



MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de elastómeros vulcanizables constituidos por copolímeros de ésteres acrílicos, y los nuevos elastómeros acrílicos así obtenidos.

5

Mas particularmente tiene por objeto un procedimiento para la preparación de nuevos elastómeros constituidos por copolímeros de alquil-acrilatos con pequeñas cantidades de otros comonómeros etilénicamente insaturados.

10

En el arte anterior se conocen diversos elastómeros acrílicos constituidos por copolímeros de alquil-acrilatos con otros monómeros insaturados y que difieren entre sí en sus propiedades, dependiendo del número y naturaleza de los comonómeros utilizados.

15

Así pues, por ejemplo, se conocen elastómeros vulcanizables constituidos por copolímeros de alquil-acrilatos con cantidades menores de otro monómero vinílico con teniendo halógeno, tal como: cloroetil-vinil-éter, cloroetil-acrilato o vinil-cloroacetato.

20

Se conocen también otros elastómeros vulcanizables constituidos por copolímeros de alquil-acrilatos con pequeñas cantidades de otro monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo epoxi, tal como: éter alil-glicidilico, glicidil-acrilato o metacrilato.

25

Asimismo se conocen en el arte anterior elastómeros acrílicos, vulcanizables por medio de poliepoxidos, constituidos por copolímeros de alquil-acrilatos con pequeñas cantidades de ácido acrílico y metacrílico opcionalmente en mezcla con una cantidad considerablemente menor de un polieno que tiene, por lo menos dos enlaces dobles no conjugados, tal como alil-acrilato o metacrilato.

30

Estos últimos elastómeros si bien, por una parte, exhiben excelentes propiedades mecánicas, por otra parte tienen la desventaja de carecer de una elevada velocidad de vulcanización tal como se requiere para una rápida producción de diversos artículos, o sea para una utilización racional y económica de los moldes.

La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, y ello constituye el objeto de este invento, que cuando se copolimeriza un alquil-acrilato con cantidades menores de un monómero etilénicamente insaturado conteniendo halógeno, de un monómero etilénicamente insaturado con un grupo epoxi y de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado del tipo de ácido acrílico o metacrílico, se obtienen copolímeros elastoméricos dotados, además de buenas propiedades mecánicas, también una velocidad de vulcanización considerablemente superior a la que podría esperarse normalmente en base a las velocidades de vulcanización de los copolímeros que contienen los diversos monómeros por separado, o sea, se ha descubierto un efecto de sinergismo entre los tres comonómeros con respecto a la velocidad de vulcanización.

Los elastómeros acrílicos de este invento se preparan, por tanto, mediante un procedimiento que consiste en someter a polimerización a 40<sup>o</sup>-80<sup>o</sup>C, en presencia de un iniciador radicalico, una mezcla de monómeros constituida, prevalentemente, por un alquil-acrilato en donde el grupo alquilico tiene 1 a 8 átomos de carbono, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que la mezcla monomérica sometida a polimerización contiene, además del alquil-acrilato, los comonómeros siguientes:

(a) 0,5-2% en peso de un monómero etilénicamente insatura-

do conteniendo halógeno, elegido entre los que tienen las fórmulas generales siguientes:

1)  $R-COOR_1$ , 2)  $R_1-COOR_2$ , 3)  $R_2-O-R_1$  en donde  $R = \text{cloro}$  o bromo-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono;

5  $R_1 = \text{alqueno}$  con 2 a 3 átomos de carbono;  $R_2 = \text{cloro}$  o bromo-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

(b) 0,5 - 2% en peso de un monómero etilénicamente insaturado conteniendo un grupo epoxi;

10 (c) 0,1 - 1% en peso de uno o mas ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados;

(d) 0-0,1% en peso de un polieno con, por lo menos, dos enlaces dobles no conjugados;

refiriéndose todos los porcentajes anteriores al total de la mezcla de monómeros.

15 En los grupos  $R$  y  $R_2$  de las tres fórmulas antes indicadas el átomo de halógeno puede enlazarse a cualquier átomo de carbono del grupo alquílico.

Los alquil-acrilatos representativos son:

20 etil-acrilato, n-propil-acrilato, isopropil-acrilato, n-butil-acrilato, n-amil-acrilato, n-hexil-acrilato.

Los preferidos son: etil-acrilato y n-butil-acrilato.

