



Int. Cl.: C. 08 F

Nº 429.089

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Domicilio: WILMINGTON, Delaware 19898 Estado Unidos.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
UN COPOLIMERO ESTADISTICO.

Prioridad: de las solicitudes de patente estadounidense  
Nº 387.028 del 9 agosto 1.973, y  
Nº 462.394 del 19 abril 1.974.



1

RESUMEN DE LA INVENCION

Copolímeros estadísticos de etileno, acrilato de alquilo y ésteres de ácido 1,4-butenodioico, cuyos vulcanizados presentan un bajo punto de fragilidad y características de escaso hinchamiento en aceite.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Una amplia variedad de aplicaciones industriales requieren artículos elastoméricos vulcanizados que presenten una combinación de tenacidad mecánica, bajo punto de fragilidad, bajo hinchamiento en aceites, un alto nivel de resistencia al envejecimiento térmico, todo ello a un precio de coste moderado. Hasta ahora, esta combinación particular de atributos no se había conseguido en un material elastomérico individual.

10

15

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona copolímeros elastoméricos estadísticos con una resistencia especialmente interesante a los aceites y a las bajas temperaturas que los hace adecuados para una amplia variedad de aplicaciones industriales.

20

Específicamente, esta invención proporciona un copolímero estadístico constituido por etileno, un acrilato de alquilo seleccionado entre acrilato de metilo y de etilo y alrededor de 0,0025-0,077 moles/100 g de polímero de un monoéster de ácido 1,4-butenodioico en el que el grupo alquilo del éster contiene de 1 a 6 átomos de carbono. El copolímero

25



1 contiene alrededor de 0,64-0,80 moles/100 g de polímero de  
unidades (-CO<sub>2</sub>-). El copolímero tiene un índice de fluidez  
a 190°C de unos 0,3 a unos 100 g/10 minutos y preferiblemen-  
te de 0,3 a 10 g/10 minutos. Cuando está vulcanizado, el co-  
5 polímero es elastomérico y tiene un punto de fragilidad in-  
ferior a unos -40°C y un hinchamiento en aceite inferior a  
alrededor del 115 % después de inmersión en aceite ASTM nº 3  
durante 70 horas a 150°C.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 El acrilato de alquilo empleado en la preparación  
de estos terpolímeros puede ser seleccionado entre acrilato  
de metilo y acrilato de etilo. Generalmente, se prefiere el  
acrilato de metilo y constituye alrededor del 48 al 63 % en  
peso del terpolímero, preferiblemente el 52-58 % en peso.

15 El éster monoalquílico del ácido 1,4-butenodioico  
funciona como monómero que presenta los centros de vulcani-  
zación y constituye alrededor de 0,0025-0,077 moles/100 g  
del terpolímero. El ácido 1,4-butenodioico se presenta en  
las formas cis y trans, a saber ácido maleico y ácido fumá-  
20 rico. Son satisfactorios los ésteres monoalquílicos de cual-  
quiera de ellos. Son especialmente satisfactorios el malea-  
to hidrógeno de metilo, maleato hidrógeno de etilo y maleato  
hidrógeno de propilo.

25 El etileno es el tercer componente del terpolímero.  
El etileno polimerizado está presente en el terpolímero en



1 una cantidad complementaria.

Los terpolímeros de esta invención pueden ser preparados fácilmente por copolimerización de etileno, un acrilato de alquilo y el éster monoalquílico que constituye el monómero con centros de vulcanización, en presencia de un iniciador de la polimerización por radicales libres. Los iniciadores de la polimerización por radicales libres que pueden ser utilizados son los compuestos peroxigenados como peróxido de laurilo, peracetato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo y peróxido de di-terc-butilo o un azo-bis-compuesto, tal como el azo-bis-isobutironitrilo.

Las cantidades de acrilato de alquilo y de éster monómero con centros de vulcanización se ajustan para proporcionar la cantidad requerida de unidades(-CO<sub>2</sub>-) en el copolímero final. Las unidades totales (-CO<sub>2</sub>-) en el polímero son la suma de los grupos éster en el monómero acrílico y en el monoéster de ácido 1,4-butenodioico y de los grupos ácidos en el monoéster. Se ha encontrado que cuando el número de moles de unidades (-CO<sub>2</sub>-) por cada 100 g de copolímero es superior a 0,80, el punto de fragilidad del copolímero es más alto de los -40°C deseados. Inversamente, cuando hay presentes menos de 0,64 moles de unidades (-CO<sub>2</sub>-), las características de hinchamiento en aceite son reducidas.

