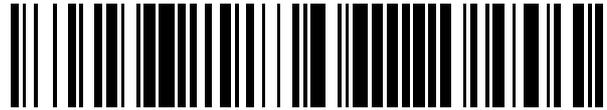


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 967**

51 Int. Cl.:

C08L 33/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2012 E 12731868 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2580285**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un polímero de acrilato relleno con poliamida estabilizado con calor**

30 Prioridad:

21.06.2011 US 201161499580 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.12.2013

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

ORIANI, STEVEN R.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 435 967 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

Procedimiento para la preparación de un polímero de acrilato relleno con poliamida estabilizado con calor

Campo de la invención

5 La presente invención está dirigida a composiciones elastoméricas de poliacrilato amorfo curables con peróxido, a procedimientos para producir estas composiciones, y a composiciones curadas y artículos producidos a partir de estas composiciones.

10 El documento WO, A, 2012/177879 (PCT/US 2012/043561) es una solicitud copendiente y describe una composición copolimérica de acrilato relleno con poliamida que comprende b) 0,3-1,0 por ciento en moles de unidades copolimerizadas de un monómero de sitio de curado, un procedimiento para preparar un copolímero de acrilato relleno con poliamida, un copolímero de acrilato curable, un procedimiento para preparar una composición elastomérica curada y una composición elastomérica curada.

Antecedentes de la invención

15 Los elastómeros de poliacrilato son cauchos sintéticos bien conocidos formados por la copolimerización de acrilatos de alquilo. Los elastómeros de poliacrilato pueden ser poliacrilatos que contienen sólo unidades de acrilato de alquilo copolimerizadas, por ejemplo unidades copolimerizadas de acrilato de metilo y acrilato de butilo. De forma alternativa, pueden ser copolímeros de acrilato de alquilo que contienen monómeros copolimerizados adicionales, tales como etileno, y monómeros del sitio de curado tales como clorovinil éter, monómeros que contienen grupos carboxilo, y/o monómeros que contienen epóxido. Los polímeros en bruto, también conocidos como gomas o cauchos de goma, se pueden curar con una amplia variedad de curadores, dependiendo de los monómeros del sitio de curado. Algunos elastómeros de acrilato se pueden curar con jabones metálicos tales como estearato de sodio o potasio, en combinación con azufre, un donante de azufre, una amina terciaria o una sal de amina cuaternaria. Los epóxidos, isocianatos y polioles también se pueden curar en ciertos casos. Las poliaminas, específicamente diaminas, son curadores efectivos para los poliacrilatos que comprenden sitios de curado reactivos con amina. De estos curadores, las diaminas o los generadores de diamina a menudo son los preferidos porque los polímeros curados producidos exhiben resistencia mejorada al envejecimiento por calor. Los poliacrilatos curables de diamina contienen generalmente al menos 0,3% en moles de un monómero del sitio de curado reactivo con amina, tal como un anhídrido, anhídrido de ácido, anhídrido mitad éster, o epóxido. Algunos tipos de elastómeros de poliacrilato, sin embargo, son curables con peróxido, aún cuando no esté presente un monómero del sitio de curado. Los elastómeros de poliacrilato que han sido curados usando un sistema de curado con diamina exhiben generalmente resistencia al envejecimiento por calor que es superior a la de los elastómeros de poliacrilato que han sido curados con otros sistemas de curado disponibles. Sin embargo, los compuestos curados con diamina requieren una etapa de pos curado, por ejemplo pos curado durante cuatro horas a 175°C para desarrollar propiedades óptimas. Los compuestos curados con peróxido se pueden usar ventajosamente sin pos curado o como máximo requieren un corto pos curado de 30 minutos a 175°C.

35 Los elastómeros de poliacrilato que comprenden sólo unidades polimerizadas de monómeros de acrilato exhiben generalmente una pobre respuesta de curado al peróxido. Esto se debe a que las unidades polimerizadas contiguas de los monómeros de acrilato pueden conducir a una fragmentación de cadena significativa en presencia de radicales libres, de modo que el incremento neto en la densidad de entrecruzamiento es bajo. Para permitir el curado con peróxido, el elastómero de acrilato debe comprender o bien un grupo pendiente insaturado que funciona como un monómero del sitio de curado, o el elastómero de acrilato debe comprender al menos 50% en moles de unidades copolimerizadas de etileno. Las unidades de etileno copolimerizadas actúan como espaciadores entre las unidades de monómero de acrilato polimerizadas para limitar la fragmentación β .

45 Ejemplos de elastómeros de acrilato disponibles en el comercio incluyen elastómeros de etileno acrílico Vamac® fabricados por E. I. du Pont de Nemours and Company y elastómeros HyTemp®, fabricados por Zeon Chemicals L.P.

En vista de su excelente resistencia, los elastómeros de poliacrilato se usan ampliamente en la fabricación de partes automotrices, tales como fuelles, encamisado del cable de ignición y mangueras.