Ejemplos de monómeros que tienen la fórmula

25 (a), 1) son: cloroacetato de vinilo, bromoacetato de vinilo, alfa-cloro-propionato de vinilo, cloroacetato de alilo, bromoacetato de alilo. Los monómeros preferidos son: cloroacetato de vinilo y cloroacetato de alilo.

Entre los monómeros de la fórmula (a), 2)

30 puede citarse: cloroetil-acrilato, cloro-n-propil-acrilato, bromo-n-propil-acrilato, cloro-n-butil-acrilato; siendo el preferido el cloroetil-acrilato.

Los éteres insaturados representativos de los

que tienen la fórmula (a), 3) son: cloroetil-vinil-éter, cloroetil-vinil-éter, bromoetil-vinil-éter, cloro-n-propil-vinil-éter; siendo el preferido el cloroetil-vinil-éter.

5 Entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo epoxi puede citarse: vinil-glicidil-éter, alil-glicidil-éter, metalil-glicidil-éter, glicidil-acrilato, glicidil-metacrilato; siendo los compuestos preferidos el alil-glicidil-éter y glicidil-metacrilato.

10 Ejemplos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados son: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico y ácido fumárico. En la operación práctica se prefiere el ácido acrílico y/o metacrílico.

15 Como polienos que tienen por lo menos dos enlaces dobles no conjugados pueden citarse: divinilbenceno, alilacrilato, alil-metacrilato, etilenglicol-diacrilato, dietilenglicol-diacrilato. En la práctica se prefiere el empleo de alil-metacrilato. Estos polienos, cuyo empleo es en cualquier caso opcional, tienen el efecto de producir una ligera reticulación ya durante la polimerización, con lo que se facilita la manipulación subsiguiente del producto durante la etapa de moldeo.

25 La polimerización de la mezcla de monómeros puede llevarse a cabo según una de las técnicas conocidas del arte anterior, o sea, en solución o emulsión o en suspensión, a una temperatura comprendida entre 40° y 80°C, en presencia de iniciadores radicálicos, tal como, por ejemplo persulfato potásico o amónico, peróxido de hidrógeno, peróxido sódico, peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo, 30 hidroperóxido de tercibutilo o compuestos diazo térmicamente inestables tal como azo-bis-iso-butironitrilo.

En los ejemplos que se exponen a continuación en esta descripción y que se ofrecen únicamente con fines ilustrativos y no limitativos, la polimerización se llevó a cabo en suspensión. En calidad de agentes de suspensión pueden utilizarse alcoholes polivinílicos conteniendo hasta 10% de grupos acetílicos, almidón soluble, metil-celulosas, hidroxietil-celulosas, carbonetil-celulosa sódica, poliacrilamidas y las sales del tipo alginato y poliacrilato.

Las diversas pruebas se llevaron a cabo como sigue:

En un reactor de vidrio de 1 litro equipado con agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y conducto de alimentación de nitrógeno, se introdujeron 500 partes (en peso) de agua desionizada y 0,06 partes de alcohol polivinílico (Vinavilol 42-88 de Montedison) en calidad de agente de suspensión, después de lo cual se calentó la mezcla en un baño de agua, mientras se hacía pasar a través de la solución una corriente de nitrógeno. Una vez que la temperatura de ésta alcanzó los 70°C se interrumpió el flujo de nitrógeno y se adicionó la mezcla de monómeros, cuya composición se da más adelante, conteniendo en solución 0,1 parte de azo-bis-isobutironitrilo.

Durante la reacción se separa el copolímero en forma de perlas. Al término de la polimerización se calienta la suspensión a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. Después de este período se destilan los monómeros sin reaccionar en corriente de vapor y el copolímero así obtenido se separa por filtración y luego se seca a 80°-90°C.

Las mezclas de los monómeros sometidos a polimerización en las diversas pruebas tienen las composiciones siguientes indicadas con letras mayúsculas (los números indican partes en peso).

