

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 732**

51 Int. Cl.:
C08F 265/04 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804841 .8**
96 Fecha de presentación: **26.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2201054**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **POLÍMERO CAUCHOTOSO CON UNA DEFORMACIÓN PERMANENTE POR COMPRESIÓN BAJA.**

30 Prioridad:
26.09.2007 EP 07301398
26.09.2007 US 995368 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73 Titular/es:
ELIOKEM
14, AVENUE DES TROPIQUES, ZA DE
COURTABOEUF 2
91140 VILLEJUST, FR

72 Inventor/es:
DRILLIERES, Sophie;
MEDARD, Eric y
NIGEN, Bernard

74 Agente: **Curell Aguila, Marcelino**

ES 2 369 732 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímero cauchotoso con una deformación permanente por compresión baja.

5 La presente invención se refiere a unos polímeros cauchotosos y a su utilización en la preparación de composiciones que presentan una deformación permanente por compresión baja útiles para sellados y juntas.

10 Los sellados para las aplicaciones de carrocerías de automóviles (tal como ventanas, capós, maleteros y puertas) y aplicaciones de construcción (tal como juntas del acristalamiento de las ventanas y burletes) deberían presentar unas dimensiones estables, proporcionar una deformación permanente por compresión baja, y ofrecer unas características de sellado destacadas en un intervalo térmico amplio. Dichos sellados deben poder aislar el ruido, el viento y el agua, mientras que proporcionan una resistencia a la luz ultravioleta a largo plazo. Simultáneamente el material utilizado en el sellado debe ofrecer el grado de flexibilidad requerido para la aplicación particular. Los burletes de ventanas y puertas para automóviles y camiones resultan una aplicación de volumen elevado para dichos sellados. Sin embargo, los sellados que ofrecen esencialmente las mismas características resultan asimismo necesarios para los sellados de techo corredizo, las juntas de manetas, los separadores de ventanas, las guías de ventanas, sellados de cierres, los sellados a la intemperie, los sellados de pivote de limpiaparabrisas y en aplicaciones de construcción tal como juntas de acristalamiento de ventanas y sellados a la intemperie.

20 Las combinaciones cauchotosas de cloruro de polivinilo (PVC) con un caucho de nitrilo (NBR) han sido en ocasiones utilizadas en los sellados para las aplicaciones de carrocerías de automóviles. El caucho de nitrilo está incluido en dichas combinaciones como un modificador permanente para el PVC que proporciona un grado superior de flexibilidad. Sin embargo, la utilización del caucho de nitrilo estándar en dichas combinaciones produce típicamente una deformación permanente por compresión únicamente moderada. Resulta muy importante para los sellados presentar unas características de deformación permanente por compresión satisfactorias en la mayoría de aplicaciones. Por ejemplo, la resistencia mejorada a las fugas de agua y al ruido del viento puede alcanzarse utilizando un sellado que presente unas características de deformación permanente por compresión reducidas.

30 Es conocido a partir de las enseñanzas de la solicitud de patente GB nº 2271115 que las características de deformación permanente por compresión reducidas pueden ser mejoradas utilizando una técnica conocida como "vulcanización dinámica" mediante generadores de radicales libres, tal como compuestos azo o peróxidos orgánicos. Sin embargo, esta técnica de "vulcanización dinámica" presenta la debilidad que consiste en que los compuestos azo o peróxidos orgánicos requeridos reducen la estabilidad térmica de la resina de cloruro de polivinilo y la resistencia a la luz ultravioleta del caucho de nitrilo. Existe asimismo un riesgo incrementado de reticulación temprana durante el tratamiento que conduce a una prevulcanización y una capacidad de reciclaje reducida.

40 La patente US nº 5.362.787 da a conocer un caucho de nitrilo muy reticulado que puede ser combinado fácilmente con el PVC para preparar composiciones que presenten una combinación excelente de las propiedades para la utilización en la realización de sellados y juntas para aplicaciones de construcción y de automóviles. Las combinaciones de PVC realizadas con dichos cauchos de nitrilo muy reticulados ofrecen un comportamiento de dispersión excelente, estabilidad dimensional, una deformación permanente por compresión baja, unas características de sellado destacadas, y una flexibilidad térmica baja.

45 La patente US nº 5.362.787 da a conocer más específicamente una composición de caucho de nitrilo muy reticulada que puede combinarse con un cloruro de polivinilo para realizar unas composiciones que presenten unas características excelentes para los sellados y las juntas que comprenden estabilidad dimensional, deformación permanente por compresión baja, características de sellado destacadas, y buena flexibilidad térmica baja, estando dicha composición de caucho de nitrilo muy reticulado constituida por 81) un caucho de nitrilo muy reticulado que presenta unidades de repetición obtenidas de (a) 1,3-butadieno, (b) acrilonitrilo, y (c) un agente reticulante, en la que dicho caucho de nitrilo muy reticulado presenta una viscosidad de Mooney de aproximadamente 50 a aproximadamente 120, un índice de hinchamiento inferior a aproximadamente 10 por ciento, una contracción de laminado inferior a 10 por ciento, y un contenido en gel superior a 90 por ciento; y (2) desde aproximadamente 1 a aproximadamente 30 phr de un plastificante.

55 Las patentes US nº 5.380.785 y nº 5.415.940 dan a conocer un polímero cauchotoso que puede ser combinado con cloruro de polivinilo para realizar composiciones coriáceas que presentan una resistencia a la luz ultravioleta y térmica satisfactoria, estando dicho polímero cauchotoso constituido por unidades de repetición que están constituidas por (a) acrilato de butilo, u opcionalmente una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo que contiene hasta aproximadamente 40% de acrilato de 2-etilhexilo, (b) por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, y acrilato de etilo, (c) acrilonitrilo, (d) estireno, (e) un jabón de semiéster maleato, y (f) un agente reticulante; los agentes reticulantes preferidos son el metacrilato de etilenglicol, el divinilbenceno y el dimetacrilato de 1,4-butanodiol.