50 La resistencia al envejecimiento por calor es una propiedad particularmente deseable en las partes de caucho que se usan en las aplicaciones automotrices debajo del capó, por ej., mangueras, juntas y cierres. Dado que estas partes pueden estar expuestas a temperaturas que exceden de 180°C durante períodos de varias horas sobre una base regular, se puede producir la degradación de las propiedades físicas a través de la fragilización oxidativa. En los cauchos de poliacrilato, a menudo resulta una reducción en la elasticidad y un incremento en la dureza y el módulo del artículo de caucho de poliacrilato. Estos efectos se describen por ejemplo en Zeon Chemicals L.P., HyTemp® Technical Manual, Rev. 2009-1, pág. 59 (2009). Los procedimientos para potenciar la resistencia al envejecimiento por calor de los cauchos de poliacrilato han involucrado intentos de aumentar la estabilidad oxidativa del polímero por la manipulación de los tipos de monómeros que comprenden las unidades copolimerizadas en el esqueleto del polímero incluyendo la relación del monómero. En teoría, estas alteraciones pueden proporcionar arquitecturas poliméricas modificadas que exhiben estabilidad aumentada. También se han buscado antioxidantes

más efectivos. Sin embargo, todavía hay una necesidad de mejorar la resistencia a la alta temperatura de los elastómeros de poliacrilato.

Aunque se sabe que la presencia de rellenos puede tener un efecto adverso sobre la estabilidad a la alta temperatura de los elastómeros, la presencia de rellenos en las formulaciones elastoméricas (también denominados en la técnica compuestos elastoméricos) es generalmente necesaria para el refuerzo y desarrollo de ciertas propiedades físicas tales como resistencia a la tracción y módulo en las composiciones curadas (es decir entrecruzadas) y los artículos que comprenden las composiciones curadas. El negro de carbono es el relleno usado más ampliamente debido a sus excelentes propiedades de refuerzo y al bajo costo. Otros ejemplos de rellenos que se usan comúnmente en los elastómeros de acrilato incluyen alúmina hidratada, carbonato de calcio, sulfato de bario, dióxido de titanio, silicato de magnesio, caolín, arcilla, y sílice. Todos estos rellenos afectan adversamente el envejecimiento por calor de las composiciones elastoméricas de acrilato curadas y los artículos que las comprenden.

Se ha postulado que los rellenos aceleran el envejecimiento por calor de los elastómeros de poliacrilato facilitando el transporte de oxígeno a la interfaz polímero-relleno. Esto conduce a una velocidad incrementada de formación de radicales libres en estas ubicaciones a través de reacciones oxidativas. Los radicales libres que se generan de esta manera promueven las reacciones de entrecruzamiento, dando por resultado por lo tanto una fragilización eventual del elastómero. Los grados reforzantes del negro de carbono tales como N330 y N550 son particularmente efectivos en facilitar el transporte de oxígeno porque contienen poros que pueden transportar aire. Sin embargo, aún los rellenos no porosos crean regiones interfaciales entre las partículas de relleno sólidas y el elastómero. Pocas cadenas poliméricas residen en estas regiones interfaciales y por consiguiente la difusión del aire se mejora. De este modo, la exposición del elastómero al aire se incrementa generalmente en todos los elastómeros rellenos en comparación con las composiciones elastoméricas sin rellenar.

A medida que el poder reforzante del relleno aumenta, por ej., la capacidad del relleno de aumentar la dureza Shore A, la tendencia de ese relleno a disminuir la resistencia del elastómero de acrilato a los efectos perjudiciales del envejecimiento por aire caliente también aumenta. Estos efectos son descritos para una gama de tipos de negro de carbono por Unimatec Chemicals Alemania en una publicación titulada Noxtite ACM (basic), Enero 2007, págs. 56-57. Sería deseable tener disponible un relleno alternativo que permita la obtención de buenas propiedades elásticas tales como resistencia a la deformación permanente por compresión y elongación de alta tenacidad a la rotura en el elastómero curado, relleno y además proporcione las ventajas del refuerzo de relleno (es decir, alta resistencia a la tracción, módulo y dureza Shore A), pero no promueva la degradación oxidativa a altas temperaturas (es decir 160 °C o más).

Actualmente se ha hallado que es posible producir composiciones elastoméricas de acrilato curadas de alta dureza, resistencia y elasticidad, que exhiben excelente resistencia al envejecimiento por calor mediante el uso de poliamida como relleno.

En la técnica anterior se ha descrito un número de composiciones de mezcla de caucho de acrilato-poliamida. Por ejemplo, se conoce el agregado de elastómeros de acrilato sin curar (es decir gomas) a poliamidas para formar composiciones termoplásticas reforzadas. La Patente Estadounidense 4.174.358 describe el uso de varios elastómeros de acrilato sin curar o termoplásticos basados en etileno que comprenden hasta 95 por ciento en moles de etileno, tales como tetrapolímeros de etileno/acrilato de metilo/ maleato monoetilo/ etilendimetacrilato, o ionómeros de terpolímeros de etileno/ acrilato de metilo /maleato monoetilo como aditivos de refuerzo para las poliamidas. El componente de poliamida en estas composiciones comprende la matriz continua y el elastómero sin curar es un aditivo menor. La Patente Estadounidense 5.070.145 describe mezclas termoplásticas de poliamidas con copolímeros de etileno que comprenden unidades de anhídridos de ácido dicarboxílico y opcionalmente (met)acrilatos de alquilo. La Patente Estadounidense 7.544.757 describe que las mezclas de polímeros de etileno - acrilato de alquilo se pueden mezclar a niveles hasta 30% en peso en poliamida para producir composiciones de poliamida reforzadas.

