

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	16 A1
21	484.646	
	12 FECHA DE PRESENTACION	
	2-10-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que en la presente se han presentado.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
P 28 43 041.3	3 de octubre de 1.978	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COPF 20/P	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TERPOLIMEROS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dieter Oppelt., Joachim Thörmer., Zsolt Szentivanyi., Bernd Stollfuss.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a terpolímeros de ésters de ácido acrílico, vinilésteres y nitrilos insaturados, y a procedimientos para su obtención. Los terpolímeros pueden estar reticulados peroxidicamente (tienen una viscosidad Mooney de como mínimo 40 (ML-41/100°C), y sus vulcanizados obtenidos sin tratamiento térmico ulterior tienen una resistencia a la rotura superior a 9,0 MPa con un alargamiento superior a un 180 % y un resto de deformación bajo presión (70 h/150°C) inferior a un 35%. Los terpolímeros tienen también una diferencia de dureza (Shore A) entre 20°C y 70°C inferior a 14 puntos. Los terpolímeros se componen de dos fases y el punto de transición de cristal de una fase es inferior a 268°K.

La copolimerización de acrilato de butilo y acetato de vinilo en emulsión o en suspensión ya es conocida. Según el actual estado de conocimientos estos polímeros contienen dos fases polímeras incompatibles que se caracterizan por dos puntos de transición de cristal diferentes. Una fase polímera se compone, según su punto de transición de cristal, de acetato de polivinilo puro.

Tales sistemas difásicos de goma sintética incompatibles son inadecuados para la fabricación de artículos de goma debido a sus propiedades elastómeras inapropiadas. Se suministran generalmente como lacas o compuestos para revestir papel en forma de dispersiones, o junto con otros monómeros como aglutinantes o dispersiones adhesivas.

Asimismo se conoce la obtención de los elastómeros resistentes al calor y al esponjamiento por polimerización de ésters de ácido acrílico adecuados que están reticulados mediante la incorporación de un co-monómero adecuado. Son estos generalmente unos compuestos que contienen un átomo de cloro

activado que es lo suficientemente móvil para provocar una reacción de reticulación entre las cadenas elastómeras. Tales mecanismos de reticulación precisan, sin embargo, para la mayoría de los propositos un así llamado tratamiento térmico ulterior.

5                   Para muchas aplicaciones, sin embargo, el tratamiento térmico ulterior de los vulcanizados es una seria desventaja y muy costoso. Si se desea emplear mecanismos de reticulación que no necesiten un tratamiento térmico ulterior es necesario recurrir a los conocidos tipos de vulcanización, tales como por  
10                   ejemplo el reticulado con azufre o el reticulado radical; este último se puede iniciar con peróxidos o mediante radiaciones de alta energía.

                  La reticulación radical, tanto de los homopolímeros de los ésters de ácido acrílico y de los copolímeros de los  
15                   distintos ésters de ácido acrílico da, sin embargo, unos vulcanizados que tienen unas propiedades mecánicas que no son satisfactorias para los propósitos prácticos. Ante todo resultan los restos de deformación bajo presión de tales vulcanizados demasiado altos, de manera que los productos no se pueden emplear en los terrenos de aplicación donde estas propiedades son  
20                   particularmente importantes. Estos vulcanizados que no se pueden reticular en forma óptima tienen solo una resistencia moderada al esponjamiento, y su resistencia al calor es así mismo inferior a lo deseable. En algunos casos se puede lograr una  
25                   mejora mediante un tratamiento térmico ulterior, pero este es un proceso costoso e impracticable en muchos artículos.

                  Por esta razón es el objeto de la presente invención poner a disposición terpolímeros de ésters de ácido acrílico, ésters de vinilo y nitrilos insaturados que no presente las des-  
30                   ventajas anteriormente mencionadas.

Por lo tanto, la presente invención pone a disposición terpolímeros con un 42 hasta 85 % en peso, preferentemente un 60 hasta 80 % en peso de ésters de ácido acrílico, de un 6 a 53% en peso, preferentemente de un 12 a 34% en peso de ésters de vinilo y de un 0,5 a 12% en peso, preferentemente de un 3 a 6% en peso de nitrilos insaturados, presentándose los nitrilos en una cantidad tal de manera que la suma de los componentes ascienda a un 100%.