Dentro del significado de esta invención, el punto de fragilidad se mide por el método ASTM D-476-70 sobre



1 vulcanizados en prensa con peróxido o vulcanizados en prensa  
con aminas y post-vulcanizados. El hinchamiento en aceite se  
mide sobre los mismos vulcanizados por el método ASTM D-471-  
5 68 (% de hinchamiento en volumen en aceite ASTM nº 3 des-  
pués de 70 horas a 150°C).

La copolimerización puede efectuarse en un reactor  
a presión a temperaturas moderadamente elevadas, v.g. 90°C  
a 250°C, preferiblemente 145 a 155°C y presiones de 1600 a  
2200 atmósferas, preferiblemente 1800 a 2000 atmósferas.

10 La polimerización se realiza como proceso conti-  
nuo y el etileno, el acrilato, el éster monómero con centros  
de vulcanización y opcionalmente un disolvente como el ben-  
ceno se introducen continuamente en un autoclave agitado  
del tipo descrito en la patente estadounidense 2.897.183  
15 de Christl y colaboradores, junto con el iniciador. La velo-  
cidad de adición dependerá de variables tales como la tempe-  
ratura de polimerización, la presión, los monómeros emplea-  
dos y la concentración de los monómeros en la mezcla de  
reacción. En algunos casos, puede ser conveniente emplear  
20 un telógeno como propano, para controlar el peso molecular.  
La mezcla de reacción se saca continuamente del autoclave.  
Después de que la mezcla de reacción abandona la vasija de  
reacción, el terpolímero se separa de los monómeros que no  
han reaccionado y del disolvente, si se utiliza alguno, por  
25 medios convencionales, por ejemplo vaporizando los materia-



1            les no polimerizados y el disolvente bajo presión reducida  
y a temperatura elevada.

             Si se desea, el polímero puede ser ramificado pa-  
ra modificar sus características de transformación mediante  
5            la inclusión de una pequeña cantidad de dimetacrilato de  
etilenglicol en la carga del reactor.

             Después de que la operación continua ha alcanzado  
un estado estacionario, la conversión total de los monómeros  
en polímero varía entre el 5 y el 12 % en peso. El índice de  
10           fluidez (I.F.) de un polímero, como es sabido, está relacio-  
nado con su peso molecular, siendo tanto más alto el peso  
molecular cuanto más bajo sea el índice de fluidez. Los va-  
lores I.F. se determinan a 190°C como se describe en el mé-  
todo de ensayo tentativo ASTM D 1238-52T (normas ASTM,  
15           1955, Parte 6, págs. 292-295) y estos varían entre unos 0,3  
y 100 g/10 minutos o más, según las condiciones de polimeri-  
zación o el uso de un aditivo telogénico. El porcentaje en  
peso de incorporación del éster monómero con centros de  
vulcanización puede ser medido por valoración potenciomé-  
20           trica con hidróxido sódico acuoso de una solución del po-  
límero en tetrahidrofurano.

             El porcentaje en peso de acrilato se determina  
por resonancia magnética nuclear protónica y/o análisis de  
oxígeno después de corregir la cantidad de monoéster presen-  
25           te. A partir de estos valores, pueden determinarse los mo-

25 JUN 1958

1 les de unidades carboxilo por gramo de copolímero median-  
te cálculos rutinarios.

5 Los vulcanizados de los terpolímeros de esta in-  
vención presentan un hinchamiento en aceite inferior al  
115 %, un punto de fragilidad inferior a  $-40^{\circ}\text{C}$  y una exce-  
lente resistencia al envejecimiento térmico. Estas intere-  
santes propiedades permiten el uso de estos terpolímeros en  
motores para automóviles y en aplicaciones de equipos indus-  
10 triales pesados donde se requieren buena resistencia a los  
aceites y a las temperaturas altas y bajas.

15 En contraste con los copolímeros de etileno/acrila-  
to de alquilo de la técnica anterior, los copolímeros de es-  
ta invención presentan unos puntos de fragilidad considera-  
blemente más bajos para un nivel dado de monómero acrílico  
incorporado a la composición polimérica; en consecuencia,  
estas composiciones poliméricas ofrecen una combinación no-  
tablemente superior de resistencia a los aceites y de compor-  
tamiento a baja temperatura.