Las mezclas de elastómeros acrílicos de etileno sin curar, poliamidas y metales en polvo se describen en la Patente Japonesa 2001-1191387.

La Patente Estadounidense 3.965.055 describe vulcanizados preparados a partir de una mezcla de caucho y 2% en peso a 10% en peso de un termoplástico que forma una fibra cristalina, en donde el termoplástico se dispersa en el componente de caucho en partículas no más grandes que 0,5 micrones en sección transversal con una relación de longitud a diámetro mayor que 2. La elevada relación de aspecto de las partículas termoplásticas permite el curado sin presión sin formación de huecos.

La Solicitud de Patente Japonesa H10-251452 describe una dispersión de partículas de poliamida en una matriz de caucho de nitrilo hidrogenado (HNB) en donde un polímero compatibilizante que puede ser un co-polímero de etileno o un elastómero de acrilato también está presente. El polímero compatibilizante es iónicamente entrecruzado por óxido metálico durante el mezclado con el HNBR y la poliamida, lo que evita que el elastómero de acrilato forme la fase continua. El componente de HNBR es curado a continuación con peróxido o azufre.

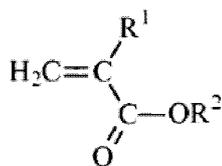
- 5 La Patente Estadounidense 6.133.375 describe mezclas de cauchos funcionalizados con termoplásticos en las cuales el termoplástico se dispersa en la fase de caucho. A continuación de la adición de un curador para el caucho, la composición se entrecruza para producir un artículo vulcanizado. Ejemplos de cauchos funcionalizados que se describen incluyen cauchos acrílicos tales como nitrilo-butadieno, y nitrilo-butadieno hidrogenado, epiclorohidrina, y cauchos sobre los cuales se han injertado grupos reactivos tales como nitrilo carboxilado- caucho butadieno. Los termoplásticos que se describen incluyen copolímero de bloque de poliéter-éster, poliuretanos, poliamidas, éteres de poliamida o copolímeros de bloque de éster, y mezclas de poliamidas y poliolefinas. En este último caso, los copolímeros de etileno - acrilato de alquilo que comprenden anhídrido maleico injertado o copolimerizado, metacrilato glicídilo, o ácido (met)acrílico se pueden usar para compatibilizar la mezcla de poliamida-poliolefina.
- 10 La Patente Estadounidense 4.694.042 describe un material de moldeo termoplástico elastomérico que contiene una fase coherente de poliamida y polímeros envolventes centrales de poliacrilato elastomérico entrecruzado.
- La Patente Estadounidense 4.275.180 describe mezclas del polímero termoplástico con caucho acrilato, las mezclas se entrecruzan o se pueden entrecruzar por radiación o peróxido. Los rellenos se pueden usar en cantidades de hasta 40% en peso de la composición.
- 15 La Solicitud de Patente Estadounidense 2006/0004147 describe mezclas de elastómeros, por ejemplo un elastómero de acrilato, con polímeros termoplásticos tales como poliamidas, en las cuales ambos polímeros se acoplan y se entrecruzan mediante radicales libres, por ej., por radiación mediante haz de electrones. Las composiciones pueden comprender una fase continua de termoplástico con partículas elastoméricas entrecruzadas dispersas, o una fase elastomérica entrecruzada continua con partículas entrecruzadas dispersas de lo que fue inicialmente el termoplástico.
- 20 La Patente Estadounidense 8.142.316 describe mezclas curadas de elastómeros y termoplásticos para su uso en cintas de transmisión. El elastómero puede ser un elastómero de etileno acrílico, y el termoplástico puede ser una poliamida. No se observa que el elastómero de etileno acrílico sea curable con amina, y sólo se citan curadores libres de radicales. Los curadores libres de radicales se describen como agentes curadores.
- 25 Además se conoce que forman composiciones termoplásticas dinámicamente curadas que tienen una fase continua de matriz de poliamida y una fase de caucho de acrilato curada que está presente en la forma de partículas discretas. Las composiciones elastoméricas termoplásticas que comprenden mezclas de poliamida y caucho de etileno acrílico iónicamente entrecruzado iónicamente se describen en la Patente Estadounidense 4.310.638. Las Patentes Estadounidenses 5.591.798 y 5.777.033 describen composiciones elastoméricas termoplásticas que comprenden una mezcla de resinas de poliamida y caucho de acrilato covalentemente entrecruzado.
- 30 La Patente Estadounidense 7.608.216 y la Publicación de Solicitud de Patente Estadounidense 2006/0100368 describen composiciones preparadas mediante el mezclado de un elastómero termoendurecible sin curar, por ejemplo un elastómero de acrilato, con un polímero termoplástico u otro elastómero (goma) sin curar. Las técnicas tales como curado fraccional, vulcanización dinámica parcial, o el uso de rellenos de refuerzo de alto rendimiento se describen para incrementar la resistencia en verde del compuesto sin curar o parcialmente curado. La mezcla de composiciones puede ser entrecruzada posteriormente con un agente curador para el componente elastomérico.
- 35 Se dice que las composiciones de mezcla de caucho de poliacrilato - poliamida descritas en Zeon Chemicals L.P., HyTemp® Technical Manual, Rev. 2009-1, pág. 46 (2009) mejoran la resistencia al impacto de los plásticos. Además se pueden usar para producir elastómeros termoplásticos.
- 40 Actualmente se ha hallado que cuando una dispersión de partículas de poliamida discretas reemplaza todo o parte del agente de refuerzo particulado convencional en una matriz elastomérica de poliacrilato continua, las composiciones resultantes, cuando se curan con peróxido, exhiben resistencia mejorada a la fraccionización durante el envejecimiento por calor. Además, estas composiciones mantienen excelente resistencia a la tracción, módulo, dureza y propiedades elásticas tales como deformación permanente por compresión y elongación a la
- 45 rotura que caracteriza a las composiciones que contienen rellenos de refuerzo convencionales.