65 La patente US nº 5.552.468 da a conocer una composición de caucho de nitrilo muy reticulado que puede ser combinada con cloruro de polivinilo para realizar composiciones que presenten unas características excelentes para los sellados y las juntas que comprenden la estabilidad dimensional, una deformación permanente por compresión

baja, unas características de sellado destacadas, estando dicha composición de caucho de nitrilo muy reticulado constituida por (1) un caucho de nitrilo muy reticulado que presenta unidades de repetición obtenidas a partir de (a) 1,3-butadieno, (b) acrilonitrilo, y (c) un agente reticulante, en la que dicho caucho de nitrilo muy reticulado presenta una viscosidad de Mooney de aproximadamente 50 a aproximadamente 120, un índice de hinchamiento inferior a 10 por ciento, una contracción de laminado inferior a 10 por ciento, y un contenido en gel superior a 90 por ciento; y (2) desde aproximadamente 1 a aproximadamente 30 phr (partes por cien partes de caucho) de un plastificante.

Resulta muy necesario que el polímero cauchotoso sea combinado con resinas termoplásticas para proporcionar unas composiciones poliméricas que puedan ser utilizadas en sellados y juntas para las aplicaciones de construcción y de automóviles. Estas composiciones poliméricas presentan una resistencia a la tracción, resistencia al desgarrar, resistencia a la luz ultravioleta, y resistencia a la deformación permanente por compresión buenas.

La invención se refiere por lo tanto a un polímero cauchotoso que puede ser combinado con una resina termoplástica con el fin de proporcionar a dicha resina termoplástica una deformación permanente por compresión baja.

Más particularmente, el polímero cauchotoso, que puede ser combinado con una resina termoplástica, comprende:

- (a) un acrilato de butilo o una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de etilo, y acrilato de etilo,
- (c) acrilonitrilo,
- (d) estireno,
- (e) un jabón de semiéster maleato, y
- (f) un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, divinilbenceno, y sus mezclas,

en el que dicho polímero cauchotoso puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas que consisten en:

- (I) polimerizar los monómeros seleccionados de entre (a) a (f) como se ha definido anteriormente en condiciones de polimerización por emulsión para producir un polímero de siembra elastomérico que contiene látex, estando el metacrilato de alilo necesariamente presente,
- (II) añadir los monómeros adicionales seleccionados de entre (a) a (f) como se ha definido anteriormente al polímero de siembra elastomérico que contiene látex en condiciones de polimerización por emulsión,
- (III) recuperar el polímero cauchotoso de la emulsión que contiene el polímero cauchotoso.

En el contexto de la presente invención, el término "elastomérico" está destinado a caracterizar un polímero reticulado que presenta unas propiedades cauchotosas a temperatura ambiente y superior, y una temperatura de transición vítrea inferior a cero, según la norma DIN53520. Por ejemplo, puede obtenerse un polímero de siembra elastomérico que contiene látex si es utilizado por lo menos un 50 por ciento en peso de acrilato de butilo en la etapa (I).

Ventajosamente, la etapa (I) comprende la polimerización de los monómeros (a), (b), (c), (e) y (f), estando el metacrilato de alilo necesariamente presente, y la etapa (II) comprende añadir el monómero adicional (c), el monómero (d) y el monómero adicional (f).

Técnicamente, el polímero cauchotoso de la presente invención contiene las unidades de repetición (enlaces de cadena) obtenidas a partir de:

- (a) acrilato de butilo o una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, y acrilato de etilo,
- (c) acrilonitrilo,
- (d) estireno,
- (e) un jabón de semiéster maleato, y
- (f) un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo y las mezclas de metacrilato de alilo con metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxiteilo, divinilbenceno.

Estas unidades de repetición se diferencian de los monómeros de los que son obtenidas en que contienen un enlace doble de carbono-carbono menos que en el monómero respectivo. Es decir, un enlace doble de carbono-carbono es consumido durante la polimerización del monómero en una unidad de repetición en el polímero cauchotoso. Por lo tanto, decir que el polímero cauchotoso está constituido por diversos monómeros significa en realidad que contiene las unidades de repetición obtenidas a partir de estos monómeros.

Ventajosamente, el polímero cauchotoso según la invención comprende:

- 5 (a) de 40 a 80 por ciento en peso de acrilato de butilo o de 40 a 80 por ciento en peso de una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo que contiene hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de acrilato de 2-etilhexilo,
(b) de 1 a 35 por ciento en peso de un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, y acrilato de etilo,
(c) de 4 a 30 por ciento en peso de acrilonitrilo,
10 (d) de 3 a 25 por ciento en peso de estireno,
(e) de 0,5 a 8 por ciento en peso de un jabón de semiéster maleato, y
(f) de 0,2 a 8 por ciento en peso de un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo y mezclas de metacrilato de alilo con metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, y divinilbenceno.

15 Más ventajosamente el polímero cauchotoso según la invención comprende:

- (a) de 50 a 80 por ciento en peso de acrilato de butilo, o de 50 a 80 por ciento en peso de una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo que contiene hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de acrilato de 2-etilhexilo,
20 (b) de 1 a 25 por ciento en peso de un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo y acrilato de etilo,
(c) de 6 a 30 por ciento en peso de acrilonitrilo,
(d) de 5 a 18 por ciento en peso de estireno, y
25 (e) de 1 a 5 por ciento en peso de un jabón de semiéster maleato, y
(f) de 0,25 a 4 por ciento en peso de un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo y mezclas de metacrilato de alilo con metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, divinilbenceno.