20 Los vulcanizados de los copolímeros elastoméricos  
de esta invención pueden ser utilizados en una amplia varie-  
dad de aplicaciones industriales, incluídas las fundas de  
los cables de ignición, los manguitos de las bujías, mangue-  
ras, correas, manguitos moldeados varios, juntas de estanquei-  
25 dad y juntas elásticas. Las buenas propiedades físicas a al-  
ta y baja temperatura y su excelente resistencia a los acei-

25



1           tes hacen que estos elastómeros sean especialmente adecuados para aplicaciones en automóviles.

5           Estas composiciones elastoméricas pueden ser vulcanizadas y formuladas de acuerdo con los siguientes procedimientos. Las composiciones de esta invención pueden ser vulcanizadas en presencia de sistemas vulcanizantes a base de peróxido, constituidos por un peróxido y opcionalmente un coagente. Los peróxidos empleados deben ser los que se descomponen rápidamente entre 150 y 250°C. Entre estos se encuentran, por ejemplo, el peróxido de dicumilo, el 2,5-  
10           bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y el  $\alpha,\alpha$ -bis(terc-butilperoxi)-di-isopropilbenceno. En una composición vulcanizada típica, habrá alrededor de 0,5-5 partes en peso de peróxido por 100 partes de mezcla polimérica. El peróxido  
15           puede estar adsorbido sobre un portador inerte tal como carbonato cálcico, negro de humo o kieselguhr; sin embargo, el peso del portador no se incluye en los límites antes citados.

20           El coagente puede ser, por ejemplo, N,N'-(m-fenilen) dimaleamida, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetraaliloxietano, cianurato de trialilo, diacrilato de tetrametileno o dimetacrilato de óxido de polietilenglicol. La cantidad del coagente es alrededor de 0-5 partes en peso por 100 partes de mezcla polimérica, prefiriéndose alrededor de 1-3 partes por 100.

25



1

Los coagentes habitualmente contienen múltiples grupos insaturados tales como ésteres alílicos o acrílicos. Aunque su forma de acción no se conoce con certeza, se cree que reaccionan con el radical formado sobre el esqueleto polimérico para formar un radical más estable, que experimenta reacciones de copulación para formar enlaces transversales más fácilmente que reacciones de escisión de la cadena.

5

Otros agentes vulcanizantes que pueden ser utilizados con los copolímeros de esta invención son los sistemas vulcanizantes amínicos, como hexametilendiamina, carbamato de hexametilendiamina, tetrametilenpentamina, aducto de hexametilendiamina-cinamaldehído, así como la sal dibenzoato de hexametilendiamina. También pueden utilizarse las aminas aromáticas como agentes vulcanizantes.

10

15

Los vulcanizados de esta invención también pueden contener un sistema antioxidante a base de un antioxidante del tipo éster del fósforo, un antioxidante fenólico con impedimento estérico, un antioxidante amínico o una mezcla de dos o más de estos compuestos. El éster del fósforo puede ser, por ejemplo:

20

- Fosfito de tri(mezcla de mono- y di-nonilfenilo),
- Fosfato de tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo),
- Poli(fosfonatos fenólicos) de alto peso molecular y
- 6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)bencil-6H-dibenzo
- [c,e] [1,2] oxafosforin-6-óxido.

25



1 Los compuestos fenólicos con impedimento estérico  
son, por ejemplo, los siguientes:

4,4-butiliden-bis(6-terc-butil-m-cresol),

1,3,5-trimetil-2,4,6-tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)  
5 benceno,

2,6-di-terc-butil- $\alpha$ -dimetilamino-p-cresol y

4,4'-tio-bis(3-metil-6-terc-butilfenol).

Los antioxidantes amínicos adecuados son, entre  
otros, los siguientes: 2,2,4-trimetil-1,2-deshidroquinoleína  
10 polimerizada, N-fenil-N'-(p-toluensulfonil)-p-fenilendiamina,  
N,N'-di( $\beta$ -naftil)-p-fenilendiamina, el producto de la reacción  
a baja temperatura de fenil( $\beta$ -naftil)amina y acetona y 4,4'-  
bis( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina.

15 La proporción del compuesto antioxidante en la compo-  
sición vulcanizante es de 0,1-5 partes por 100 partes de polí-  
mero, siendo la proporción preferida de 0,5-2,5.

