado bajo estiramiento aumenta significativamente la resistencia a la tracción y el módulo de los productos resultantes, sin afectar de modo adverso a las otras propiedades deseables de los materiales. La capacidad de los materiales elastómeros de la invención para orientarse por estiramiento, aún cuando contengan una carga no cristalina, es muy desusada e inesperada. Se cree que esto es debido al uso del mecanismo de reticulación en dos etapas independientes, lo que produce lo que podría llamarse una "matriz de dos retículas".

Los látex elastómeros producidos por la presente invención se pueden hilar a través de una boquilla de un solo filamento, para producir monofilamento. Se pueden producir monofilamentos de gran diámetro hilando aproximadamente de 10 a 100 o más filamentos independientes, en una boquilla de multifilamentos, y reuniendo los filamentos separados, para formar un solo filamento de gran denier. Así se pueden producir filamentos de aproximadamente 10 a 3000 denier, como se desee. El látex se puede hilar también a través de una boquilla de multifilamentos para producir una mecha de multifilamentos. La fibra se puede cortar a fibra cortada, forma en que se puede mezclar con fibras cortadas no elásticas (tanto naturales como sintéticas) e hilar, o se puede usar con un aglutinante, ya sea sola o en combinación con otras fibras, para producir telas no tejidas.



Las fibras elastómeras producidas según la invención -  
tienen propiedades físicas muy superiores a las que hasta -  
ahora se podían obtener con cauchos acrílicos, e igualan o -  
sobrepasan al caucho natural y fibras spandex en muchas pro -  
5 piedades. Al mismo tiempo, aunque poseen propiedades físicas  
muy perfeccionadas, las fibras elastómeras acrílicas de la in -  
vención conservan las excelentes propiedades de estabilidad, -  
color, etc, asociadas con los elastómeros acrílicos. Como re -  
sultado de sus excelentes propiedades físicas, las fibras de -  
10 elastómeros acrílicos de la invención se pueden usar en cual -  
quiera de las aplicaciones hasta ahora asociadas con el caucho -  
natural o fibras spandex.

Aunque se prefiere producir fibras directamente por -  
hilado del látex, como se ha descrito, se entiende que el -  
15 látex se puede elaborar y se le puede dar forma de hoja, y -  
usarlo para producir hebra cortada.

Aunque los nuevos polímeros, se han descrito princi -  
palmente en la fabricación de fibras y películas, tienen una  
variedad de otras aplicaciones útiles. Así, se pueden usar -  
20 como revestimientos protectores para madera, metal, etc; en -  
espumas elásticas; para caras de muñecas, cementos dentales;  
revestimientos para papel, cuero, productos textiles, etc.;  
juntas; como adhesivo, particularmente para productos texti -  
les, tal como en flocaje, fabricación de estratificados, etc;  
25 artículos mecánicos; aglutinantes de productos textiles no te -  
jidos, y otras aplicaciones en las que han resultado útiles -  
los látex de caucho.

En estas aplicaciones es innecesario el control -  
cuidadoso del estiramiento y curado, esencial para producir -  
30 las propiedades óptimas en fibras y películas. Así, el látex



se trata como un látex de caucho usual, al coagularlo, lavarlo, elaborararlo con diversos aditivos en equipo adecuado de mezcla, y formar hojas o usarlo en una composición de moldeo. La excelente resistencia a la tracción y elasticidad de los productos de la invención, junto con su superior resistencia a disolventes, blanqueadores de cloro y peróxido, luz ultravioleta, etc, caracteriza a estos productos como materiales superiores para tales usos.