Como ésters de ácido acrílico sean mencionados, como ejemplo los siguientes: ésters de ácido acrílico conteniendo de 2 a 8 átomos de carbono en los componentes alcohol, tales como acrilato de etilo, de propilo, de butilo, de hexilo y de 2 etilhexilo, preferentemente acrilato de butilo.

Como ésters de vinilo sean mencionados, como ejemplo: ésters de vinilo conteniendo desde 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena acilo, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo, preferentemente acetato de vinilo.

Como nitrilos insaturados sean mencionados, como ejemplo: acrilonitrilo, que puede estar sustituido por un grupo metilo o un átomo de cloro, tal como metacrilonitrilo.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento para la obtención de terpolímeros, caracterizado porque 40 a 75 partes en peso de un ésters de ácido acrílico, y 20 a 55 partes en peso de un ésters de vinilo y 0,5 a 9 partes en peso de un nitrilo insaturado se polimeriza hasta una transformación del 90%, preferentemente hasta un 80%, en una suspensión o emulsión acuosa en presencia de un iniciador de la polimerización soluble en los monómeros y/o en agua, a una temperatura de 0 a 60°C, preferentemente de 10 a 50°C.

Los agentes de dispersión y de emulsión y los iniciadores de polimerización empleados son en general conocidos. Como ejemplo de agentes de dispersión adecuados sean mencionados la celulosa carboximetilica y la celulosa metilica.

5 Como agentes de emulsión adecuados sean mencionados, como ejemplo, los siguientes: alquilsulfonatos, alquilsulfatos de cadena superior, alquiltauridos y alquilsarcosidos.

Como ejemplos de iniciadores de polimerización sean mencionados los siguientes ejemplos: formadores de radicales  
10 tales como compuestos azoicos o peróxidos inorgánicos y/o orgánicos, tales como persulfato de potasio, hidroperoxido de cumeno y peróxido de hidrógeno. Los peróxidos se pueden emplear también en combinación con agentes reductores, tales como trietanol amina.

15 Los terpolímeros según la presente invención se pueden reticular bien peroxídicamente o por radiación con alta energía. Peróxidos adecuados son aquellos que se descomponen a temperaturas dentro del margen de 150 hasta 220°C; por ejemplo, perbenzoatos terc.-butílicos, peróxidos dicumílicos, 2,5-bis-  
20 (t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y  $\alpha, \alpha$ -bis-(t-butilperoxi)-diisopropil-benzeno.

Dependiendo de la actividad de los peróxidos los compuestos se emplean normalmente en cantidades de 2 hasta 8 g, preferentemente de 3 hasta 6 g por 100 g de polímero.

25 La radiación de alta energía empleada puede ser cualquier forma de radiación ionizante, por ejemplo, rayos  $\gamma$ , rayos X, rayos  $\alpha$ , rayos de protones-neutrones, y partículas  $\alpha$ . La radiación de un acelerador de electrones 2-MEV-Van-der-Graaf se emplea con preferencia.

30 Para obtener vulcanizados adecuados se han de mezclar

con los polímeros materiales de carga activos. También se pueden emplear ciertos materiales de carga semi-activos, pero el terreno de aplicación de los vulcanizados así obtenidos queda entonces muy restringido, debido a que las propiedades mecánicas obtenidas al emplear materiales de carga semi-activos no son adecuadas. Para un grado de dureza medio, por ejemplo, es suficiente emplear de 50 a 60 partes de, por ejemplo, un hollín de FEF. Para obtener un grado de reticulación bueno y óptimo se agregan a las mezclas de goma los así llamados co-agentes. Estos agentes mejoran la reticulación cuando se emplean en combinación con formadores de radicales tales como peróxidos o radiación de alta energía. El trialilcianurato ha demostrado ser un co-agente especialmente adecuado, pero también se puede emplear compuestos bis- o tris- funcionalmente insaturados en forma de ésters o éteres de alcoholes polihídricos, tales como aquellos que se obtienen comercialmente para este propósito. Durante la preparación de la mezcla se evita una pegajosidad del material sobre los rodillos o en el mezclador interno mediante la adición de, por ejemplo, ceras de polietileno, ácido esteárico o estearato de zinc.