Compendio de la invención

La presente invención está dirigida a una composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida, que comprende

A. una composición de mezcla de polímeros que comprende

- 50 1. 40-90% en peso de uno o más polímeros de acrilato amorfo que comprende al menos 50% en peso, sobre la base del peso total del polímero, de unidades polimerizadas de al menos un monómero que tiene la estructura



donde R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀, y R² es alquilo C₁-C₁₂, alcoxilalquilo C₁-C₂₀, cianoalquilo C₁-C₁₂, o fluoroalquilo C₁-C₁₂; y

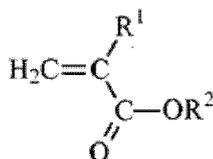
- 5 2. 10-60% en peso de una o más poliamidas que tienen temperaturas pico de fusión de al menos 160 °C; en donde i) la composición de mezcla polimérica tiene una resistencia en verde inferior a 2 MPa como se determina según ASTM D6746-10, ii) la única o más poliamidas están presentes como una fase discontinua en la composición de mezcla polimérica, y iii) los porcentajes en peso del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas se basan en el peso combinado del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas en la composición de mezcla polimérica; y

10 B. un curador de peróxido.

La invención además está dirigida a un procedimiento para preparar una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida que comprende las etapas de

A. proporcionar una composición de mezcla de polímeros que comprende

- 15 1. 40-90% en peso de uno o más polímeros de acrilato amorfo que comprende al menos 50% en peso, sobre la base del peso total del polímero, de unidades polimerizadas de un monómero que tiene la estructura



donde R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀, y R² es alquilo C₁-C₁₂, alcoxilalquilo C₁-C₂₀, cianoalquilo C₁-C₁₂, o fluoroalquilo C₁-C₁₂; y

2. 10-60% en peso de una o más poliamidas que tienen temperaturas pico de fusión de al menos 160 °C;

- 20 en donde los porcentajes en peso del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas se basan en el peso combinado del único o más polímeros de acrilato amorfo y la única o más poliamidas en la composición de mezcla polimérica;

25 B. mezclar la composición de mezcla polimérica a una temperatura por encima de las temperaturas pico de fusión de la única o más poliamidas para dispersar la única o más poliamidas dentro del único o más polímeros de acrilato amorfo, formando de este modo una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida; y

C. enfriar la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida hasta una temperatura por debajo de las temperaturas pico de cristalización de la única o más poliamidas,

- 30 en donde i) la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida comprende una fase polimérica de acrilato amorfo continua y una fase de poliamida discontinua y ii) tiene una resistencia en verde inferior a 2 MPa según se determina conforme ASTM D6746-10.

La invención además está dirigida a un procedimiento para preparar una composición curable elastomérica de acrilato que comprende las etapas de proporcionar una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida preparada mediante el procedimiento antes descrito y agregar un curador de peróxido que comprende un peróxido y opcionalmente un coagente para la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida a una temperatura por debajo de las temperaturas pico de cristalización de la única o más poliamidas para formar una composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida.

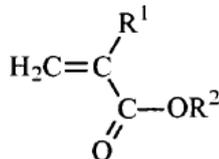
35

La invención además está dirigida a un procedimiento para preparar una composición elastomérica de acrilato que comprende las etapas de

- 40 A. proporcionar una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida que ha sido preparada mediante un procedimiento que comprende las etapas

1. proporcionar una composición de mezcla de polímeros que comprende

a. 40-90% en peso de uno o más polímeros de acrilato amorfo que comprende a) al menos 50% en peso, sobre la base del peso total del polímero, de unidades polimerizadas de al menos un monómero que tiene la estructura



5 donde R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀, y R² es alquilo C₁-C₁₂, alcoxilalquilo C₁-C₂₀, cianoalquilo C₁-C₁₂, o fluoroalquilo C₁-C₁₂; y

b. 10-60% en peso de una o más poliamidas que tienen temperaturas pico de fusión de al menos 160 °C; en donde los porcentajes en peso del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas se basan en el peso combinado del único o más polímeros de acrilato amorfo y la única o más poliamidas en la mezcla polimérica;

10 2. mezclar la composición de mezcla polimérica a una temperatura por encima de las temperaturas pico de fusión de la única o más poliamidas para dispersar la única o más poliamidas dentro del único o más polímeros de acrilato, formando de este modo una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida; y