El antioxidante mejora el envejecimiento térmico de  
las composiciones. El efecto antioxidante es habitualmente  
bastante pequeño por debajo del intervalo preferido e impracti-  
20 cablemente pequeño por debajo del amplio intervalo antes cita-  
do. Por encima de los límites más altos, se observan pocas  
mejoras adicionales y puede producirse un efecto adverso so-  
bre el estado de vulcanización. La relación ponderal de antio-  
xidante fenólico o amínico a compuesto del fósforo en las mez-  
25 clas es alrededor de 0,5-3, siendo la relación preferida de





1 to de alquilo empleado es el acrilato de metilo o de etilo  
 5 conteniendo 530-1200 ppm de un estabilizante, el éter mono-  
 metílico de hidroquinona. El éster monoalquílico de ácido  
 maleico contiene menos de 3 % en peso de ácido maleico y  
 10 menos del 2 % en peso de anhídrido maleico. El iniciador de  
 polimerización de radicales libres en el peroxipivalato de  
 terc-butilo.

15 La polimerización se efectúa como proceso continuo  
 y el etileno, el acrilato, el éster monoalquílico del ácido  
 maleico y el benceno disolvente se alimentan continuamente a  
 20 un autoclave agitado de 325 o 720 cc, a caudales de 7-18 libras/  
 hora (3,2-8,2 kg/h), 0,4-1,5 libras/hora (0,18-0,68 kg/h),  
 0,02-0,06 libras/hora (0,009-0,027 kg/h) y 1,1-2,5 libras/hora  
 (0,50-1,13 kg/h), respectivamente. El iniciador se introduce  
 25 continuamente a un caudal de alrededor de 1,0-5,5 libras/1000  
 libras de polímero (1,0-5,5 kg/1000 kg). La mezcla de reacción  
 se saca continuamente del autoclave y se rectifica para libe-  
 rarla de los monómeros no polimerizados y del disolvente, bajo  
 presión reducida y a temperatura elevada.

30 Los índices de fluidez de los polímeros resultantes  
 fueron determinados a 190°C, como se describe en el ensayo ten-  
 35 tativo ASTM, método D 1238-52T (normas ASTM, 1955, Parte 6,  
 págs. 292-295). El porcentaje en peso incorporado de éster  
 monoalquílico de ácido maleico se mide por valoración poten-  
 ciométrica con hidróxido sódico acuoso de una solución del po-

25 JUN 1978

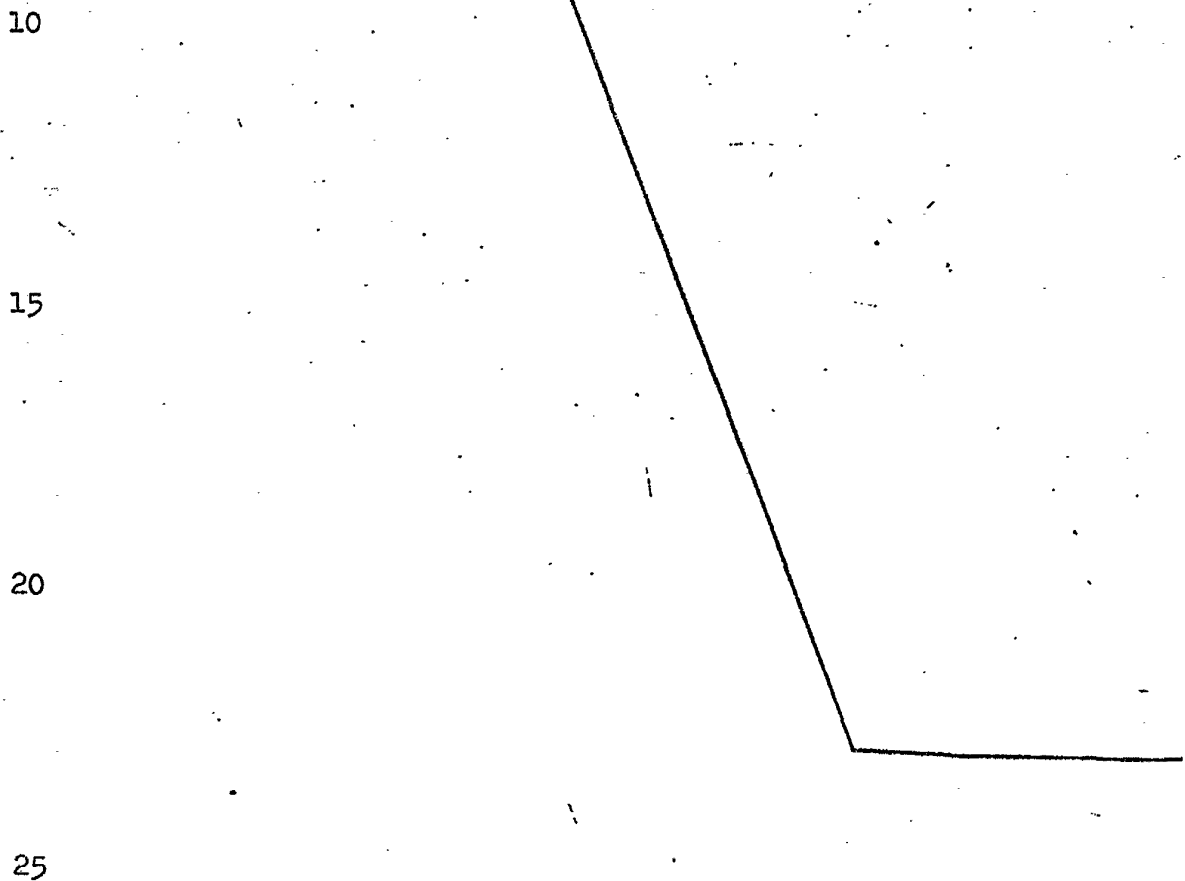
1 límero en tetrahidrofurano. El porcentaje en peso de acrilato  
de alquilo se determina por resonancia magnética nuclear pró-  
tónica y/o análisis de oxígeno después de corregir la canti-  
dad de maleato de monoalquilo presente. Las diversas propieda-  
5 des físicas se encuentran en la Tabla I. En el ejemplo de con-  
trol, la cantidad de unidades (-CO<sub>2</sub>-) en el copolímero es in-  
ferior a la requerida para esta invención.