Las composiciones polímeras de la invención son muy deseables para producir espumas caracterizadas por su elasticidad, resistencia a la compresión y extraordinaria estabilidad de blancura. Tales espumas se pueden someter a limpieza en seco, lavado con los detergentes y blanqueadores domésticos normales, sin marilleamiento ni otra degradación perceptible. Las espumas son muy resistentes a la radiación ultravioleta. Así, las espumas son eminentemente adecuadas para su uso como forros de telas, espumas cosméticas, filtros de cigarrillos, filtros de aire y/o aceite, relleno de cojines, aislamiento, etc. Según el uso final, las espumas pueden ser de celdas cerradas o abiertas. Se puede usar cualquiera de los procedimientos habitualmente usados para formar espumas de látex, por ejemplo los descritos en la Patente española núm. 309.816, concedida el 24 de Mayo de 1.965. Para aplicaciones en espumas, se prefiere usar un látex que tenga grupos de reticulación amida-metilolamida en la fase caucho, y mezclar un aminoplasto, tal como una resina de melamina-formaldehído metilada, con el látex, para ayudar a la reacción de reticulación. Tales combinaciones tienen extraordinaria resistencia al chamuscamiento o vulcanización prematura.

La resistencia de los polímeros de la invención



a la luz solar y otros efectos de la intemperie los hace particularmente adecuados para impregnar telas, para producir nuevas telas revestidas de caucho, adecuadas para equipo para la lluvia, tiendas de campaña, lonas, etc. En esta aplicación, como -  
5 en las aplicaciones de espumas y revestimientos de transferencia, el módulo es menos importante que en las fibras, de forma que - se pueden usar monómeros de acrilato elastómero más voluminosos, si se desea, y, en cualquier caso, se pueden usar unas relaciones entre cargador y fase elastómera mayores que las preferidas  
10 para aplicaciones de fibras. Así, el acrilato de 2-etil-hexilo, solo o como copolímero con hasta aproximadamente de 20 a 30% en peso de etileno, es particularmente útil como monómero o monómeros elastómeros. En general, la fase elastómera proporciona - flexibilidad a la temperatura de uso, y se usa el cargador suficiente  
15 para asegurar que la composición no es pegajosa bajo las condiciones extremas de uso, tal como a 60°C. Preferiblemente se usa acrilonitrilo como endurecedor, para comunicar mejor - resistencia a la abrasión.

20 Cuando se producen estructuras con forma que tienen una dimensión muy delgada, tal como fibras o películas, se prefiere usar como monómero elastómero el acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, o mezclas de uno o más de estos acrilatos, entre sí o con hasta una cantidad igual en peso de etileno.

25 Las resistencias a la tracción de todas las muestras de fibra se determinan en un aparato Instron, y se miden en kg/cm<sup>2</sup>.

30 "Alargamiento", tal como se usa en los ejemplos, - significa alargamiento de rotura. Se mide poniendo marcas con - 2 cm. de separación en una muestra cortada uniformemente, y es -



tirando la muestra hasta que se rompe. El tanto por ciento -  
de alargamiento es la distancia entre las marcas en el mo -  
mento de la rotura, menos 2, dividido por 2 y multiplicado -  
por 100.

5           La "deformación permanente" es el estiramiento no re-  
cuperado después de haberse estirado y dejado relajar libre-  
mente un elastómero. Se determina poniendo marcas en la mues-  
tra, con 2 cm. de separación, y estirando la muestra al -  
300%, y manteniéndola durante 10 min. Cuando la muestra se -  
10 estira más o menos de 300%, se indica específicamente la -  
magnitud del estiramiento. La muestra se suelta y mide al ca-  
bo de 10 min. La deformación permanente se registra como la  
longitud de la muestra en la medida a los 10 min. menos 2,  
dividido por 2 y multiplicado por 100.

15           El "módulo de retorno" es el esfuerzo en el ciclo  
de retorno, después de haberse impuesto una deformación ma-  
yor que la del punto medido. Para determinar el módulo de -  
retorno, la muestra se pone en el aparato Instron, se alar-  
ga hasta un punto por debajo del alargamiento de rotura, se  
20 vuelven los cabezales a la posición de descanso, y se actúa  
de esta forma durante 6 ciclos. En el sexto ciclo se regis-  
tra el módulo de retorno, en kg/cm<sup>2</sup>, a no ser que se espe -  
cifique otra cosa.

25           Para curar bajo estiramiento una fibra o pelí -  
cula, primero se cura parcialmente, y luego se mantiene -  
en estado de estiramiento mientras se completa el curado. -  
En los ejemplos, el "curado bajo estiramiento" es la magni -  
tud del estiramiento (como tanto por ciento de la longitud -  
de la fibra parcialmente curada) mantenido mientras se com -  
30 pleta el curado.