3. enfriar la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida hasta una temperatura por debajo de las temperaturas pico de cristalización de la única o más poliamidas formando de este modo una composición polimérica de acrilato que i) comprende una fase polimérica de acrilato amorfo continua y una fase de poliamida discontinua y ii) tiene una resistencia en verde inferior a 2 MPa según se determina conforme ASTM D 6746-10; y

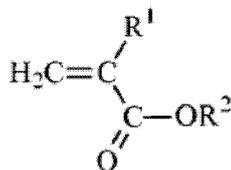
15 B. adicionar un curador que comprende un peróxido y opcionalmente un coagente a la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida enfriada para formar una composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida; y

20 C. exponer la composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida a una temperatura de al menos 100 °C durante un tiempo suficiente para entrecruzar el polímero de acrilato amorfo, formando de este modo un elastómero de acrilato relleno con poliamida curado, en donde el elastómero de acrilato relleno con poliamida curado tiene una dureza Shore A de al menos 40 según se determina conforme ASTM D 2240-06 (lectura de 1 segundo) y comprende una fase polimérica de acrilato amorfo continua y una fase de poliamida discontinua.

25 La invención además está dirigida a una composición curable polimérica de acrilato que consiste esencialmente en

A. una composición de mezcla de polímeros que comprende

1. 40 a 90% en peso de uno o más polímeros de acrilato amorfo que comprende al menos 50% en peso, sobre la base del peso total del polímero de acrilato amorfo, de unidades polimerizadas de al menos un monómero que tiene la estructura



30 donde R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀, y R² es alquilo C₁-C₁₂, alcoxilalquilo C₁-C₂₀, cianoalquilo C₁-C₁₂, o fluoroalquilo C₁-C₁₂; y

2. 5-60% en peso de una o más poliamidas que tienen temperaturas pico de fusión de al menos 160 °C; en donde i) la única o más poliamidas están presentes como una fase discontinua en la composición de mezcla polimérica, y ii) los porcentajes en peso del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas se basan en el peso combinado del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas en la composición de mezcla polimérica;

B. un curador de peróxido; y

40 C. un relleno de refuerzo, el relleno de refuerzo está presente en la composición curable polimérica de acrilato en una cantidad que origina un incremento en la dureza Shore A de la composición polimérica de acrilato curada de no más que aproximadamente 20 puntos en comparación con la dureza Shore A de una composición de control que es

de composición idéntica pero por la ausencia del relleno de refuerzo, en donde i) la composición curable polimérica de acrilato y la composición de control se forman en muestras de ensayo de 1 mm a 2,5 mm de espesor, las muestras de ensayo se curan mediante la exposición a una temperatura de 175 °C durante 10 minutos en un molde cerrado a una presión de al menos 10 MPa, ii) la dureza Shore A de la composición polimérica de acrilato curada y la composición de control curada se determina según ASTM D 2240-06 (lectura de 1 segundo), y iii) la composición polimérica de acrilato curada tiene una dureza Shore A mayor que 40.

La presente invención está especialmente dirigida a las realizaciones de las reivindicaciones.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a composiciones que comprenden mezclas de polímeros de acrilato y poliamidas que, cuando se curan con un sistema curador con peróxido, exhiben resistencia potenciada a la pérdida de propiedad física durante el envejecimiento por calor. La invención además está dirigida a un procedimiento para la preparación de las composiciones de mezcla de polímero de acrilato/poliamida, un procedimiento para la preparación de composiciones curables de mezcla de polímero de acrilato/poliamida y un procedimiento para la preparación de elastómeros a partir de las composiciones curables de mezcla de polímero de acrilato/poliamida.

Se ha hallado que cuando las partículas de poliamida reemplazan ampliamente el negro de carbono y los rellenos inorgánicos de refuerzo convencionales en los polímeros de acrilato amorfo (también conocidos como cauchos de goma polimérica de acrilato) de modo que el polímero de acrilato forma una fase continua y la poliamida forma una fase discontinua, las composiciones resultantes, cuando se curan, exhiben mejoras sorprendentes en las propiedades físicas. Es decir, el procedimiento de curado, al cual además normalmente se hace referencia como entrecruzamiento o vulcanización, convierte la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida a una composición elastomérica del polímero de acrilato que exhibe resistencia al envejecimiento por calor mejorada en comparación con los elastómeros de polímero de acrilato que comprenden negro de carbono y otros rellenos de refuerzo.

El término "refuerzo" se refiere a un incremento en la dureza y la resistencia a la tracción de la composición curada (es decir, entrecruzada), con relación al caucho de goma polimérica de acrilato entrecruzado de forma similar pero sin rellenar. En particular, una composición elastomérica de polímero de acrilato entrecruzado que tiene una dureza Shore A (ASTM D2240-06, lectura de 1 segundo) menor a 40 es demasiado blanda para una enorme mayoría de aplicaciones elastoméricas de copolímero de acrilato, y por lo tanto se puede considerar insuficientemente reforzada. Una composición polimérica de acrilato entrecruzado que tiene una resistencia a la tracción inferior a 4 MPa (ASTM D412-06, matriz C) es demasiado débil para una gran mayoría de aplicaciones del polímero de acrilato, y por lo tanto se puede considerar que está insuficientemente reforzada.