Todavía más ventajosamente, el polímero cauchotoso según la invención comprende:

- 30 (a) de 55 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de acrilato de butilo, o una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo que contiene hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de acrilato de 2-etilhexilo,
(b) de 1 por ciento en peso a 20 por ciento en peso de por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, y acrilato de etilo,
35 (c) de 10 por ciento en peso a 25 por ciento en peso de acrilonitrilo,
(d) de 8 por ciento en peso a 14 por ciento en peso de estireno,
(e) de 2 por ciento en peso a 4 por ciento en peso de un jabón de semiéster maleato, y
40 (f) de 0,25 por ciento en peso a 3 por ciento en peso de un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo, y mezclas de metacrilato de alilo con metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, divinilbenceno.

Según la invención, el agente reticulante preferido es el metacrilato de alilo y el polímero cauchotoso comprende preferentemente 0,25 a 3 por ciento en peso, preferentemente aproximadamente 0,5 por ciento en peso de metacrilato de alilo.

45 El polímero cauchotoso según la invención puede ser preparado mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la materia. Por ejemplo puede sintetizarse en una mezcla de reacción acuosa utilizando una técnica de polimerización de radicales libres como se describe en detalle en las patentes US nº 5.380.785 y nº 5.616.651.

50 Los polímeros cauchotosos de la presente invención son sintetizados en una mezcla de reacción acuosa utilizando una técnica de polimerización de radicales libres. La mezcla de reacción utilizada en esta técnica de polimerización está constituida por agua, los monómeros apropiados, un iniciador de radicales libres adecuado, un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo, y las mezclas de metacrilato de alilo con metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo y divinilbenceno, un jabón de semiéster maleato, y un sal metálica de un sulfonato de alquilo o una sal metálica de un sulfato de alquilo. La mezcla de reacción utilizada en esta técnica de polimerización contendrá normalmente de 5 por ciento en peso a 80 por ciento en peso de monómeros, sobre la base del peso total de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción contendrá preferentemente de 15 por ciento en peso a 70 por ciento en peso de monómeros y contendrá más preferentemente de 25 por ciento en peso a 50 por ciento en peso de monómeros.

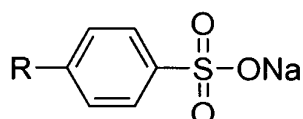
60 Las mezclas de reacción utilizadas en la realización de dichas polimerizaciones contendrá típicamente de 0,005 phm (partes por cien partes de monómero en peso) a 1 phm de por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por sales metálicas de sulfatos de alquilo y sales metálicas de sulfonatos de alquilo. Es generalmente preferido para la mezcla de reacción contener de 0,008 phm a 0,5 phm de la sal metálica del sulfonato de alquilo o la sal metálica del sulfato de alquilo. Es normalmente más preferido para la mezcla de reacción contener de 0,05 phm a 0,3 phm de la sal metálica del sulfonato de alquilo o la sal metálica del sulfato de alquilo.

La técnica de polimerización por radicales libres utilizada en esta síntesis es iniciada normalmente incluyendo un iniciador de radicales libres en la mezcla de reacción. Prácticamente, cualquier tipo de compuesto que pueda generar radicales libres puede utilizarse como iniciador de radicales libres. El generador de radicales libres es utilizado normalmente en una concentración comprendida en el intervalo de 0,01 phm a 1 phm. Los iniciadores de radicales libres que son utilizados comúnmente comprenden los diversos compuestos de peróxido tales como persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de benzoílo, peróxido de hidrógeno, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetilo, peróxido de metil etil cetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxiacetato de t-butilo, ácido peroximaleico t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, peróxido de acetil ciclohexil sulfonilo, y similares; los diversos compuestos azo tales como 2-t-butilazo-2-cianopropano, azodiisobutirato de dimetilo, azodiisobutironitrilo, 2-t-butilazo-1-cianociclohexano, 1-t-amilazo-1-cianociclohexano, y similares, los diversos per cetales de alquilo, tales como el 2,2-bis-(t-butilperoxi)butano, y similares. Los iniciadores de radicales libres de peróxido solubles en agua resultan especialmente útiles en dichas polimerizaciones acuosas.

Las polimerizaciones por emulsión de la presente invención se realizan típicamente a una temperatura comprendida entre 20°C (60°F) y 88° (190°F). A las temperaturas superiores a 88°C, los monómeros de acrilato de alquilo, tal como el acrilato de butilo, presentan una tendencia a la ebullición. Por lo tanto, resultaría necesaria una cubierta presurizada para calentar dichos monómeros de acrilato de alquilo hasta temperaturas superiores a aproximadamente 88°C. Por otra parte, a las temperaturas de polimerización inferiores a 55°C resulta necesario un sistema iniciador redox para asegurar unas tasas de polimerización satisfactorias.

Los surfactantes de sulfonato que resultan útiles en la presente invención están comercializados por una variedad amplia de fuentes. Por ejemplo, Du Pont vende alquilarilsulfonato de sodio bajo el nombre comercial Alkanol™, STEPAN vende dodecilbenceno sulfonatos de sodio bajo el nombre comercial Polystep, y Nease Performance Chemichals vende cumeno sulfonato de sodio bajo el nombre comercial Naxonate Hydrotrope™. Algunos ejemplos representativos de los surfactantes de sulfonato que pueden utilizarse comprenden toluenxileno sulfonato de sodio, tolueno sulfonato de sodio, cumeno sulfonatos de sodio, decildifeniléter sulfonato de sodio, dodecilbencensulfonato de sodio, dodecildifeniléter sulfonato de sodio, 1-octano sulfonato de sodio, tetradecano sulfonato de sodio, pentadecano sulfonato de sodio, heptadecano sulfonato de sodio, y tolueno sulfonato de potasio.