Finalmente, para mejorar la estabilidad al aire caliente se pueden agregar agentes protectores contra el envejecimiento en forma de fenoles estéricamente impedidos, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolinas polimerizadas, difenilaminas sustituidas o compuestos de fósforo, tales como tris-nonilfenilfosfito y policarbodiimidas. Un vulcanizado ajustado óptimamente contra el envejecimiento por aire caliente pudiera contener aproximadamente 0,1 a 1,5 partes de los antioxidantes antes mencionados y 4 partes de policarbodiimidas por 100 partes de polímero.

Las propiedades mecánicas de los terpolímeros reticulados se miden como sigue:

5	Valor Mooney del polímero:	DIN 53 523
	Resistencia a la rotura:	DIN 53 504 (standar, anillo 1)
	Alargamiento:	DIN 53 504 (standar, anillo 1)
	Resto de deformación bajo presión:	ASTM D-395, método B
	Dureza:	DIN 53 505
10	Temperatura de cristal:	TMA

Los ejemplos 1 a 4 describen la preparación de los terpolímeros.

#### Ejemplo 1

15 En un autoclave de 40 l se introducen (bajo una atmósfera de nitrógeno):

22,0 kg de agua destilada

0,022 kg de celulosa carboximética

6,110 kg de acrilato de butilo

4,450 kg de acetato de vinilo

20 0,440 kg de acrilonitrilo

0,022 kg de nitrilo de ácido azodiisobutírico.

25 El autoclave se calienta a continuación a 45°C (el agitador se ajustó a 200 revoluciones/minuto) y la polimerización se realizó durante 40 horas. El polímero fue entonces filtrado, lavado y secado. Rendimiento: 82%, Mooney (ML-4/100°C) = 52, contenido en N<sub>2</sub> (Kjeldahl): 1.22 = 4.6% de ACN, T<sub>g1</sub>/T<sub>g2</sub> = 20°C/28°C, contenido de gel en tolueno (ultracentrífuga) = 1%.

#### Ejemplo 2 (comparación)

En un autoclave de 40 l se introducen (bajo una atmosfera de nitrógeno):

22,0 kg de agua destilada

0,022 kg de celulosa carboximética

5 6,368 kg de acrilato de butilo

4,211 kg de acetato de vinilo

0,022 kg de nitrilo de ácido azodiisobutirico.

Se continúa como en el ejemplo 1.

Rendimiento: 80%, Mooney (ML-4/100°C) = 42;  $T_{g1}/T_{g2} = -27^{\circ}\text{C}/22^{\circ}$

10 C; contenido de gel en tolueno (ultracentrifuga): 4,9%.

### Ejemplo 3 (comparación)

En una caldera de polimerización de 40 litros se introducen bajo atmosfera de nitrógeno:

20,0 kg de agua destilada

15 0,5 kg de alquilsulfonato (cadena de parafina  $\text{C}_{10}\text{-C}_{15}$ )

0,6 kg de acrilato de butilo

0,4 kg de acetato de vinilo

1,0 kg de NaOH 1-n

0,051 kg de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

20 0,04 de trietanolamina.

La temperatura se ajusta a  $10^{\circ}\text{C}$ . Después de 15 minutos se agregan en forma igualada durante un periodo de 3 horas:

5,4 kg de acrilato de butilo y

25 3,6 kg de acetato de vinilo.

Después de haber agregado todo el monómero se sigue agitando durante 1 hora, la reacción se para con hidroquinona, la mezcla de reacción se desgasifica y después se precipita con solución de cloruro sódico.

Rendimiento: 60% Mooney (ML-4/100°C) = 29;  $T_{g1}/T_{g2} = 27^{\circ}\text{C}/30^{\circ}\text{C}$ ;  
 contenido de gel en tolueno (ultracentrifuga): 1%.