Después los copolímeros se vulcanizan por el siguien-  
te procedimiento. En un mezclador de caucho de dos rodillos,  
10 a unos 25°C, se mezclan 100 partes del terpolímero, 50 partes  
de negro de humo de horno de extrusión rápida (FEF), 1,5 par-  
tes de carbamato de hexametildiamina (HMDAC), antioxidantes  
y otros aditivos indicados en la Tabla II. Las composiciones  
se laminan en el mezclador y se preparan muestras para los en-  
15 sayos físicos. Se preparan unas planchas vulcanizadas de  
0,075" (1,90 mm) de espesor por vulcanización en prensa duran-  
te 30 minutos a 180°C, a una presión total de unas 40.000 li-  
bras (2800 kg/cm<sup>2</sup>). Los valores del módulo, de la resistencia  
a la tracción y del alargamiento se obtuvieron a la temperatu-  
20 ra ambiente por el método ASTM D-412-66 sobre las muestras vul-  
canizadas en prensa. El porcentaje de aumento de volumen o hin-  
chamiento después de la inmersión en aceite ASTMn<sup>o</sup> 3 durante  
70 horas a 150°C fué determinado de acuerdo con el método ASTM  
D-471-68 sobre muestras vulcanizadas en prensa y post-vulcani-  
25 zadas (24 horas a 150°C en atmósfera de aire). La temperatura



1 de fragilidad (punto de fragilidad) fué determinado por el método ASTM D-746-70.

5 Los Ejemplos 1 a 5 están dentro del alcance de la memoria y presentan un hinchamiento en aceite inferior al 115 % y un punto de fragilidad inferior a  $-40^{\circ}\text{C}$ . El ejemplo de control tiene un hinchamiento en aceite superior al 115 %.





1

TABLA I

PARAMETROS DEL PROCESO DE POLIMERIZACION Y COLOCACION DEL FOLLETO

Ejemplo	1	2	3	4	5	Control
Etileno, proporción (partes por 100)	14,0	14,0	17,5	7,0	7,0	7,0
Acrilato		Acrilato de metilo		AE <sup>1</sup>	Acrilato de metilo	
Acrilato, proporción (partes por 100)	1,37	1,39	1,50	0,95	1,22	0,40
Termonómero		Malcato hidrógeno de etilo				
Termonómero, proporción (partes por 100)	0,04	0,06	0,054	0,038	0,05	0,02
Estabilizante (ppm) <sup>2</sup>	600	600	1200	600	600	530
Benceno, proporción (partes por 100)	2,0	2,5	1,6	1,6	2,5	1,11
Peroxi-pivalato de terobutilo	4,6	5,2	5,0	3,0	5,9	1,17
Temperatura (°C)	150	150	149	128	154	171
Presión (atmósferas)	1830	1830	1830	1735	1870	1830
Conversión, %	8,5	8,6	5,9	8,3	8,7	7,2
<u>Producto</u>						
Indice de fluidez	0,9	1,2	2,2	39,0	32,5	1,9