Las sales metálicas de los sulfonatos de alquilbenceno resultan una clase muy preferida de surfactante de sulfonato. El metal será generalmente el sodio o el potasio, resultando preferido el sodio. Las sales de sodio de los sulfonatos de alquilbenceno presentan la fórmula estructural:



en la que R representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Resulta preferido para el grupo alquilo contener de 8 a 14 átomos de carbono.

La polimerización por emulsión de radicales libres, utilizada en la síntesis de los polímeros cauchotosos de la presente invención, es típicamente realizada a una temperatura comprendida en el intervalo de 10 a 95°C. En la mayoría de los casos, la temperatura de polimerización utilizada estará comprendida entre 20 y 80°C.

Según las técnicas bien conocidas en la materia, los modificadores (o agentes de transferencia de cadena) pueden ser añadidos a la mezcla de reacción con el fin de finalizar los polímeros y controlar la longitud de la cadena durante la polimerización por emulsión. El modificador puede ser ventajosamente t-dodecilmercaptano, pero el experto en la materia podrá seleccionar otros modificadores.

La polimerización es realizada ventajosamente como un proceso por lotes de dos etapas. En la primera etapa, es sintetizado un polímero de siembra elastomérico que contiene látex, estando el metacrilato de alilo necesariamente presente.

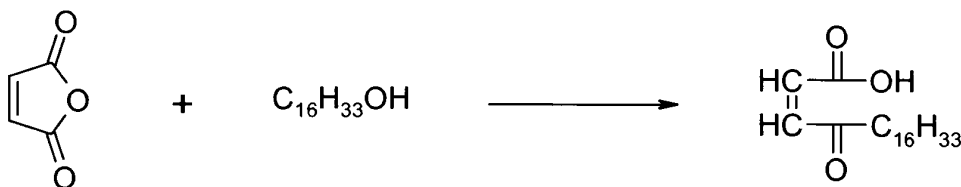
Esto puede realizarse ventajosamente polimerizando (a) acrilato de butilo, o una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo, (b) por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, y acrilato de etilo, (c) acrilonitrilo, (e) un jabón de semiéster maleato, y (f) metacrilato de alilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, divinilbenceno, y sus mezclas, estando el metacrilato de alilo necesariamente presente.

Tras la preparación del látex del polímero de siembra, es añadido un monómero adicional al polímero de siembra que contiene látex.

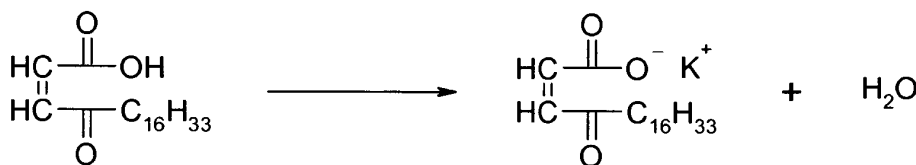
5 Esto puede realizarse ventajosamente añadiendo monómero de estireno, monómero de acrilonitrilo adicional, y un agente reticulante adicional seleccionado de entre metacrilato de alilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitlopenteniloxietilo, divinilbenceno y sus mezclas, al polímero de siembra elastomérico que contiene látex.

10 En la mayoría de los casos, la polimerización continuará hasta que alcance una conversión de monómero elevada. Entonces, el polímero cauchotoso realizado ventajosamente mediante el proceso de polimerización por lotes en dos etapas es recuperado de la emulsión (látex). Esto puede conseguirse mediante la utilización de las técnicas de coagulación estándares. Por ejemplo, puede conseguirse la coagulación mediante la adición de sales, ácidos, o ambos, al látex, según las técnicas conocidas en la materia.

15 El jabón de semiéster de maleato utilizado en la polimerización es preparado haciendo reaccionar anhídrido maleico con un alcohol graso que contiene de 10 a 24 átomos de carbono. Resulta típicamente preferido utilizar un alcohol graso que contiene de 12 a 16 átomos de carbono. Se hace reaccionar un mol de anhídrido maleico con un mol del ácido graso en la producción del jabón de semiéster maleato. Esta reacción es realizada típicamente a una temperatura comprendida en el intervalo de 50°C a 80°C y puede ser representada de la manera siguiente:



20 El hidróxido de sodio o el hidróxido de potasio es a continuación típicamente añadido para realizar el jabón de semiéster maleato. Esta etapa puede ser representada de la manera siguiente:



25 Tras la recuperación por coagulación del polímero cauchotoso, es secado. Resulta en ocasiones ventajoso convertir el polímero cauchotoso en un polvo para facilitar su utilización. En este caso, resultará beneficioso añadir un agente de partición al polímero cauchotoso. Algunos ejemplos representativos de agentes de partición que pueden ser utilizados comprenden carbonato cálcico, cloruro de polivinilo de emulsión, y sílice. El carbonato de calcio es un agente de partición muy deseable que puede ser utilizado en dichas aplicaciones.