MONOMEROS	X	Y	A	B	C	D	E	F	G	H	I	L	M	N	Z
Etil-acrilato	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	98,75	96,5	97	97	95	97,5	95
Alil-glicidil-leter	-	1,25	1	-	-	-	1	1	0,50	0,50	1	2	2	1	-
Glicidil-meta <sub>crilato</sub>	-	-	-	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Vinil-clorocetato	2	1,25	-	1	-	-	1	1	0,50	2	1	0,50	2	1	5
Alil-clorocetato	-	-	1	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Cloroetil-vinil-éter	-	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Acido acrílico	0,25	-	0,25	0,25	0,25	0,25	0,50	-	0,125	0,50	0,50	0,25	0,50	0,25	-
Acido metacrílico	0,25	-	0,25	0,25	0,25	0,25	1	0,50	0,125	0,50	0,50	0,25	0,50	0,25	-

En las tablas que siguen:

M.S.  $T_5$  a  $143^{\circ}\text{C}$  = Mooney Scorch  $T_5$ , determinado a  $143^{\circ}\text{C}$   
(según la norma ASTM D 1646, con rotor Sharp)

- 5 (M.S.  $T_5$  indica el tiempo requerido para que la viscosidad del polímero adquiriera un aumento de 5 unidades Mooney a partir del mínimo);
- C.R. = carga de rotura (ASTM D 412-64 T, muestra D);
- A.R. = alargamiento en la rotura (ASTM D 412-64T, muestra D);
- 10 M.100% = módulo elástico al 100% (ASTM D 412-64T, muestra D);
- IRHD = dureza IRHD (ASTM D 1415 - 6 mm);
- C.S. = deformación por compresión (ASTM D 395 - 61, método B, deformación del 25%);
- $\Delta V$  = Variación de volumen en las pruebas de soplado  
15 (ASTM D 471-64T, diámetro 45 mm - espesor 4 mm).

En la Tabla I se han recogido los resultados de unas pocas pruebas comparativas llevadas a cabo con polímeros obtenidos de mezclas conteniendo, además de etil-acrilato otros comónómeros para un total de 2,5% en peso.

- 20 Las pruebas correspondientes a las mezclas de monómeros X, Y son pruebas comparativas y se refieren a copolímeros del arte anterior mientras que las pruebas correspondientes a las mezclas de A a F se refieren a copolímeros de este invento.

- 25 A partir de la Tabla se apreciará que los copolímeros de conformidad con este invento tienen valores M.S.  $T_5$  inferiores y, por tanto superiores velocidades de vulcanización con respecto a las del arte anterior. Así pues, resulta evidente el efecto sinérgico de la combinación de comónómeros de este invento por lo que respec-
- 30 ta a la velocidad de vulcanización.

**T A B L A I**  
**Características de los productos vulcanizados**  
 (Pruebas comparativas)

PRUEBA	M.S.R. <sub>5</sub> a 143°C	C.R. Kg/cm <sup>2</sup>	A.R. %	M.100% Kg/cm <sup>2</sup>	IRHD puntos	C.S. 70 horas a 175°C %	70 horas		70 horas	
							a 150°C aceite ASTM n.3	$\Delta V$	a 100°C en agua	$\Delta V$
X	4 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	145	360	32	50	52	+14	+27	-3	
Y	14 <sup>m</sup> 30 <sup>s</sup>	151	420	27	49	73	+14	+25	+3	
A	3 <sup>m</sup> 6 <sup>s</sup>	146	270	38	57	72	+14	+25	+6	
B	2 <sup>m</sup> 36 <sup>s</sup>	158	140	76	63	68	+14	+19	+4	
C	2 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	149	140	75	60	71	+13	+20	+7	
D	2 <sup>m</sup> 48 <sup>s</sup>	131	140	61	61	76	+13	+16	+11	
E	3 <sup>m</sup> 30 <sup>s</sup>	148	300	35	56	73	+13	+27	+5	
F	3 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	150	280	40	57	70	+14	+27	+4	

NOTAS: 1) Los productos vulcanizados se han obtenido de mezclas conteniendo:

- Elastómero
- Acido esteárico
- Negro de humo FEF no 550 (Cabot Corp.)
- Estearato sódico
- Estearato potásico
- Azufre

2) Condiciones de vulcanización: 30<sup>m</sup> a 155°C en una prensa de compresión y curado subsiguiente en un horno de aire circulante a 150°C durante 24 horas.

La tabla II expone los resultados de otras pruebas llevadas a cabo con copolímeros según el invento obtenidos de mezclas conteniendo, además de acrilato de etilo, otros comonomeros en cantidades variables.