Para ayudar a las personas versadas en la materia -  
a que lleven a la práctica la presente invención, se sugie -  
ren las siguientes formas de operación, atítulo de ilustra -  
ción. Todas las partes son en peso, salvo que se indique -  
otra cosa.

Ejemplos 1 a 4

Primero se prepara un látex del polímero cárgador.  
Se añaden a 200 g. de agua desionizada 24 g de la sal só -  
dica de un sulfonato de poliéter alcohilarílico (27% de só -  
lidos) y 100 g. de una mezcla monómera. Los materiales se -  
cargan en un matraz provisto de condensador de reflujo, agi -  
tador y termómetro. Se mantiene en el matraz una atmósfera -  
de nitrógeno, y la agitación se inicia, y se continúa duran -  
te toda la reacción. Se prepara una solución de 0,04 g de -  
persulfato amónico disuelto en 4 ml. de agua. Se aplica ca -  
lor al matraz, y cuando la temperatura llega a 70°C se aña -  
de la mitad de la solución de persulfato amónico. Se conti -  
núa el calentamiento hasta la iniciación del reflujo, y lue -  
go se ajusta para mantener un reflujo suave. Después de la -  
parte inicial de la polimerización, se añade el resto de -  
la solución de persulfato amónico, y se continúa el calen -  
tamiento a reflujo durante 1 hora. Se deja enfriar el con -  
tenido del matraz, y luego se filtra a través de gasa recti -  
línea.

En un segundo matraz, equipado igual que antes, -  
se cargan 132,5 g del látex así producido, conteniendo este  
látex 40 g. de sólidos polímeros, 200 g. de agua desioniza -  
da, 90,0 g. de acrilato de butilo, 8,0 g. de acrilonitrilo,  
0,8 g de acrilamida y 1,2 g de N-metilolacrilamida. La po -  
limerización se efectúa exactamente igual que para el pri -  
mer látex, usando 4 ml. adicionales de solución de persul -



fato amónico al 1% en peso, añadidos en dos incrementos iguales. La velocidad del agitador se ajusta a medida que avanza la polimerización, de la forma necesaria para mantener la dispersión.

5 El látex así producido se extruye a través de un capilar de vidrio de 0,3 mm. de diámetro interior, sumergido en un baño que contiene ácido clorhídrico concentrado. La fibra así formada es retirada continuamente del baño por una polea guía, y puesta sobre hojas de politetrafluoroetileno. Las hojas que contienen las muestras se ponen luego durante 2 min. en una estufa con circulación de aire, que mantiene en la estufa una temperatura de 120°C para precurar las muestras. Luego se curan las muestras durante 58 min. adicionales en la estufa con circulación de aire, mantenida a 100°C. La Tabla I muestra la composición de monómeros en el cargador, y las propiedades físicas de las fibras así producidas. Todas estas fibras contienen 40 partes de cargador por 100 partes de la mezcla elastómera (es decir, p/c, partes por 100 de caucho).

20

Tabla I

Ejem- plo.	MAE/DVB <sup>§</sup> , (partes/ partes)	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> .	Alargamiento, %	Módulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup> .	Módulo de retorno, 150/300, kg/cm <sup>2</sup> .	Deformación en funcionamiento %.
1	86/14	127	595	17,6	2,9	50
2	95/5	141	495	19,0	3,4	38
3	97,5/2,5	158	500	16,2	3,4	50
4	98/2	144	525	15,5	3,2	50

25

<sup>§</sup> MAE es metacrilato de etilo, y DVB es divinilbenceno.



Un látex elastómero similar, preparado sin ningún reticulador en el cargador, es decir, consistiendo el látex en 100% de polimetacrilato de etilo, produjo películas que eran relativamente rígidas y no elastómeras.

5

#### Ejemplos 5 a 10

10

Una serie de seis látex elastómeros se preparan e hilan formando fibras, como en los Ejemplos 1 a 4, usando como cargador el cargador del Ejemplo 4, y usando como mezcla elastómera 90 g. de acrilato de butilo, 8 g de acrilonitrilo, 0,8 g de metacrilamida y 1,2 g de metilmetacrilamida. En cada ejemplo se añaden diferentes cantidades de cargador por 100 partes de la mezcla elastómera. En la Tabla 2 se indica la cantidad de cargador por 100 partes de mezcla elastómera, y las propiedades de las fibras preparadas a partir del látex elastómero resultante.