20

25

1

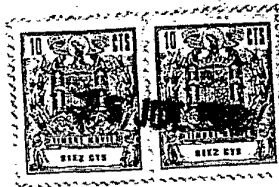
TABLA I

PARAMETROS DEL PROCESO DE POLIMERIZACION Y COLECCION

<u>Ejemplo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Etileno, proporción (partes por 100)	14,0	14,0	17,5
5 Acrilato	Acrilato de metilo →		
Acrilato, proporción (partes por 100)	1,37	1,39	1,50
Termonómero	Maleato hidrógeno de etilo —		
Termonómero, proporción (partes por 100)	0,04	0,06	0,054
10 Estabilizante (ppm) <sup>2</sup>	600	600	1200
Benceno, proporción (partes por 100)	2,0	2,5	1,6
Peroxipivalato de terciobutilo <sup>3</sup>	4,6	5,2	5,0
Temperatura (°C)	150	150	149
15 Presión (atmósferas)	1830	1830	1830
Conversión, %	8,5	8,6	5,9
<u>Producto</u>			
Indice de fluidez	0,9	1,2	2,2

20

25



ON Y COMPOSICION DEL POLIMERO

	3	4	5	Control
	17,5	7,0	7,0	7,0
→		AE <sup>1</sup>	Acrilato de metilo	
	1,50	0,95	1,22	0,40
etilo →				
	0,054	0,038	0,05	0,02
	1200	600	600	530
	1,6	1,6	2,5	1,11
	5,0	3,0	5,9	1,17
	149	128	154	171
	1830	1735	1870	1830
	5,9	8,3	8,7	7,2
	2,2	39,0	32,5	1,9





TABLA I (continuación)

Ejemplo	1	2	3	4	5	Control
% en peso de etileno	45,8	44,7	38,7	31,0	32,8	62,6
% en peso de acrilato	51,2	51,3	55,4	64,2	61,6	35,8
% en peso de tannónmero	3,0	4,0	5,9	4,8	5,6	1,6
Unidades en moles de (-CO <sub>2</sub> -)/100 g de polímero	0,64	0,65	0,73	0,71	0,80	0,44

Nota

- 1) Acrilato de etilo
- 2) Eter monometílico de hidroquinona
- 3) Libras/1000 libras de polímero (kg/1000 kg de polímero)

1

5

10

15

20

25

1

TABLA I (continuación)

Ejemplo

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	
% en peso de etileno	45,8	44,7	38,7	3
% en peso de acrilato	51,2	51,3	55,4	6
% en peso de termonómero	3,0	4,0	5,9	
5 Unidades en moles de (-CO <sub>2</sub> -)/100 g de polímero	0,64	0,65	0,73	

Nota

- 1) Acrilato de etilo
- 2) Eter monometílico de hidroquinona
- 3) Libras/1000 libras de polímero  
(kg/1000 kg de polímero)

10

15

20

25



(continuación)

<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>Control</u>
44,7	38,7	31,0	32,8	62,6
51,3	55,4	64,2	61,6	35,8
4,0	5,9	4,8	5,6	1,6
0,65	0,73	0,71	0,80	0,44



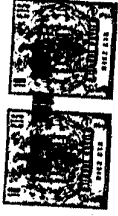


TABLA II  
COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DEL VULCANIZADO

