

SECRETARIA DE ECONOMIA  
CLASE C08  
SUBCLASE F

382834

P.- 45.628

Case No 069092-M

and 069092A-M

## Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BORG-WARNER CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 200 South Michigan Avenue, Chicago,  
Illinois, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UN TETRAPOLIMERO".

(Clase internacional C08f)

382834

18 SEP



Con anterioridad a la presente Invención ha sido preparado un gran número de polímeros y copolímeros para su empleo en aplicaciones de alta temperatura. Aún cuando los usos son prácticamente ilimitados, los más comunes son: materiales de empaquetado, cierres herméticos, arandelas, manguitos aislantes, tuberías, cubiertas de cables y alambres, y anillos O, especialmente en el campo de la automoción y la aviación. Muchos de los cauchos nitrílicos modificados que se encuentran en empleos comerciales en la actualidad, tienen propiedades físicas a alta temperatura, razonablemente buenas, tales como resistencia a los aceites, resistencia a la tensión y resiliencia o elasticidad, etc. Sin embargo, dado que la demanda de tales materiales se ha incrementado, se han hecho muchas pruebas para aumentar las propiedades físicas a alta temperatura de los elastómeros nitrílicos.

La presente Invención presenta un polímero preparado a partir de cuatro monómeros, al menos, que incluyen un dieno conjugado tal como el 1,3-butadieno, un acrilato alcohólico polimerizable, acrilonitrilo y  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo. Los cuatro componentes son copolimerizados por medio de un sistema normal redox de polimerización en emulsión; y después de aproximadamente el 80 % de conversión, el coágulo secado, se cura obteniéndose el elastómero mejorado.

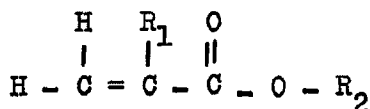
Por consiguiente, constituye uno de los objetos principales de la Invención proporcionar un elastómero de nitrilo mejorado, que tiene mayor resistencia a la tensión y resiliencia, a temperaturas ele-



vadas.

Otro de los objetos de la Invención es --  
proporcionar un tetrapolímero mejorado, en una clase --  
de elastómeros de nitrilo, que contiene de 30 a 90 par-  
tes de butadieno, de 10 a 50 partes de acrilonitrilo, -  
de 1 a 9 partes de -cloroacrilonitrilo, y de 1 a 9 --  
partes de un acrilato de alcohol de fórmula

10



en la que:  $\text{R}_1$  se selecciona entre el grupo constituido  
por hidrógeno y radical metilo; y  $\text{R}_2$  es un radical al-  
coholo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ .

15

Todavía otro de los objetos de la Inven-  
ción es proporcionar un elastómero de nitrilo, vulcani-  
zado, que tiene propiedades de envejecimiento mejora-  
das, en especial a altas temperaturas, por ejemplo, a -  
149°C.

20

De la lectura de la descripción detallada  
de la Invención, que figura a continuación llegarán a -  
ser evidentes objetos y ventajas adicionales.

25

Esta Invención se comprenderá con mayor -  
claridad al estudiar los siguientes ejemplos que expo-  
nen un cierto número de los tetrapolímeros preparados -  
conforme a la presente Invención. En cada uno de los -  
ejemplos todas las partes son en peso, a menos que se -  
indique otra cosa.

30

382834

18 S

EJEMPLO I

Se preparó una emulsión según la receta -  
siguiente:

|    |  |        |
|----|--|--------|
| 5  | Agua desmineralizada                           | 142    |
|    | Hidróxido potásico                             | 0,132  |
|    | Cloruro potásico                               | 0,5    |
| 10 | Formaldehido Hidrosulfito<br>sódico            | 0,2    |
|    | AEDT, sal disódica                             | 0,15   |
|    | Laurilsulfato sódico                           | 4,5    |
|    | Sulfato ferroso                                | 0,0024 |
|    | Persulfato amónico                             | 0,2    |
| 15 | Terc-mercaptanos mixtos                        | 0,4    |
|    | 1,3-Butadieno (BD)                             | 65,0   |
|    | Acrilonitrilo (ACN)                            | 30,0   |
|    | $\alpha$ -Cloroacrilonitrilo ( $\alpha$ -CLAN) | 2,0    |
| 20 | Acrilato de Etilo (AE)                         | 5,0    |