15

20

TABLA 2.

Ejemplo	Carga, p/c.	Curado bajo estira- miento, %.	Alargam %.
5	40	0	340
6	50	0	325
7	60	0	275
			.....
8	40	100	308
9	50	100	285
10	60	100	260



Resistencia a la tracción, kg/cm<sup>2</sup>.

Módulo, kg/cm<sup>2</sup>.  
(300%)

Módulo de retorno no. 150/300 kg/cm<sup>2</sup>.

Deformación permanente %/300.

158	129	3,9	30
175	158	3,7	35
172	-	-	-
	<u>Módulo de retorno</u> <u>50/200</u> <u>100/200</u>		<u>%/200</u>
204	2,3	2,9	18
247	3,2	5,8	25
254	4,2	7,8	30



Ejemplos 11 a 22

Una serie de doce látex elastómeros, se preparan e hilan formando fibras, como en los Ejemplos 1 a 4. En todos los casos se usa el cargador del Ejemplo 4. En los Ejemplos 11 a 13 y 17 a 19, la mezcla elastómera es 98 g de acrilato de butilo y acrilonitrilo combinados, 0,8 g. de acrilamida y 1,2 g. de metilolacrilamida, mientras que en los ejemplos restantes la mezcla elastómera es 98 g. de acrilato de butilo y acrilonitrilo combinados, 0,8 g de metacrilamida, y 1,2 g de metilolmetacrilamida. En todos los casos se usan 40 partes de cargador por 100 partes de mezcla elastómera. Las cantidades de acrilato de butilo y acrilonitrilo, y las propiedades de las fibras así producidas, se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	AB/AN	Curado bajo estiramiento, %	Alargamiento, %	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	Módulo de re-torno, 150/300, kg/cm <sup>2</sup> .	Deformación permanente %/300		
20	11	90/8	0	575	153	2,0	50	
	12	85/13	0	408	181	2,5	55	
	13	80/18	0	390	214	4,2	65	
	14	90/8	0	415	162	3,0	38	
	15	85/13	0	350	204	2,8	45	
	16	80/18	0	340	250	4,1	60	
25					50/200	100/200	%/200	
	17	90/8	100	486	186	1,1	3,1	40
	18	85/13	100	390	296	1,3	4,1	45
	19	80/18	100	357	334	1,7	4,2	40
	20	90/8	100	390	250	1,3	2,6	20
	21	85/13	100	298	273	2,5	5,1	30
30	22	80/18	100	292	367	0	5,8	50



### Ejemplos 23 a 32

En los diez ejemplos siguientes se prepara una serie de látex elastómeros. La preparación del cargador y el hilado del látex elastómero para formar fibras se efectúan como en los Ejemplos 1 a 4, salvo en que no se aplica calor al <sup>na</sup>traz de polimerización; se varían los monómeros usados en el cargador; en los Ejemplos 25 a 30 se añaden 0,5 g de tetraquis-tioglicolato de pentaeritrita como modificador de polimerización; y, en los Ejemplos 25 a 27 y 30 a 32, el emulsificador consistió en una mezcla de 3 g del sulfonato de poliéter alcohilarílico (27% de sólidos) usado en los Ejemplos 1 a 4, y 3 partes de la sal sódica de un sulfato de alcohol ramificado (25% de sólidos), en vez de los 5 g de sulfonato sódico de poliéter alcohilarílico. En todos los ejemplos, la polimerización de la mezcla elastómera se efectúa cargando en el recipiente de polimerización, descrito en los Ejemplos 1 a 4, 132,5 g del látex de cargador (que contiene 40 g de sólidos polímeros), 200 partes de agua tamponizada en un pH igual a 2,5 con una mezcla de HCl y KCl, 90 g de acrilato de butilo, 8 g de acrilonitrilo, 0,8 g de metacrilamida, y 1,2 g de N-metilolmetacrilamida. El sistema se purgó con nitrógeno durante 30 min, y luego se añaden 1 ml. de una solución de persulfato amónico al 10% y 1 ml. de una solución de tiosulfato sódico al 10%, y se continúa la purga con nitrógeno. Se deja que la polimerización avance hasta que se alcanza una conversión de 97 a 99%. La velocidad del agitador se mantiene a un nivel justamente suficiente para mantener dispersado el monómero. La composición de los monómeros usados para preparar el cargador, y las propiedades de las fibras producidas se indican en la Tabla 4.