30 La presente invención se refiere por lo tanto asimismo a un procedimiento para la preparación de un polímero cauchotoso según la invención que comprende las etapas que consisten en:

- 35 (I) polimerizar los monómeros seleccionados de entre (a) a (f) como se ha definido anteriormente bajo condiciones de polimerización por emulsión para producir un polímero de siembra elastomérico que contiene látex, estando el metacrilato de alilo necesariamente presente,
- (II) añadir los monómeros adicionales seleccionados de entre (a) a (f) al polímero de siembra elastomérico que látex en condiciones de polimerización por emulsión,
- 40 (III) recuperar el polímero cauchotoso a partir de la emulsión que contiene el polímero cauchotoso.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la etapa (I) comprende polimerizar los monómeros (a), (b), (c), (e) y (f), estando el metacrilato de alilo necesariamente presente, y la etapa (II) comprende añadir un monómero adicional (c), el monómero (d) y el monómero adicional (f).

45 La presente invención se refiere asimismo a una composición polimérica que es una combinación que comprende por lo menos una resina termoplástica y un polímero cauchotoso como se ha dado a conocer anteriormente.

50 Puede utilizarse una variedad amplia de resinas termoplásticas en las combinaciones de la presente invención. Por ejemplo, la resina termoplástica puede ser una resina termoplástica halogenada o puede ser termoplástica libre de halógeno. Algunos ejemplos representativos de resinas termoplásticas que pueden ser utilizadas comprenden cloruro de polivinilo (PVC), polietileno clorado, cloruro de polivinilo con injerto acetato de vinilo, cloruro de polivinilo con injerto acetato de butilo, etilenvinilacetato, copolímero de etilenvinilacetato/monóxido de carbono, terpolímero de

etileno/acrilato de butilo/monóxido de carbono, polietileno, polipropileno, resinas ABS, copolímeros en bloque de acrilonitrilo/estireno/acrilonitrilo (resinas ASA), copolímeros en bloque de estireno/butadieno/estireno (resinas SBS), estireno/etileno-aproximadamente 5 por ciento en peso a 40 por ciento en peso del polímero cauchotoso y desde aproximadamente 60 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso de la resina termoplástica.

5 La composición polimérica puede ser preparada combinando el polímero cauchotoso en por lo menos una resina termoplástica que utiliza las técnicas de mezclado estándares, como se ha descrito por ejemplo en la patente US nº 5.362.787.

10 La composición polimérica según la invención puede asimismo contener opcionalmente un plastificante.

Puede utilizarse una variedad amplia de plastificantes que son compatibles con las resinas termoplásticas. Algunos ejemplos representativos de plastificantes que resultan muy apropiados para esta aplicación comprenden los derivados abiéticos, tales como el alcohol hidroabietílico, el metil abietato y el metil abietato hidrogenado; derivados del ácido acético tales como el acetato de cumilfenilo; derivados del ácido adípico tales como el adipato de bencilo, el adipato de dibutilo, el adipato de diisobutilo, el adipato de di-(2-etil-hexilo), el adipato de diisononilo, el adipato de diisooctilo, el adipato de dinonilo, el adipato C7-9 lineal, el adipato de dicaprilato, el adipato de octil decilo (n-octil, n-decil adipato), el adipato de alcohol de cadena lineal, el adipato de didecilo (di-dodecil adipato), el adipato de dibutoxi, el adipato de alto peso molecular, el adipato de polipropileno, el adipato de polipropileno modificado; derivados del ácido acelaico, tales como el acelato de dicitclohexilo, el acelato de di-(2-etilhexilo), el acelato de di-n-hexilo, el plastificante de baja temperatura, el acelato de diisooctilo; derivados del ácido benzoico tales como el dibenzoato de dietilén glicol, el dibenzoato de dipropilén glicol, una combinación de benzoato de dietilén glicol y benzoato de dipropilén glicol, tinte bajo registrado, el dibenzoato de neopentil glicol, el tribenzoato de glicerilo, el tribenzoato de timetilol-etano, el tribenzoato de pentaeril-tritol, el benzoato de cumilfenilo; derivados de polifenilo tales como el terfenilo hidrogenado; derivados del ácido cítrico, tales como el citrato de trietilo, el citrato de tri-n-butilo, el citrato de acetil trietilo, el citrato de tri-n-butilo, el citrato de acetal tributilo; derivados de epoxi tales como el estearato de butil epoxi, plastificante de tipo epoxi, el plastificante de tipo de talato de epoxi, el estearato de alquil epoxi, butil éster epoxidado, talato butilo epoxidado, aceite de soja epoxidado, triglicérido epoxidado, aceite de girasol epoxidado, plastificante de tipo epoxidado, aceite de linaza epoxidado, éster talato epoxidado, 2-etil-hexil-epoxi talato, estearato de octil epoxi; ésteres registrados tales como éster y éster mezclado registrados; derivados de éter tales como el éter de cumil-fenil bencilo; derivados del formal tales como el butil carbitol formal; derivados del ácido fumárico tales como el fumarato de dibutilo, el fumarato de diisooctilo, el fumarato de dioctilo; derivados del ácido glutárico tales como glutaratos mezclados de dialquilo y glutarato de dicumilfenilo; derivados del glicol tales como el dietilén glicol dipelargonato, el trietilén glicol dipelargonato, el trietilén glicol di-(2-etil-butirato), el trietilén glicol di-caprilato-caprato, el trietilén glicol di-(2-etil-hexoato), el trietilén glicol dicaprilato, tetraetilén glicol dicaprilato, polietilén glicol di-(2-etilhexoato), el butil ftalil butil glicolato, el triglicol-éster de ácido graso de aceite vegetal, el éster de trietilén glicol de ácido graso; derivados lineales de ácidos dibásicos tales como éster dibásico mezclado; derivados del petróleo tales como hidrocarburos aromáticos; derivados del ácido isobutírico tales como el di-isobutirato de 2,2,4-tri-metil-1,3 -pentano-diol; derivados del ácido isoftálico tales como el isoftalato de di-(2-etil-hexilo), el isoftalato de di-iso-octilo, el isoftalato de dioctilo; derivados del ácido láurico tales como el butil-laurato, el 1,2-propilén glicol monolaurato, el etilén glicol monoetil éter laurato, etilén glicol monobutil éter laurato, el glicerol monolaurato, el polietilén glicol 400-dilaurato; melitatos tales como el n-octil -n,decil tri-melitato, tri-n-octil-n-decil tri-melitato, tri-isononil tri-melitato, tri-iso-octil tri-melitato, tricapril tri-melitato, diiso-octil mono-iso-decil tri -melitato, tri-isodecil tri-melitato, tri(C7-9 alquil) tri-melitato, tri-2-etil-hexiltri-melitato; derivados de nitrilo tales como nitrilo de ácido graso; derivados del ácido oleico tales como el oleato de butilo, el mono-oleato de 1,2-propilén glicol, el oleato de etilén glicol mono-butil éter, el oleato de tetrahydro-furfurilo, el mono-oleato de glicerilo; derivados de la parafina tales como las parafinas cloradas, el dipelargonato de dietilén glicol, el dipelargonato de trietilén glicol, el dipelargonato de 2-butoxi-etilo; plastificantes fenoxi tales como el acetil pararumil fenol; derivados del ácido fosfórico tales como el fosfato de tri-(2-etil-hexilo) el fosfato de tri-butoxi -etilo, el fosfato de trifenilo, el fosfato de cresil difenilo, el fosfato de tricresilo, el fosfato de tri-isopropil-fenilo, los fosfatos de alquil arilo, el fosfato de difenil-xilenilo, el fosfato de fenil isopropil-fenilo; derivados del ácido ftálico tales como los ftalatos de alquil benceno, el ftalato de dimetilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de di-isobutilo, el ftalato de dihexilo, el ftalato de butil octilo, el ftalato de butil isodecilo, el ftalato de butil iso-hexilo, el ftalato de diiso-nonilo, el ftalato de dioctilo, el ftalato de di -(2-etil hexilo), el ftalato de n-octil-n-decilo, el ftalato de hexil octil decilo, el ftalato de didecilo, el ftalato de di-isodecilo, el ftalato de di-undecilo, el ftalato de butil-etil-hexilo, el ftalato de butil -bencilo, el ftalato de octil-bencilo, el ftalato de dicitclo-hexilo, el ftalato de difenilo, los ftalatos de alquil-arilo y el ftalato de 2-etil-hexil-isodecilo; derivados del ácido ricinoleico tales como el ricinoleato de metil-acetilo, el ricinoleato de n-butil acetilo, el ricinoleato de gliceril triacetilo; los derivados del ácido sebácico tales como el sebacato de dimetilo, el sebacato de dibutilo y el sebacato de dibutoxi-etilo; derivados del ácido esteárico tales como el estearato de gliceril triacetoxi, el estearato de butil acetoxi, el estearato de metil-pentaclor, y el estearato de metoxi-etil acetoxi; derivados de la sacarosa como el benzoato de sacarosa; derivados del ácido sulfónico tales como los alquil-sulfónicos ésteres de fenol; derivados del aceite de resina tales como el metil éster de aceite de resina y el iso-octil éster de aceite de resina; y derivados del ácido tereftálico tales como el dioctil tereftalato.