Una realización de la invención es una composición curable polimérica de acrilato que comprende una composición de mezcla de polímeros y un curador de peróxido. La composición de mezcla polimérica se caracteriza por tener una resistencia en verde inferior a 2 MPa como se determina según ASTM D6746-10.

La composición de mezcla polimérica comprende dos polímeros, un polímero de acrilato y una poliamida. En la presente memoria se hace referencia a la mezcla polimérica como un polímero de acrilato relleno con poliamida. El componente del polímero de acrilato de las composiciones curables poliméricas de acrilato relleno con poliamida de la invención comprende uno o más polímeros de acrilato amorfo.

El componente del polímero de acrilato de las composiciones curables poliméricas de acrilato relleno con poliamida que se forma mediante el procedimiento de la invención comprende uno o más polímeros de acrilato amorfo.

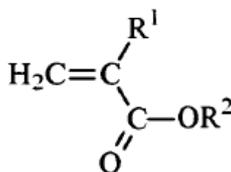
El término amorfo como se emplea en esta memoria con referencia a un polímero de acrilato significa un polímero que exhibe poca o ninguna estructura cristalina a temperatura ambiente en el estado exento de tensiones. Por amorfo se entiende que el polímero de acrilato tiene un calor de fusión inferior a 4J/g como se determina según ASTM D3418-08.

Como se emplea en la presente, el término "copolímero", se refiere a polímeros que comprenden unidades copolimerizadas que surgen de la copolimerización de dos o más comonómeros. En esta relación, un copolímero puede describirse en la presente memoria con referencia a sus comonómeros constituyentes o a las cantidades de sus comonómeros constituyentes, por ejemplo "un copolímero que comprende etileno, acrilato de metilo y 3% en peso del éster monoetilo de ácido maleico", o una descripción similar. Este tipo de descripción puede considerarse informal en que no se refiere a los comonómeros como unidades copolimerizadas; en que no incluye una nomenclatura convencional para el copolímero, por ejemplo la nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), en que no usa la terminología de producto en proceso; o por otra razón. Como se emplea en la presente memoria, sin embargo, una descripción de un copolímero con referencia a sus comonómeros constituyentes o a las cantidades de sus comonómeros constituyentes significa que el copolímero contiene unidades copolimerizadas (en las cantidades especificadas cuando se observa) de los comonómeros establecidos. Sigue como corolario que un copolímero no es el producto de una mezcla de reacción que contiene comonómeros dados en cantidades específicas, a menos que se especifique expresamente en circunstancias limitadas para ser tales.

Los polímeros de acrilato amorfo útiles en la práctica de la invención descrita en la presente memoria comprenden unidades polimerizadas de ésteres de alquilo y/o ésteres de alcoxilalquilo de ácido propenoico. Ejemplos de estos ésteres incluyen acrilatos de alquilo, y acrilatos de alcoxilalquilo como también especies en donde el ácido propenoico es sustituido con un grupo alquilo C₁-C₁₀. Ejemplos de estas especies incluyen metacrilatos de alquilo, etacrilatos de alquilo, propacrilatos de alquilo, y hexacrilatos de alquilo, metacrilatos de alcoxilalquilo, etacrilatos de alcoxilalquilo, propacrilatos de alcoxilalquilo y hexacrilatos de alcoxilalquilo. Además, los grupos de éster alquilo de los ésteres de ácido propenoico pueden ser sustituidos con grupos ciano o uno o más átomos de flúor. Es decir, el grupo éster será un grupo cianoalquilo C₁-C₁₂ o un grupo fluoroalquilo C₁-C₁₂. Los polímeros de acrilato también pueden comprender unidades copolimerizadas de más de una especie de los ésteres de alquilo y/o ésteres de alcoxilalquilo, por ejemplo dos acrilatos de alquilo.

Los ésteres de alquilo y alcoxilalquilo de ácido propenoico y ácidos propenoicos sustituidos son preferentemente ésteres de alquilo C₁-C₁₂ de ácido acrílico o metacrílico o ésteres de alcoxilalquilo C₁-C₂₀ de ácido acrílico o metacrílico. Ejemplos de estos ésteres incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, 2-metoxietilacrilato, 2-etoxietilacrilato, 2-(n-propoxi) etilacrilato, 2-(n-butoxi) etilacrilato, 3-metoxipropilacrilato y 3-etoxipropilacrilato. Ejemplos de ésteres que contienen grupos de cianoalquilo y fluoroalquilo C₁-C₁₂ incluyen cianometilacrilato, 1-cianoetilacrilato, 2-cianopropilacrilato, 3-cianopropilacrilato, 4-cianobutilacrilato, 1, 1-dihidroperfluoroetil metacrilato, 1, 1-dihidroperfluoroetil acrilato, 1, 1-dihidroperfluoropropil metacrilato, 1, 1-dihidroperfluoropropil acrilato, y 1, 1, 5-trihidroperfluorohexil (met) acrilato, y 1, 1, 5-trihidroperfluorohexil metacrilato. Preferiblemente, el grupo éster comprenderá grupos alquilo C₁-C₈. Más preferiblemente, el grupo éster comprenderá grupos alquilo C₁-C₄. Los ésteres de acrilato de alquilo particularmente útiles son acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo. Un éster metacrilato de alquilo particularmente útil es metacrilato de metilo. Cantidades menores de acetatos insaturados tales como acetato de etenilo o acetato de 3-butenilo pueden ser incorporadas en el polímero sin desviarse del alcance de esta invención. Por cantidades menores se entiende menos que 1% en peso, sobre la base del peso del polímero de acrilato.