Abreviaturas:

- MAE: metacrilato de etilo
- DVB: divinilbenceno
- DMBG: dimetacrilato de 1,3-butilén-glicol.
- MAM: metacrilato de metilo
- 4-PV: 4-pentenoato de vinilo.

TABLA 4

Ejem- plo.	Cargador	Curado bajo estiremien- to, %.	Alargamien- to, %.	Resistencia a la trac- ción, kg/cm <sup>2</sup> .	Módulo de retorno, kg/cm <sup>2</sup> .		Deformación permanente %/200.
					80/200	100/200	
23	MAE/DVB (98/2)	0	265	172	2,3	6,3	25
24	MAE/DVB (98/2)	0	356	148	1,0	3,5	28
25	MAE/DVB (98/2)	0	300	158	1,5	5,8	40
26	MAM/DMBG (98/2)	0	336	201	1,6	4,2	35
27	MAM/4-PV (95/5)	0	325	204	2,8	7,9	-
28	MAE/DVB (98/2)	200	195	247	-	-	-
29	MAE/DVB (98/2)	200	290	247	2,0	5,9	30
30	MAE/DVB (98/2)	200	227	296	2,0	9,2	35
31	MAM/DMBG (98/2)	200	228	341	3,3	10,0	25
32	MAM/4-PV (95/5)	200	250	274	3,3	8,2	22





Ejemplos 33 a 36

Una serie de cuatro látex elastómeros se prepara e hila formando fibras. El método para preparar los cargadores es tal como se expone en los Ejemplos 1 a 4, salvo en que el monómero usado para el cargador en los Ejemplos 33 y 34, consiste en 95 partes de estireno y 5 partes de divinilbenceno, mientras que en los Ejemplos 35 y 36 los monómeros usados consisten en 95 partes de metacrilato de butilo y 5 partes de divinilbenceno. La mezcla elastómera descrita en los Ejemplos 5 a 10 se polimeriza sobre el látex de cargador (40 partes en peso de cargador por 100 partes de mezcla elastómera), usando el procedimiento descrito en los Ejemplos 23 a 32, salvo en que se usa agua desionizada en vez de agua tamponizada, y la solución de tiosulfato sódico se sustituye por 2 ml. de una solución reciente de "formopon" al 2%. Se usa el procedimiento de hilado descrito en los Ejemplos I a 4. Las propiedades de las fibras así preparadas se indican en la tabla 5.

Tabla 5

Ejem- plo.	Curado bajo es- tiramiento, %	Alargamien- to, %.	Resistencia a tracción, kg/ cm <sup>2</sup> .	Módulo de retorno <sup>kg/</sup> mm <sup>2</sup>	
				50/200	100/200
33	0	324	171	2,0	4,8
34	100	207	204	2,5	6,5
35	0	320	151	2,3	5,4
36	100	300	134	2,5	4,6

Ejemplos 37 a 40

Una serie de cuatro látex elastómeros se prepara e hila



formando fibras. En los Ejemplos 37 y 38, el cargador se prepara como se describe en los Ejemplos 1 a 4, usando la mezcla monómera del Ejemplo 4, salvo en que se añaden 0,5 g. de tetraquis-tioglicolato de pentaeritrita como modificador de polimerización. En los Ejemplos 39 y 40 el cargador consistió en 95 g. de estireno y 5 g. de divinilbenceno. El látex elastómero se prepara usando 100 partes de una mezcla elastómera consistente en 98 g de acrilato de etilo, 0,8 g. de metacrilamida y 1,2 g de metilolmetacrilamida, polimerizada sobre 40 partes del anterior cargador, usando el método de los Ejemplos 23 a 32 para los Ejemplos 37 y 38, y el método de los Ejemplos 33 a 36 para los Ejemplos 39 y 40. Los látex elastómeros resultantes se hilan como en los Ejemplos 1 a 4. Las propiedades de las fibras así producidas se indican en la Tabla 6.