Ejemplo 4

5 En una caldera de polimerización de 40 l se introdu-  
 cen bajo una atmosfera de nitrógeno:

20,00 kg de agua destilada,  
 0,50 kg de alquilsulfonato (cadena de parafina  $C_{10}-C_{15}$ ),  
 0,10 kg de NaOH 1-n,  
 0,60 kg de acrilato de butilo,  
 10 0,35 kg de acetato de vinilo,  
 0,05 kg de acrilonitrilo,  
 0,04 kg de  $K_2S_2O_8$  (en 1,96 kg de agua destilada),  
 0,08 kg de trietanolamina (el 0,92 kg de agua destilada).

15 La temperatura se ajusta a  $12^{\circ}\text{C}$  y despues de 5 minu-  
 tos se introducen uniformemente en el transcurso de 3 horas:

5,40 kg de acrilato de butilo,  
 3,15 kg de acetato de vinilo,  
 0,45 kg de acrilonitrilo.

20 Tan pronto como se hayan agregado todo el monómero  
 la reacción se para con ditionita sódica, la mezcla de reacción  
 se desgasifica y después se precipita con solución de cloruro  
 de sodio.

Rendimiento: 70%, Mooney (ML-4/100°C) = 46, contenido de  $N_2$   
 (Kjeldahl): 1,36 = 5,2% de acrilonitrilo;  $T_{g1}/T_{g2} = -16^{\circ}\text{C}/28^{\circ}\text{C}$ .  
 25 Contenido de gel en tolueno (ultracentrifuga): 1%.

Los vulcanizados mostrados en la tabla contienen 1  
 parte de ácido esteárico, 50 partes de hollin FEF, una parte  
 de difenilamina estirenizada, 4 partes de policarbodiimida, 3  
 partes de cianurato trialílico y 4,5 partes de 1,3-bis- (t-

butilperoxi)- diisopropilbenzeno por 100 partes de polímero.

Las propiedades mecánicas se midieron en lenguetas DIN de 4 mm de espesor que se habían vulcanizado a 170°C durante 20 minutos. Las muestras para el ensayo no fueron tratadas térmicamente.

Propiedades del vulcanizado

Polímero de suspensión					
	según el ejemplo.	1	2		
Polímero de emulsión					
10	según el ejemplo.		3	4	
	Resistencia a la tracción DIN 53 504 [MPa]	9.4	8.8	9.0	9.2
	Alargamiento a la rotura DIN 53 504 [%]	230	100	190	220
	Dureza Shore [Shore A] a 20°C	65	83	58	65
	a 70°C	52	59	52	56
15	Resto de deformación bajo presión según ASTM D 395, método B				
	70 h 150°C [%]	32.2	26.7	47.3	33.7
Envejecimiento en aire caliente (10 días a 170°C):					
20	Resistencia a la tracción [MPa]	10.6	9.6	7.5	10.0
	Alargamiento a la rotura [%]	140	60	140	160
	Dureza Shore [Shore A]	83	87	72	81
Envejecimiento en aceite (7 días ASTM aceite II hasta 150°C):					
25	Resistencia a la tracción [MPa]	9.2	7.3	6.5	7.8
	Alargamiento a la rotura [%]	240	105	190	235
	Dureza Shore [Shore A]	56	73	43	56

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

ceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de terpolímeros compuestos de un 42 a 85% en peso de ésteres de ácido acrílico, de un 6 a 53 % en peso de ésteres de vinilo y de un 0,5 a 12% en peso de nitrilos insaturados, caracterizado porque 40 a 75 partes en peso de un éster de ácido acrílico, 20 a 55 partes en peso de un éster de vinilo y 0,5 a 9 partes en peso de un nitrilo insaturado se polimerizan hasta una transformación del 90% en una suspensión o emulsión acuosa en presencia de un iniciador de la polimerización soluble en los monómeros y/o en agua, a una temperatura de 0 a 60°C.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se realiza a una temperatura de 10 a 50°C.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se continúa hasta una transformación del 80%.

20 4.- Procedimiento para la obtención de terpolímeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 DIC. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGUIR Y PUMBU

c. d. Firmado: J. Suarez Diaz