T A B L A II

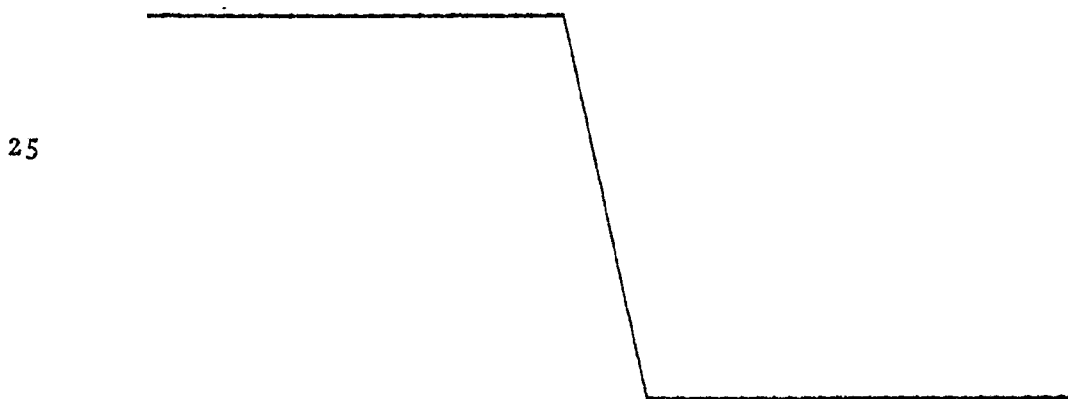
Características de los productos vulcanizados

PRUEBA	M.S.T <sup>5</sup> a 143°C	C.R. kg/cm <sup>2</sup>	A.R. %	M.100% kg/cm <sup>2</sup>	Puntos IRHD	C.S. 70 horas a 175°C %	70 horas a 150°C en aceite ASTM n.3		70 horas a 100°C en agua	70 horas a 175°C en aire
							Δ	V		
G	7 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	119	630	15	47	80	+14	+27	-1	
H	2 <sup>m</sup> 42 <sup>s</sup>	159	270	39	52	54	+14	+27	+1	
I	3 <sup>m</sup> 24 <sup>s</sup>	162	270	42	59	74	+14	+26	+6	
L	3 <sup>m</sup> 36 <sup>s</sup>	158	230	43	58	70	+14	+2	+5	
M	2 <sup>m</sup> 18 <sup>s</sup>	161	170	50	61	58	+13	+23	+3	

NOTA: La formulación y las condiciones de vulcanización son las mismas que las adoptadas para las pruebas expuestas en la Tabla I.

5 En la tabla III se efectúa la comparación entre un copolímero de conformidad con este invento, obtenido de la mezcla de monómeros N, y un copolímero del arte anterior obtenido de la mezcla de monómeros Z. Las condiciones de vulcanización son las adoptadas para las pruebas de las Tablas I y II, pero la formulación difiere de las cantidades de estearato sódico y potásico, que ascienden, respectivamente, a 0,75 y 0,25 partes (en lugar de 2,25 y 0,75 partes).

10 En la Tabla III se aprecia que, mientras el copolímero de la prueba N todavía muestra una velocidad de vulcanización apreciable (correspondiente a un valor Mooney scorch de  $7^m s$ ), el copolímero de la prueba Z, por el contrario, prácticamente deja de vulcanizarse en presencia de la cantidad reducida de vulcanizador utilizado en las dos pruebas, aunque para su preparación se ha utilizado 5% de cloroacetato vinílico y para la preparación del copolímero N se ha utilizado solo 2,5% de comonómeros; esto demuestra todavía de nuevo el sinergismo existente entre los comonómeros de este invento con respecto a la velocidad de vulcanización.



T A B L A III

Características de los productos vulcanizados

PRUEBAS	M.S.T 5 a 143°C	C.R. Kg/cm <sup>2</sup>	A.R. %	M. 100% Kg/cm <sup>2</sup>	puntos IRHD	C.S. 70 horas a 175°C %	70 horas a 150°C en aceite ASTM n.º 3	70 horas a 100°C en agua	70 horas a 175°C en aire
							Δ V	Δ V	Δ IRHD
N	70 <sup>m</sup> s	141	540	15	47	62	+14	+18	-2
Z	sin aumento a 30 <sup>m</sup>								

Vulcanización insuficiente bajo las condiciones adoptadas.

Las pruebas expuestas en las Tablas precedentes se llevaron a cabo utilizando un sistema de vulcanización particular; evidentemente puede utilizarse también cualquier otro sistema de vulcanización normalmente utilizado en el campo de los elastómeros acrílicos.