15

Tabla 6

Ejem- plo.	Curado bajo estiramiento, %.	Alargamiento, %.	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> .	Módulo de retorno, Kg/cm <sup>2</sup> .		Deformación permanente, %/200
				50/200	100/200	
37	0	265	187	3,9	9,9	28
38	200	200	246	4,0	13,4	35
39	0	255	103	2,0	6,0	-
40	100	195	197	1,6	9,2	-

20

25

Ejemplos 41 a 43

Una serie de tres látex elastómeros se prepara e hilando formando fibras. En el Ejemplo 41, el látex elastómero consiste en 90 partes de acrilato de butilo, 8 partes de acrilonitrilo y 2 partes de metacrilamida; es decir, no se usa cargador. La po-

30



limerización se efectúa como en los Ejemplos 33 a 36. En el Ejemplo 42, el látex elastómero se prepara mezclando mecánicamente el látex del Ejemplo 41 con un látex preparado por polimerización de 90 partes de MAM y 10 partes de 4-pentenoato de vinilo, y separando luego el monómero residual por destilación con vapor de agua, en relación que produce 100 partes del polímero del Ejemplo 41 por cada 40 partes de polímero de carga. Finalmente, para el Ejemplo 43, el látex elastómero se prepara polimerizando los monómeros del Ejemplo 41 en presencia del látex cargador del Ejemplo 42, es decir, en secuencia.

Se añaden a cada emulsión 5 moles de formaldehído por mol de amida, 48 horas antes de hilar. La fibra hilada se cura durante 1 hora a 100°C, y se determinan las propiedades. Además de la resistencia a la tracción y del alargamiento, se determinaron "módulos de equilibrio" en cada muestra, trabajándolas hasta el 90% de su alargamiento final, permitiéndolas relajarse durante 2 horas, y luego cargándolas con cargas diversas y registrando el alargamiento producido al cabo de dos horas bajo carga. Los datos obtenidos se indican en la Tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo.	Alargamiento, %	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	Módulo de equilibrio, kg/cm <sup>2</sup> , a			
			100%	200%	250%	300%
41	650	85	2,1	3,0	3,5	4,3
42	450	176	5,2	7,4	9,5	14,2
43	400	253	5,2	9,5	16,6	31,3

#### Ejemplo 44



Se prepara una emulsión de cargador, como en los Ejemplos 1 a 4, partiendo de una composición monómera de 95 partes de metacrilato de metilo y 5 partes de divinilbenceno. En un reactor de alta presión, provisto de agitador, sistema de control térmico, sistema de puesta a presión de etileno y dos bombas inyectoras, se cargan 225 g de la emulsión de cargador que contiene 70 g. de sólidos polímeros, 275 g. de agua desionizada, y 30,9 g. de una mezcla de 150 g. de acrilato de etilo y 4,5 g. de metacrilamida. Se prepara una solución de 1,0 g de persulfato amónico en 19 g. de agua desionizada, y se añaden 4,0 g. de esta solución. Luego se cierra el reactor, se barre con nitrógeno, y se inicia la agitación. Después se añade etileno hasta llevar la presión a 274 kg/cm<sup>2</sup>. manóm. Luego se calienta el reactor a 80°C, y se mantiene a esta temperatura, dentro de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Después de 1 hora se añade el resto de la mezcla de acrilato de etilo y metacrilamida, en incrementos de 1 ml, siendo igual a 6 horas el tiempo total de adición. También se añade durante este período el resto de la solución de persulfato amónico, en 6 partes iguales, a intervalos de 1 hora. Al final de la adición del monómero y catalizador, el reactor se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se pone en comunicación con la atmósfera, y se saca la emulsión. Se produce un total de 700 g. de látex que contienen 35% de sólidos.