La emulsión preparada con los monómeros -  
arriba citados, se colocó en un recipiente de presión -  
y se añadió el catalizador de persulfato. El recipien-  
te se agitó en un baño termostatado durante 16 horas --  
a 20<sup>o</sup> C. Se detuvo la polimerización añadiendo un de-  
tenedor, tal como el dimetilditiocarbamato sódico, para  
parar la polimerización en 70 - 80 % de conversión. --  
El látex fué coagulado utilizando  $Al_2(SO_4)_3$  y se secó -  
en una estufa con aire caliente, a 100<sup>o</sup> C. El coágulo



de tetrapolímero, una vez totalmente desecado, se com-  
puso con negro de humo en un molino de rodillos, utili-  
zando el sistema siguiente:

|    |  |      |
|----|--|------|
| 5  | Tetrapolímero                          | 100  |
|    | Acido esteárico                        | 1,0  |
|    | Negro de humo                          | 50,0 |
|    | Azufre                                 | 0,3  |
| 10 | Oxido de cinc                          | 5,0  |
|    | Disulfuro de mercaptobenzotia-<br>zilo | 2,0  |
|    | Adipato de dibutoximetoxieti-<br>lo    | 10,0 |
|    | Disulfuro de tetrametiltiuram          | 1,0  |

15

Después de efectuar la composición, el --  
caucho fué reticulado en un molde ASTM a 154°C.

20

Se repitió el Ejemplo I mientras se va --  
riaba la composición de los cuatro monómeros principa--  
les y, en algunos casos, mientras se eliminaba el -clo  
roacrilonitrilo y/o el acrilato de etilo. Estos ejem--  
plos están indicados en la Tabla I que figura a conti--  
nuación:

25

30

382834 18

TABLA I

|    | <u>Ejemplo</u> | <u>ED</u> | <u>ACN</u> | <u><math>\alpha</math>-CLAN</u> | <u>AE</u> |
|----|----------------|-----------|------------|---------------------------------|-----------|
| 5  | I              | 65,0      | 30,0       | 2,0                             | 5,0       |
|    | II             | 65,0      | 30,0       | 5,0                             | 1,0       |
|    | III            | 70,0      | 30,0       | ---                             | ---       |
|    | IV             | 43,0      | 50,0       | 2,0                             | 5,0       |
| 10 | V              | 48,0      | 45,0       | 2,0                             | 5,0       |
|    | VI             | 53,0      | 40,0       | 2,0                             | 5,0       |
|    | VII            | 70,0      | 15,0       | 15,0                            | ---       |
|    | VIII           | 70,0      | ---        | 30,0                            | ---       |
|    | IX             | 70,0      | 20,0       | 10,0                            | ---       |
| 15 | X              | 68,0      | 29,0       | 3,0                             | ---       |
|    | XI             | 70,0      | 18,0       | 12,0                            | ---       |
|    | XII            | 65,0      | 30,0       | ---                             | 5,0       |
|    | XIII           | 65,0      | 25,0       | ---                             | 10,0      |
|    | XIV            | 60,0      | 25,0       | ---                             | 15,0      |
| 20 |                |           |            |                                 |           |

Para ilustrar las propiedades de envejecimiento mejoradas, de los diversos ejemplos arriba citados, que incorporan  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo y acrilato de etilo, se hace referencia a la Tabla II que figura a continuación.

30



TABLA II

Propiedades primitivas de los materiales curados

|    | Ejemplo | Resistencia<br>a la tracción (kgs/<br>cm <sup>2</sup> ) | % alargamiento | Resistencia<br>al desgarre<br>(kgs/cm <sup>2</sup> ) | Dureza<br>Shore<br>A |
|----|---------|---|----------------|--|----------------------|
| 5  |         |   |                |  |                      |
| 10 | I       | 246   | 420            | 14,3   | 71                   |
|    | II      | 249   | 370            | 14,8   | 72                   |
|    | III     | 246   | 410            | 15,1   | 71                   |
|    | IV      | 267   | 410            | 15,5   | 75                   |
|    | V       | 260   | 440            | 15,9   | 74                   |
| 15 | VI      | 246   | 440            | 15,7   | 69                   |
|    | VII     | (Nota 1)  | ---            | ---  | ---                  |
|    | VIII    | (Nota 1)  | ---            | ---  | ---                  |
|    | IX      | 197   | 190            | ---  | 84                   |
| 20 | X       | 225   | 410            | 15,2   | 72                   |
|    | XI      | 169   | 120            | ---  | 84                   |
|    | XII     | 239   | 480            | 15,5   | 74                   |
|    | XIII    | 167   | 300            | 12,3   | 77                   |
|    | XIV     | 127   | 210            | 9,5  | 78                   |
| 25 |         |   |                |  |                      |
| 30 |         |   |                |  |                      |