Los ésteres que comprenden unidades comonoméricas en los polímeros de acrilato pueden ser generalmente representados por la fórmula



donde R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀, y R² es alquilo C₁-C₁₂, alcoxilalquilo C₁-C₂₀, cianoalquilo C₁-C₁₂, o fluoroalquilo C₁-C₁₂.

En ciertas realizaciones, los polímeros de acrilato pueden ser polímeros derivados de la copolimerización de más de un comonomero de acrilato. Ejemplos de estos polímeros de acrilato incluyen copolímeros de acrilato de metilo y acrilato de butilo y copolímeros de acrilato de metilo, acrilato de butilo y el éster monoetilo del ácido 1,4-butenodioico.

La concentración de comonomeros del éster del ácido propenoico que están presentes en el polímero de acrilato será al menos 50 por ciento en peso, sobre la base del peso del polímero. Preferiblemente, la concentración será al menos 55 por ciento en peso, y más preferiblemente al menos 60 por ciento en peso. Si la concentración del éster del ácido propenoico está por debajo del 50% en peso, la probabilidad que parte de la cristalinidad esté presente es alta, por ejemplo en los polímeros de acrilato que son copolímeros del éster de acrilato de etileno. Además, un alto contenido de monómero no polar tal como etileno disminuye la compatibilidad del polímero de acrilato con nylon, y por lo tanto el refuerzo será disminuido.

Los polímeros pueden comprender además un monómero del sitio de curado copolimerizado en cualquier cantidad. Por ejemplo, el polímero de acrilato puede comprender monómeros del sitio de curado dieno tales como 1,4-butadieno, 1,6-hexadieno, y etilideno norborneno. Si los monómeros del sitio de curado dieno no están presentes, los polímeros de acrilato deben comprender al menos 50% en moles de etileno para conferir curabilidad con peróxido.

En ciertas realizaciones, en donde los polímeros de acrilato se usan para formar composiciones curables que comprendan un curador de peróxido, el polímero de acrilato preferiblemente estará sustancialmente libre de unidades comonoméricas del sitio de curado reactivo con amina seleccionadas del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, epóxidos insaturados y mezclas de dos o más de los mismos. Por sustancialmente libre se entiende que estos polímeros comprenderán menos que 0,3% en moles de las unidades comonoméricas del sitio de curado reactivo con amina. En ciertas realizaciones, estos comonomeros estarán presentes dentro del intervalo desde 0,03 hasta 0,3% en moles en el polímero de acrilato

5 usado para formar composiciones curables con peróxido. Cuando dos o más polímeros de acrilato amorfo están presentes en la composición curable, el intervalo de 0,03 hasta 0,3% en moles de sitios de curado reactivos con amina se aplica al promedio en peso del por ciento en moles del sitio de curado en los polímeros de acrilato individuales. Aunque los ácidos carboxílicos, anhídridos o sitios de curado con epóxido pueden inhibir el curado por epóxido y/o conducir a una disminución de la resistencia a la deformación permanente por compresión, estos restos además mejoran la adhesión entre las partículas de poliamida y la fase continua del elastómero de acrilato. La adhesión mejorada entre las fases de poliamida y poliácrlato conduce a propiedades mejoradas a la tracción y a la deformación permanente por compresión en los compuestos curados. Por consecuencia, los polímeros de acrilato que comprenden estos comonómeros pueden ser preferidos en cantidades limitadas con el fin de formar las composiciones curables con peróxido descritas en la presente memoria. Los efectos adversos de altos niveles de ácidos carboxílicos, anhídridos, o epóxidos (es decir, mayor que 0,3% en moles) pueden ser reducidos o eliminados si estos grupos se consumen antes de la etapa de curado con peróxido, por ej., por la reacción con aminas o epóxidos. Además, los sitios de curado clorados no son generalmente deseables porque el enlace carbono-cloro es inestable a la temperatura de procesamiento de fusión de la poliamida (mayor que 160 °C), y los productos de descomposición pueden ser tóxicos o dañinos para la poliamida o el polímero de acrilato. Es preferible que estos sitios de curado estén también ausentes o que los polímeros de acrilato comprendan menos que el 0,3% en moles de estos monómeros del sitio de curado. Aunque los efectos dañinos de estos sitios de curado puedan ser moderados por varios procedimientos, es necesario la complejidad adicional y el esfuerzo técnico.

20 En algunas realizaciones, los polímeros de acrilato útiles en la práctica de la invención también comprenderán unidades copolimerizadas de comonómeros adicionales, por ejemplo etileno y otras olefinas tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno. La olefina estará presente a una concentración menor que 50% en peso, más preferiblemente menos que 45% en peso, y más preferentemente 40% en peso o menos, sobre la base del peso del polímero de acrilato.

25 Los monómeros del sitio de curado que permiten el curado por jabón metálico/ donantes de azufre o sistemas de curado por jabón metálico/amina pueden estar presentes en el elastómero de poliácrlato, pero están preferiblemente ausentes porque interfieren con el curado con peróxido.