Una muestra de la emulsión es coagulada por congelación, lavada concienzudamente para eliminar impurezas, y analizada. Según este análisis, la composición de la fase elastómera es: 1,9% de metacrilamida, 39,0 $\pm$  1,1% de etileno, y 59,1  $\pm$  1,1% de acrilato de etilo.



Una muestra de la emulsión se prepara para el hilado, añadiendo 6,5 g. de solución acuosa de formaldehído al 37%, por 100 g de sólidos de la emulsión, y envejeciendo durante 48 horas. Luego se hila el látex como en los Ejemplos 1 a 4. Las fibras producidas de esta forma, sin curado, bajo estiramiento, tienen una resistencia a la tracción igual a 211 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento del 400% y una deformación permanente del 12%, desde un alargamiento del 200%.

#### Ejemplos 45 a 47

Usando el procedimiento descrito en los Ejemplos 1 a 4, unos polímeros elastómeros de las siguientes composiciones se polimerizan en presencia de 50 partes de un cargador, preparado con una mezcla monómera de 95 partes de metacrilato de metilo y 5 partes de divinilbenceno. Este cargador se prepara también como se describe en los Ejemplos 1 a 4.

Tabla 10.

<u>Monómeros</u>	<u>Partes</u>		
	<u>Ej. 45</u>	<u>Ej. 46</u>	<u>Ej. 47</u>
Acrilato de 2-etilhexilo	85	85	95
Metacrilato de hidroxietilo	10	10	-
Acido metacrílico.	5	-	-
Metacrilato de glicidilo.	-	5	5

Estos materiales se moldean por colada sobre un soporte adhesivo (vidrio revestido de politetrafluoroetileno), se secan a temperatura ambiente, y luego se curan a 200°C, durante 5 min, Las películas así producidas tienen aproximadamente 0,3 mm. de espesor, son transparentes, tienen buena



resistencia a la tracción, son muy "nerviosos" (se recuperan rápidamente de las deformaciones), y son insolubles en los disolventes orgánicos corrientes, tales como tolueno, dicloruro de etileno, percloroetileno y tetrahidrofurano.

5 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 7 de Octubre de 1.965, bajo el número 493.922, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1). Un procedimiento para producir un copolímero - elastómero en secuencia, caracterizado por: (A) polimerizar, en presencia de una cantidad eficaz de un catalizador de radicales - libres, una emulsión de (1) hasta aproximadamente 99% en peso - de al menos un monómero vinilidénico que no contiene halógeno como parte del radical vinilideno, con (2) hasta aproximadamente 25% - en peso de al menos un monómero di- o polifuncional, copolime - rizable con el monómero vinilidénico y eficaz para reticular el copolímero resultante, y que esté presente en cantidad suficien - te para hacer que el copolímero resultante sea sustancialmente - insoluble, teniendo el polímero de (A) (1), por sí mismo, una - temperatura de transición de segundo orden al menos igual a - 20°C, produciéndose así un látex de cargador; (B) añadir a dicho látex una mezcla elastómera de (1) de 35 a 90% en peso de un -

20

25

30



monómero elastómero elegido del grupo que consta de al menos -  
un éster elastómero de alcoholo  $C_2-C_{10}$  de ácido acrílico, o una  
mezcla de uno o más de dichos ésteres con hasta un tanto por -  
ciento en peso igual de al menos un monómero elegido del grupo -  
que consta de etileno, propileno e isobutileno, y (2) aproximada-  
mente de 0,5 a 25% en peso de la mezcla elastómera de al menos -  
un monómero que tiene un solo enlace insaturado carbono-carbono -  
de tal reactividad que se copolimerice con el monómero elastómero,  
y conteniendo al menos un radical eficaz para reticular las cade-  
nas polímeras formadas a partir de la mezcla elastómera, por una-  
reacción que se activa independientemente de la reacción de po-  
limerización; eligiéndose la mezcla elastómera de forma que el -  
polímero producido con ella tiene una temperatura de transición-  
de segundo orden no mayor de  $0^{\circ}C$ ; y (C) polimerizar dicha mezcla  
elastómera en el látex cargador, en presencia de una cantidad -  
eficaz de un catalizador de radicales libres, y bajo condiciones  
destinadas a hacer mínima la formación de nuevas partículas; -  
constituyendo el látex cargador aproximadamente de 65 a 10% en -  
peso de la composición total, y constituyendo la mezcla elastó-  
mera, correspondientemente, aproximadamente de 35 a 90% en peso -  
sobre el polímero total.

2). Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por  
usar como dicho monómero vinilidénico metacrilato de metilo, -  
metacrilato de etilo, acrilato de terc-butilo, estireno, alfa-  
metilestireno, acrilonitrilo, vinilpiridina o viniltolueno.

3). Un procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado -  
por usar como dicho componente (B) (1) acrilato de etilo o acrilato  
de butilo.

4). Un procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado



por usar como dicho componente (B) (1) una mezcla de acrilato de etilo con hasta 50% en peso de etileno.

5 5). Un procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado por usar como dicho componente (B) (1) acrilato de 2-etilhexilo, y donde la mezcla elastómera contiene hasta aproximadamente 20% en peso de al menos un monómero alfa, beta-monoetilénicamente insaturado, eficaz para aumentar la temperatura de transición de segundo orden del copolímero producido a partir de dicha mezcla elastómera.

10 6). Un procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la mezcla elastómera contiene hasta aproximadamente 20% en peso de la mezcla elastómera de al menos un monómero elegido del grupo que consta de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de terc-butilo, 15 estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, vinilpiridina, viniltolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y metacrilonitrilo.

20 7). Un procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la mezcla elastómera contiene de 0,5 a 5% en peso de la mezcla elastómera de dicho componente (B) (2).

25 8). Un procedimiento para producir una estructura elastómera con forma, caracterizado por: (A) preparar un látex cargador de un copolímero de (1) aproximadamente de 75 a 90% en peso de al menos un monómero vinilidénico que no contiene halógeno como parte del radical vinilideno, produciendo dicho monómero o mezcla de monómeros un polímero que tiene una temperatura de transición de segundo orden al menos igual a 30 20°C, y (2) aproximadamente de 25 a 1% en peso del copolímero-



de al menos un monómero que tiene al menos dos grupos vini-  
lo de reactividad suficiente para permitir la copolimeriza-  
ción independiente con el monómero o monómeros vinilidénicos;

(B) polimerizar, en dicho látex cargador, bajo condiciones -

5 que hagan mínima la formación de nuevas partículas, una mezcla

elastómera de (1) un monómero elastómero elegido del grupo que  
consta de acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de -

butilo, y mezclas de dichos acrilatos, entre sí y con hasta un  
tanto por ciento en peso igual de etileno, y (2) de 0,5 a 5% -

10 en peso de la mezcla elastómera de al menos un monómero que -

tiene un solo enlace insaturado carbono-carbono, de reactivi -  
dad suficiente para copolimerizarse con el monómero elastómero,

y que contenga al menos un radical elegido del grupo que cons-  
ta de amido, amino, ácido carboxílico, hidroxilo, epoxi, urei -

15 do y enlace carbono-carbono de reactividad demasiado baja para -  
copolimerizarse con el monómero elastómero, y (3) hasta 20% -

en peso de la mezcla elastómera de al menos un monómero alfa, -  
beta-monoetilénicamente insaturado, eficaz para aumentar la -

temperatura de transición de segundo orden del polímero produ -

20 cido a partir de dicha mezcla elastómera, teniendo el políme -

ro producido a partir de dicha mezcla elastómera una tempera -

tura de transición de segundo orden no mayor de 0°C; (C) extruir

el látex resultante, en un baño de coagulación, a través de -

25 un orificio, para producir una estructura coagulada con forma;

y (D) curar la estructura coagulada con forma.

9). Un procedimiento según el punto 8, caracteri-  
zado por el hecho de que la etapa de curado se efectúa de forma  
que se cure parcialmente la estructura con forma, luego se esti-  
ra la estructura con forma, bajo tensión, y mientras se mantiene  
30 en estado estirado se completa el curado.



10). Un procedimiento para producir un copolímero elastó-  
mero en secuencia.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-  
de, y con los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escri-  
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

29 MAR 1967

Alberto de Ezaburo  
Por Redm.