Otros ingredientes, tales como los antioxidantes y los rellenos pueden ser añadidos a la composición polimérica para conseguir las propiedades deseables y para reducir el coste. Típicamente serán añadidos asimismo varios colorantes y/o pigmentos a la composición para conseguir el color deseable.

5 La invención da a conocer asimismo una junta con una deformación permanente por compresión baja comprendida por una combinación que comprende por lo menos una resina termoplástica y un polímero cauchotoso como se ha dado a conocer anteriormente.

10 El polímero cauchotoso según la invención proporciona a la resina una deformación permanente por compresión baja: la combinación satisface la especificación RAL-GZ716/1 alemana (Reichsausschuss für Lieferbedingungen – norma para las juntas dinámicas exteriores), en particular cuando el termoplástico es PVC, con una deformación permanente por compresión inferior a 50%. Las combinaciones preparadas con el polímero cauchotoso de la invención proporcionan un comportamiento excelente, estabilidad dimensional, una deformación permanente por compresión baja, color claro, unas características de sellado destacadas y una estabilidad térmica baja,

15 La presente invención es ilustrada mediante los ejemplos siguientes. A menos que se indique específicamente de otra manera, todas las partes y porcentajes se proporcionan en peso.

20 **Ejemplo comparativo 1: preparación de un polímero cauchotoso mediante una técnica estándar**

Se preparó un polvo de flujo libre según el procedimiento descrito en la patente US nº 5.380.785. Las cantidades de los monómeros y los reactivos son ajustadas a un reactor de una capacidad de 5 litros.

25 **Ejemplo 2: preparación de un polímero cauchotoso**

Se realizó en este experimento un polímero cauchotoso utilizando las técnicas de la presente invención. La polimerización se realizó en un reactor de una capacidad de 5 litros. El reactor estaba provisto de un agitador de turbina de flujo axial que se hace funcionar a 350 rpm (revoluciones por minuto).