382834

18



Después de envejecimiento durante 70 horas a 149°C  
(estufa de aire)

| 5  | Ejemplo | Resistencia a la tracción (kgs/cm <sup>2</sup> ) | % Alargamiento | Resistencia al desgarre (kgs/cm <sup>2</sup> ) | Dureza Shore A |
|----|---------|--|----------------|--|----------------|
|    | I       | 133  | 130            | 8,0  | 91             |
| 10 | II      | 123  | 110            | 7,9  | 89             |
|    | III     | 56   | 60             | 7,2  | 91             |
|    | IV      | 183  | 90             | 12,9   | 89             |
|    | V       | 185  | 100            | 12,0   | 88             |
|    | VI      | 146  | 120            | 11,8   | 90             |
| 15 | VII     | (Nota 1)   | ---            | ---  | ---            |
|    | VIII    | (Nota 1)   | ---            | ---  | ---            |
|    | IX      | (Nota 2)   | ---            | ---  | ---            |
|    | X       | 70   | 40             | 7,1  | 90             |
|    | XI      | (Nota 2)   | ---            | ---  | ---            |
| 20 | XII     | 63   | 50             | 8,3  | 92             |
|    | XIII    | 77   | 55             | 7,1  | 92             |
|    | XIV     | 70   | 50             | 6,2  | 92             |

25 Nota 1 -- Demasiado rígido para moldear

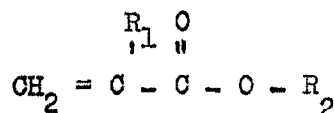
Nota 2 -- Muy quebradizo; no pudo ensayarse.

30



En los Ejemplos anteriores, puede apreciarse que los materiales que fueron preparados conforme a la presente invención, a saber, los Ejemplos I, II y IV a VI, muestran propiedades de envejecimiento, excepcionalmente buenas, en aire caliente. El Ejemplo III corresponde a un caucho nitrílico convencional, que contiene, solamente, butadieno y acrilonitrilo, en la proporción de 70 partes de butadieno y 30 partes de acrilonitrilo. En el caso de este último la resistencia a la tracción descendió desde 246 kgs/cm<sup>2</sup> hasta 56 kgs/cm<sup>2</sup>, después de envejecimiento en aire caliente durante 70 horas. Esto ha de compararse con un promedio de solo 50 % de descenso, aproximadamente, en la resistencia a la tracción, para los Ejemplos I y II.

Como se ha indicado anteriormente, pueden utilizarse en esta Invención otros ésteres del ácido acrílico, además del acrilato de etilo. Tales sustancias poseen la estructura:



en la que: R<sub>1</sub> es hidrógeno o radical metilo; y R<sub>2</sub> es un radical alcohilo de C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>.

Al objeto de ilustrar la capacidad de operación de tales acrilatos de alcohilo adicionales, se repitió el Ejemplo I utilizando metacrilato de metilo (MAM), acrilato de butilo (AB), y acrilato de 2-etilhexilo (AHE), conforme a la tabla siguiente:

382834 18 SEP 1968



TABLA III

| <u>Ejemplo</u> | <u>BD</u> | <u>ACN</u> | <u>α-CLAN</u> | <u>MAM</u> | <u>AB</u> | <u>AEH</u> |
|----------------|-----------|------------|---------------|------------|-----------|------------|
| 5<br>XV        | 65        | 30         | 2             | 5          | -         | -          |
| XVI            | 65        | 30         | 2             | -          | 5         | -          |
| XVII           | 65        | 30         | 2             | -          | -         | 5          |

10

Después de efectuar la composición como se ha descrito anteriormente, los materiales fueron reticulados durante quince minutos a 171° C. Las propiedades primitivas y después del envejecimiento en aire (70 horas a 135° C) se comparan en la tabla siguiente:

15

TABLA IV

20

|                                 | <u>Ejemplo</u> |            |             |
|---------------------------------|----------------|------------|-------------|
| <u>Propiedades primitivas</u>   | <u>XV</u>      | <u>XVI</u> | <u>XVII</u> |
| Tracción (kgs/cm <sup>2</sup> ) | 226            | 228        | 234         |
| 25<br>Módulo (100%)             | 235            | 275        | 250         |
| Módulo (300%)                   | 1290           | 1480       | 1455        |
| Alargamiento (%)                | 525            | 535        | 520         |
| Desgarre "C" (kgs)              | 98             | 95         | 97          |
| Dureza "A"                      | 64             | 64         | 63          |

30



TABLA IV (Continuación)

|    | <u>Propiedades envejecido en aire</u> | <u>Ejemplo</u> |            |             |
|----|---------------------------------------|----------------|------------|-------------|
|    |                                       | <u>XV</u>      | <u>XVI</u> | <u>XVII</u> |
| 5  | Tracción (kgs/cm <sup>2</sup> )       | 185            | 149        | 136         |
|    | Alargamiento (%)                      | 200            | 150        | 150         |
|    | Desgarro "C" (kgs)                    | 64             | 63         | 61          |
| 10 | Dureza "A"                            | 81             | 82         | 81          |