5

Los elastómeros acrílicos de este invento son particularmente apropiados para la producción de artículos manufacturados para los que se requiere una buena resistencia a los aceites y a las temperaturas elevadas, además de un bajo módulo de elasticidad y una buena "deformación por compresión".

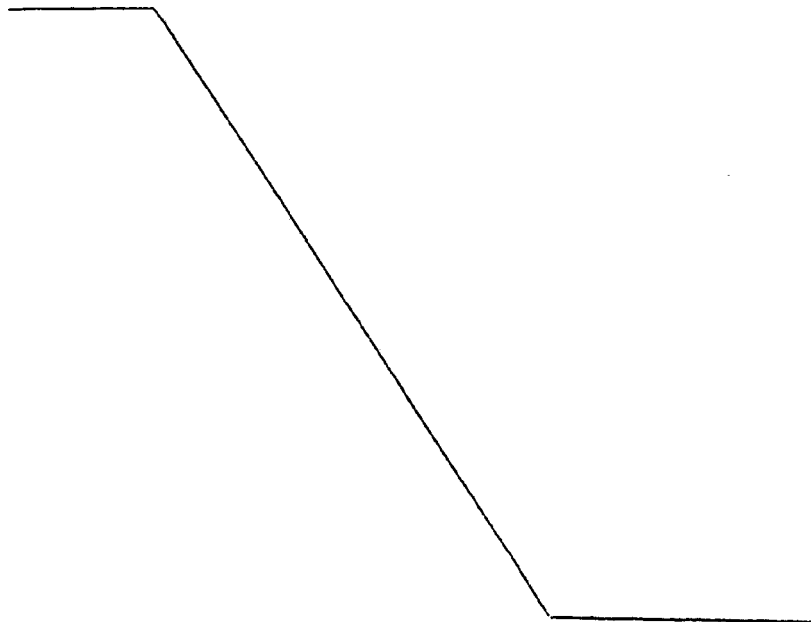
10

Merced a su elevada velocidad de vulcanización son aptos para utilizarse en la fabricación de diversos artículos en procedimientos con un rápido ciclo de vulcanización.

15

= . =

20



**POOR  
QUALITY**

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5 1.- Procedimiento para la preparación de elastómeros acrílicos vulcanizables, mediante polimerización de una composición de monómeros constituida, prova lentamente, por un alquil-acrilato en donde el alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono, caracterizado porque se somete a  
10 reacción de polimerización una composición de monómeros que contiene, además del alquil-acrilato, los monómeros siguientes:

(a) 0,5 - 2% en peso de un monómero etilénicamente insaturado conteniendo halógeno, elegido entre los que tienen las fórmulas generales  
15

1)  $R-COOR_1$ , 2)  $R_1-COOR_2$ , 3)  $R_2-O-R_1$  en donde

R = cloro- o bromo-alquilo  $C_{1-3}$ ;

$R_1$  = alquenoilo  $C_{2-3}$ ;  $R_2$  = cloro- o bromo-alquilo  $C_{1-4}$ ;

20 (b) 0,5-2% en peso de un monómero etilénicamente insaturado conteniendo un grupo epoxi;

(c) 0,1-1% en peso de uno o mas ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados;

(d) 0-0,1% en peso de un polieno con, por lo menos, dos enlaces dobles no conjugados;

25 refiriéndose todos los porcentajes anteriores al total de la composición monomérica.

30 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una realización preferente del mismo se copolimeriza etil-acrilato con cantidades menores de alil-cloroacetato, alil-glicidil-éter, ácido acrílico y/o metacrílico.

3.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque también preferentemente se copolimeriza etil-acrilato con cantidades menores de vinil-cloroacetato, glicidil-metacrilato, ácido acrílico y/o metacrílico.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque asimismo preferentemente se copolimeriza etil-acrilato con cantidades menores de alil-cloroacetato, glicidil-metacrilato, ácido acrílico y/o metacrílico.

5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque también preferentemente se copolimeriza etil-acrilato con cantidades menores de cloroetil-vinil-éter, glicidil-metacrilato, ácido acrílico y/o metacrílico.

6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque del mismo modo se copolimeriza preferentemente etil-acrilato con cantidades menores de vinil-cloroacetato, alil-glicidil-éter, ácido acrílico y/o metacrílico.

7.- Procedimiento para la preparación de elastómeros acrílicos vulcanizables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 ABR. 1979  
P.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JESUS PICAZO