30 El reactor fue cargado con 3.040 g (gramos) de agua, 35,6 g de un jabón de semiéster maleato (realizado con alcohol graso C₁₆), 15,2 g de una solución de hidróxido de potasio acuosa al 45 por ciento, 8,4 g de una solución de sulfonato de dodecibenceno de sodio acuosa al 25 por ciento, 2,6 g de pirofosfato de tetrasodio, 907 g de n-butilacrilato, 107 g de acrilonitrilo, 53 g de metilmetacrilato, 6,4 g de metacrilato de alilo, 1,02 g de t-dodecilmercaptano, 0,77 g de trietanolamina y 64 g de una solución de persulfato de potasio acuosa al 5 por ciento. Se mantuvo una temperatura de aproximadamente 40°C durante la primera parte de la polimerización. Cuando se alcanzó un contenido en sólidos de aproximadamente 20 por ciento se incrementó la temperatura de reacción hasta 60°C. Esta polimerización de primera fase se consideró completada cuando se alcanzó un contenido en sólidos total de aproximadamente 26%. El látex del polímero de siembra así obtenido se utilizó en la segunda etapa de la polimerización.

40 En la segunda etapa de la polimerización, se cargaron en el reactor que contiene el látex del polímero de siembra 61 g de acrilonitrilo, 142 g de estireno, 2,3 g de divinilbenceno y 0,38 g de t-dodecilmercaptano. La polimerización continuó hasta que se alcanzó un contenido en sólidos de aproximadamente 30 por ciento. El látex producido adoptó un color blanco, un pH de aproximadamente 7, una tensión superficial de aproximadamente 52 dinas por centímetro y un tamaño de partícula de aproximadamente 80 nanómetros.

El látex preparado se coaguló y se recuperó un caucho seco en forma de migas. Las migas fueron entonces mezcladas con carbonato cálcico (como un agente de partición) y molidas para obtener un polvo de flujo libre.

50 **Ejemplo 3: preparación de un polímero cauchotoso**

Se sintetizó un polímero cauchotoso en este experimento utilizando un procedimiento similar al procedimiento utilizado en el ejemplo 3.

55 El reactor fue cargado con 3.040 g (gramos) de agua, 35,6 g de un jabón de semiéster maleato (realizado con alcohol graso C₁₆), 15,2 g de una solución de hidróxido de potasio acuosa al 45 por ciento, 8,4 g de una solución de sulfonato de dodecibenceno de sodio acuosa al 25 por ciento, 2,6 g de pirofosfato de tetrasodio, 907 g de n-butilacrilato, 107 g de acrilonitrilo, 53 g de metilmetacrilato, 6,4 g de metacrilato de alilo, 1,02 g de t-dodecilmercaptano, 0,77 g de trietanolamina y 64 g de una solución de persulfato de potasio acuosa al 5 por ciento. Se mantuvo una temperatura de aproximadamente 40°C durante la primera parte de la polimerización. Cuando se alcanzó un contenido en sólidos de aproximadamente 20 por ciento la temperatura de reacción se incrementó hasta 60°C. Esta polimerización de primera fase se consideró completada cuando alcanzó un contenido en sólidos total de aproximadamente 26%. El látex del polímero de siembra así obtenido se utilizó en la segunda etapa de la polimerización.

65

5 En la segunda etapa de la polimerización, fueron cargados en el reactor que contiene el látex del polímero de siembra 61 g de acrilonitrilo, 142 g de estireno, 15,2 g de metacrilato de alilo y 0,38 g de t-dodecilmercaptano. La polimerización continuó hasta alcanzar un contenido en sólidos de aproximadamente 30 por ciento. El látex producido adoptó un color blanco, un pH de aproximadamente 7, una tensión superficial de aproximadamente 52 dinas por centímetro, un tamaño de partícula de aproximadamente 85 nanómetros.

El látex obtenido fue coagulado y se recuperó un caucho seco en forma de migas. Las migas fueron mezcladas con carbonato cálcico (como un agente de partición) y molidas para obtener un polvo de flujo libre.

10 **Ejemplo 4: preparación de un polímero cauchotoso**

Fue sintetizado un polímero cauchotoso en este experimento utilizando un procedimiento similar al procedimiento utilizado en el ejemplo 3, con la excepción de que, en la segunda etapa de la polimerización, se utilizaron 5 g de trimetacrilato de trimetilopropano como agente reticulante adicional en detrimento del divinilbenceno.

15 **Ejemplo 5: preparación de una combinación**

20 Se preparó en este experimento una mezcla madre de combinación seca de 100 partes de cloruro de polivinilo con un valor K de 71, 80 partes de ftalato de diisodecilo y 3 partes de un estabilizador de Ca/Zn utilizando un mezclador Henschel. A continuación 80 partes del polvo de flujo libre realizado mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 2 (que contiene 100 partes de polímero puro y aproximadamente 7 a 10 partes de carbonato cálcico) se mezclaron en esta combinación seca de cloruro de polivinilo. El compuesto referenciado como B se gelificó con una inyección de extrusora de husillo doble moldeado para proporcionar muestras de prueba que presentan las características presentadas en la tabla 1.

25 Una segunda composición referenciada como C fue preparada utilizando el polvo de flujo libre preparado en el ejemplo 3 en lugar del polímero cauchotoso realizado en el ejemplo 2.

30 Se preparó asimismo una tercera composición referenciada como D utilizando el polvo de flujo libre preparado en el ejemplo 4 en lugar del polímero cauchotoso preparado en el ejemplo 2.

Como comparación, se preparó una composición referenciada como A utilizando el polímero del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo	Dureza Shore A	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de ruptura (%)	Coeficiente		Deformación permanente por compresión a 70°C/22 horas
				50% (MPa)	100% (MPa)	
A	62	12,8	285	2,4	4,5	57
B	62	12,9	283	2,6	4,7	47
C	62	12,2	275	2,7	4,8	48
D	61	11,5	271	2,5	4,7	45

35 Los valores de deformación permanente por compresión obtenidos para los polímeros B, C y D son mejorados significativamente en comparación con la muestra de referencia A, mientras que mantiene una elongación similar en los valores de rotura y no incrementa de la dureza de la combinación del polímero.