<u>Ejemplo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>Control</u>	
<u>Composición (en partes)</u>							
5	Folímero	100	100	100	100	100	
	Negro PEF	50	50	50	50	50	
	Carbamato de hexametildiamina	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
	4,4'-Butiliden-bis(6-tere-butil-m-cresol)	1,0	-	-	-	-	
	Fosfito de tri(mezcla de mono- y di-nonilfenilo)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
10	4,4'-Tio-bis(3-metil-6-terc-butilfenol)	-	1,0	-	-	-	
	4,4'-Bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina	-	-	1,0	1,0	1,0	
	Azufre	0,15	-	-	-	-	
<u>Propiedades de tracción después de vulcanizar en prensa</u>							
	Módulo a 100 %, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	940(66)	500(35)	920(65)	620(43,6)	610(43)	880(62)
15	R. tracción, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	2920(205)	2820(198)	2860(201)	2220(156)	2180(153)	2880(202)
	Alargamiento a la ruptura (%)	290	300	270	260	320	360
	Dureza Shore A	69	-	66	62	66	72
<u>Aumento de volumen, %</u>							
	Muestras vulcanizadas en prensa	113	105	67	88	37	246
	Muestras post-vulcanizadas	84	81	58	75	37	152
20	Punto de fragilidad (°C)	<-60	<-60	-52	<60	-41	<-60

1

TABLA II

COMPOSICION Y PROPIEDADES DEL VULCANIZADO

<u>Ejemplo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
<u>Composición (en partes)</u>		
5 Polímero	100	100
Negro FEF	50	50
Carbamato de hexametildiamina	1,5	1,5
4,4'-Butiliden-bis(6-terc-butyl-m-cresol)	1,0	-
Fosfito de tri(mezcla de mono- y di-nonilfenilo)	1,0	1,0
10 4,4'-Tio-bis(3-metil-6-terc-butylfenol)	-	1,0
4,4'-Bis( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina	-	-
Azufre	0,15	-
<u>Propiedades de tracción después de vulcanizar en prensa</u>		
Módulo a 100 %, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	940(66)	500(35)
15 R. tracción, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	2920(205)	2820(19)
Alargamiento a la ruptura (%)	290	300
Dureza Shore A	69	-
<u>Aumento de volumen, %</u>		
Muestras vulcanizadas en prensa	113	105
Muestras post-vulcanizadas	84	81
20 <u>Punto de fragilidad (°C)</u>	<-60	<-60

25



II

DEL VULGANIZADO

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>Control</u>
	100	100	100	100	100	100
	50	50	50	50	50	50
	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
1)	1,0	-	-	-	-	-
ilfenilo)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	-	1,0	-	-	-	-
	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0
	0,15	-	-	-	-	-

anizar en prensa

940(66)	500(35)	920(65)	620(43,6)	610(43)	880(62)
2920(205)	2820(198)	2860(201)	2220(156)	2180(153)	2880(202)
290	300	270	260	320	360
69	-	66	62	66	72
113	105	67	88	37	246
84	81	58	75	37	152
<-60	<-60	-52	<-60	-41	<-60



1

EJEMPLO 6

Puede producirse un copolímero estadístico conteniendo maleato hidrógeno de propilo empleando una cantidad equimolecular de este monómero en lugar del maleato hidrógeno de etilo de cualquiera de los Ejemplos 1 a 5 y efectuando la reacción prácticamente en las mismas condiciones. El producto presentará propiedades similares.

5

En resumen la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:-

REIVINDICACIONES

10

1. Un procedimiento para la preparación de un copolímero estadístico de etileno/alquilo/acrilato con un ester monoalquilo de ácido 1,4-buteno-dioico en el cual el ester monoalquilo está presente en el copolímero en una proporción de entre aproximadamente 0.0025 a 0.077 moles/100 gr. de polímero, comprendiendo dicho procedimiento el suministrar continuamente etileno, acrilato de alquilo, el ester monoalquilo y un iniciador de polimerización de radical libre a un reactor autoclave agitado que opera a una temperatura de 90° C a 250° C y a una presión de aproximadamente 1600 a 2200 atmósferas, y retirar continuamente el producto de la reacción, y recuperar el copolímero.

15

20

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde las unidades de acrilato de alquilo están constituidas esencialmente por acrilato de metilo.

25

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde





1 las unidades de acrilato de metilo constituyen del 48 al 63 %  
del peso del copolímero, aproximadamente.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde  
el éster del ácido 1,4-butenodioico es maleato hidrógeno de  
propilo.

5 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde  
el éster del ácido 1,4-butenodioico está constituido esen-  
cialmente por maleato hidrógeno de etilo.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde  
el éster del ácido 1,4-butenodioico es maleato hidrógeno de  
10 metilo.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO-  
CEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO ESTADISTICO.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de diecinueve pági-  
nas mecanografiadas.

Madrid, 8 agosto 1.974  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

20

25