15 Debe indicarse que hay algunas referen- -  
cias, en la técnica anterior, a modificadores de acrilato  
de alcoholilo, para cauchos nitrílicos, que son, prin-  
cipalmente, terpolímeros. Una de tales referencias es  
la Patente de EE.UU. 2.395.017 expedida a W. L. Semon  
el 19 de febrero de 1946. En el Ejemplo 14 de Semon, -  
se describe un vulcanizado de terpolímero que contiene  
20 55 % de 1,3-butadieno, 40 % de acrilonitrilo y 5 % de -  
acrilato de etilo. El ejemplo que se corresponde más -  
estrechamente con el Ejemplo 14 de Semon, es el Ejemplo  
XII. Aún cuando la mejora en las propiedades de enve-  
jecimiento comunicada por una pequeña cantidad de  $\alpha$ -  
25 cloroacrilonitrilo no se entiende completamente, hay que  
hacer notar que mientras la composición del Ejemplo XII  
tenía una resistencia a la tracción, de 239 kgs/cm<sup>2</sup>, --  
ésta descendió a 63 kgs/cm<sup>2</sup> después del envejecimiento  
30 en aire caliente. Esto ha de compararse con una reduc-

382834

18 SE



ción mucho más pequeña en la resistencia a la tracción, del tetrapolímero del Ejemplo I, es decir, de 246 kgs/cm<sup>2</sup> a 133 kgs/cm<sup>2</sup>, cuando se le somete al mismo envejecimiento en aire caliente.

5

En general, el intervalo útil para los materiales aquí descritos, es como sigue: 90 a 30 partes de butadieno; 10 a 50 partes de acrilonitrilo; 1 a 9 partes de  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo; y 1 a 9 partes de acrilato de alcohol.

10

Las composiciones preferidas incluyen tetrapolímeros que tienen los monómeros en las proporciones siguientes: 70 a 40 partes de butadieno; 15 a 50 partes de acrilonitrilo; 2 a 5 partes de  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo; y 2 a 5 partes de acrilato de alcohol.

15

Al describir el sistema de emulsión y el procedimiento de curado se ha hecho mención de ciertos estabilizadores, emulgentes, agentes de curado e iniciadores de polimerización, específicos. No obstante, pueden utilizarse, con resultados comparables, cualquiera de los sistemas redox de polimerización y sistemas de curado, convencionales.

20

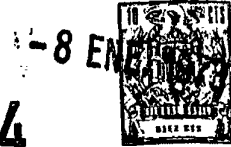
25

Aún cuando la Invención ha sido descrita en relación con ciertas realizaciones específicas de la misma, ha de comprenderse que ésto es a título de ilustración y no a título de limitación; y la extensión de las Reivindicaciones, que figuran seguidamente, debe interpretarse tan ampliamente como permite la técnica anterior.

30

Esta solicitud que corresponde a la presen

382834



tada en los Estados Unidos de América, el 19 de Agosto  
de 1.969, bajo el número 851.471 y el 5 de Agosto de  
1.970, bajo el número 61.439, se acoge a los beneficios  
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-  
5 dustrial.

REIVINDICACIONES

10

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,  
15 son los que se recogen en las reivindicaciones siguien-  
tes:

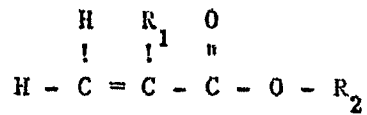
1.- Un método de preparar un tetrapolímero  
que tiene propiedades de envejecimiento a alta temperatu-  
ra mejoradas, que comprende polimerizar, en una emulsión  
20 acuosa, una mezcla de materiales polimerizables, que con-  
tiene, en peso, de 30 a 90 partes de butadieno, de 10 a  
50 partes de acrilonitrilo, de 1 a 9 partes de  $\alpha$ -cloroa-  
crilonitrilo y de 1 a 9 partes de un acrilato de alcohol  
que tiene la fórmula

3.1.73

- 13 -

A handwritten signature or set of initials, possibly 'L. J.', written in dark ink at the bottom left of the page.

382834



5 en la que  $R_1$  se selecciona entre el grupo constituido por hidrógeno y radical metilo; y  $R_2$  es un radical alcohilo de  $C_1-C_8$ .

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicho acrilato de alcohilo es acrilato de etilo.

10 3.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicho acrilato de alcohilo es metacrilato de metilo.

15 4.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicho acrilato de alcohilo es acrilato de butilo.

5.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicho acrilato de alcohilo es acrilato de 2-etilhexilo.

20 6.- Un método de preparar un tetrapolímero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

A handwritten signature or set of initials, possibly 'Mf', located at the bottom left of the page. The ink is dark and the writing is somewhat stylized and cursive.

382834



Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

-8 ENE. 1973

Madrid,

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Pac. P. A.

3.1.73

BPD/.

*Handwritten mark*