REIVINDICACIONES

1. Polímero cauchotoso, que puede ser combinado con una resina termoplástica, que comprende:

- 5 (a) acrilato de butilo o una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, y acrilato de etilo,
- (c) acrilonitrilo,
- (d) estireno,
- 10 (e) un jabón de semiéster maleato, y
- (f) un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, divinilbenceno, y las mezclas de los mismos,

15 en el que dicho polímero cauchotoso puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas que consisten en:

- (I) polimerizar los monómeros seleccionados de entre (a) a (f) como se han definido anteriormente en condiciones de polimerización por emulsión para producir un polímero de siembra elastomérico que contiene látex, estando el metacrilato de alilo necesariamente presente,
- 20 (II) añadir los monómeros adicionales seleccionados de entre (a) a (f) como se han definido anteriormente al polímero de siembra elastomérico que contiene látex en condiciones de polimerización por emulsión,
- (III) recuperar el polímero cauchotoso de la emulsión que contiene el polímero cauchotoso.

25 2. Polímero cauchotoso según la reivindicación 1, en el que la etapa (I) comprende polimerizar los monómeros (a), (b), (c), (e) y (f), estando el metacrilato de alilo necesariamente presente, y la etapa (II) comprende añadir un monómero adicional (c), el monómero (d) y el monómero adicional (f), siendo (a) a (f) como se han definido en la reivindicación 1.

30 3. Polímero cauchotoso según la reivindicación 1, que comprende:

- (a) de 40 a 80 por ciento en peso de acrilato de butilo o de 40 a 80 por ciento en peso de una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo que contiene hasta 40 por ciento en peso de acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) de 1 a 35 por ciento en peso de un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, y acrilato de etilo,
- 35 (c) de 4 a 30 por ciento en peso de acrilonitrilo,
- (d) de 3 a 25 por ciento en peso de estireno, y
- (e) de 0,5 a 8 por ciento en peso de un jabón de semiéster maleato, y
- (f) de 0,2 a 8 por ciento en peso de un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo y las mezclas de metacrilato de alilo con metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, y divinilbenceno.
- 40

4. Polímero cauchotoso según la reivindicación 1, que comprende:

- 45 (a) de 50 a 80 por ciento en peso de acrilato de butilo, o de 50 a 80 por ciento en peso de una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo que contiene hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) de 1 a 25 por ciento en peso de un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo y acrilato de etilo,
- 50 (c) de 6 a 30 por ciento en peso de acrilonitrilo,
- (d) de 5 a 18 por ciento en peso de estireno, y
- (e) de 1 a 5 por ciento en peso de un jabón de semiéster maleato, y
- (f) de 0,25 a 4 por ciento en peso de agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo y las mezclas de metacrilato de alilo con metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, divinilbenceno.
- 55

5. Polímero cauchotoso según la reivindicación 1, que comprende:

- 60 (a) de 55 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de acrilato de butilo, o una mezcla de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo que contiene hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) de 1 por ciento en peso a 20 por ciento en peso de por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, y acrilato de etilo,
- (c) de 10 por ciento en peso a 25 por ciento en peso de acrilonitrilo,
- (d) de 8 por ciento en peso a 14 por ciento en peso de estireno,
- 65 (e) de 2 por ciento en peso a 4 por ciento en peso de un jabón de semiéster maleato, y

(f) de 0,25 por ciento en peso a 3 por ciento en peso de un agente reticulante seleccionado de entre metacrilato de alilo, y las mezclas de metacrilato de alilo con metacrilato de glicidilo, acrilato de trimetilolpropanotrimetilo, metacrilato de dicitlopenteniloxietilo, divinilbenceno.

- 5 6. Polímero cauchotoso según la reivindicación 1, en el que el agente reticulante es el metacrilato de alilo.
7. Polímero cauchotoso según la reivindicación 6 que contiene 0,25 a 3 por ciento en peso, preferentemente aproximadamente 0,5 por ciento en peso de metacrilato de alilo.
- 10 8. Composición polimérica que es una combinación que comprende por lo menos una resina termoplástica y un polímero cauchotoso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
9. Composición polimérica según la reivindicación 8, que comprende además un ingrediente seleccionado de entre plastificantes, antioxidantes, rellenos, colorantes, pigmentos y las mezclas de los mismos.
- 15 10. Composición polimérica según la reivindicación 8 ó 9, en la que la resina termoplástica es el PVC.
11. Junta con deformación permanente por compresión baja que comprende una composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.
- 20 12. Procedimiento para preparar un polímero cauchotoso según la reivindicación 1, que comprende las etapas que consisten en:
- 25 (I) polimerizar los monómeros seleccionados de entre (a) a (f) como se han definido en la reivindicación 1 en condiciones de polimerización por emulsión para producir un polímero de siembra elastomérico que contiene látex, estando el metacrilato de alilo necesariamente presente,
- (II) añadir los monómeros adicionales seleccionados de entre (a) a (f) al polímero de siembra elastomérico que contiene látex en condiciones de polimerización por emulsión,
- (III) recuperar el polímero cauchotoso de la emulsión que contiene el polímero cauchotoso.
- 30 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la etapa (I) comprende polimerizar los monómeros (a), (b), (c), (e) y (f), como se han definido en la reivindicación 1, estando el metacrilato de alilo necesariamente presente, y la etapa (II) comprende añadir el monómero adicional (c), el monómero (d) y el monómero adicional (f).