Los cauchos de dipolímero de acrilato de alquilo son polímeros de acrilato particularmente adecuados para su uso en el procedimiento descrito en la presente memoria. Un ejemplo de este tipo de caucho es el elastómero acrílico Vamac® DP, disponible de DuPont Performance Elastomers L.L.C.

30 Los polímeros de acrilato útiles en la práctica de la invención son curables, es decir entrecruzables, debido a la presencia en la cadena polimérica de unidades monoméricas polimerizadas que pueden tomar parte en las reacciones de radicales libres. Los curadores de peróxido funcionan formando especies poliméricas de radicales libres en condiciones de temperatura elevada, por ej., a temperaturas por encima de 100 °C. Estas especies reaccionan para formar entrecruzamientos intercadena o bien directamente entre las moléculas poliméricas o indirectamente por la reacción con coagentes multifuncionales, tales como N,N'-(m-fenileno)dimalleimida.

35 Los polímeros de acrilato que se usan para preparar las composiciones curables poliméricas de acrilato reforzadas con poliamidas según un procedimiento de la invención son gomas curables, es decir son gomas sustancialmente sin curar, y retienen reactividad hacia el entrecruzamiento por sistemas curadores con peróxido después de mezclar con la poliamida. Por sustancialmente sin curar se entiende que el caucho sin mezclar tiene una viscosidad suficientemente baja para formatearse en un artículo terminado por moldeo o extrusión. Preferiblemente, la viscosidad Mooney (ASTM D1646, ML 1 +4 a 100 °C) del caucho de poliácrlato sin curar es inferior a 120, más preferiblemente inferior a 80 y más preferiblemente inferior a 40. Por retención de reactividad hacia el entrecruzamiento se entiende que la composición curable destinada a la producción de un artículo moldeado o extrudido (es decir la composición que incluye polímero de acrilato, poliamida y curador) exhibe un incremento en par cuando se ensaya en un reómetro de matriz móvil (MDR 2000 o equivalente de Alpha Technologies, que opera a un arco de 0,5 grados a 190 °C durante 15 minutos) de al menos 2,5 dN-m, más preferiblemente al menos 4 dN-m, y más preferiblemente más de 5,5 dN-m.

50 Los polímeros de acrilato son polímeros amorfos, más que termoplásticos cristalinos. Es decir, el grado de cristalinidad del polímero de acrilato será generalmente inferior que 4 J/g según se mide por ASTM D3418, preferiblemente inferior que 2 J/g, y más preferiblemente 0 J/g.

Los polímeros de acrilato de este tipo pueden ser preparados por ejemplo según los procedimientos descritos en las Patentes Estadounidenses 3.904.588; 4.520.183; 6.156.849 y 7.402.631.

55 La composición de mezcla de polímeros que comprende un componente de las composiciones poliméricas de acrilato curables descritas en la presente memoria comprende una o más poliamidas que tienen una temperatura pico de fusión de al menos aproximadamente 160 °C según se determina conforme ASTM D3418-08. Preferiblemente la poliamida es sólida a la temperatura de curado del elastómero de acrilato, lo que significa que la temperatura de curado es inferior a la temperatura pico de fusión. Mientras no se desea quedar ligados a la teoría, cuando la poliamida no solidifica a la temperatura de curado, el curador se difunde fácilmente en la poliamida, haciendo difícil el curado de la mezcla. Las resinas de poliamida son bien conocidas en la técnica y abarcan aquellas

resinas semicristalinas que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 5.000 e incluyen aquellas composiciones a las que normalmente se hace referencia como nylons. De este modo, el componente de poliamida útil en la práctica de la invención incluye poliamidas y resinas de poliamida tales como poliamidas de nylon 6, nylon 7, nylon 6/6, nylon 6/10, nylon 6/12, nylon 11, nylon 12, que comprenden monómeros aromáticos, y poli(amida óxido de 6-b-etileno). Las resinas pueden tener cualquier forma física, tales como pellets y partículas de cualquier forma o tamaño, incluyendo nanopartículas.

La viscosidad de las resinas de poliamida puede variar ampliamente mientras cumple los objetivos de la presente invención. Para garantizar que la poliamida se disperse dentro de una fase continua del elastómero de acrilato, es deseable que la poliamida tenga una viscosidad inherente mayor que 0,9 dUg, más preferiblemente mayor que 1,1 dl/g, y más preferiblemente mayor que 1,3 dl/g, como se mide según ASTM D2857-95, usando ácido sulfúrico 96% en peso como disolvente a una temperatura de ensayo de 25 °C.

En general, a medida que la concentración de la poliamida en la mezcla polimérica de acrilato aumenta, el uso de una poliamida de viscosidad inherente superior se torna más deseable. En ciertas realizaciones, puede ser deseable una poliamida con un alto contenido de grupos extremos de amina, aproximadamente 60 meq/kg o más, y permite el uso de una poliamida de baja viscosidad de viscosidad inherente de 0,89 dl/g. Este contenido alto de grupo extremo de amina da por resultado una reacción de injerto entre los sitios de curado reactivos con amina presentes en el caucho de acrilato y los grupos extremos de amina en poliamida los cuales pueden ayudar a dispersar la poliamida en el caucho de acrilato. En algunos casos, sin embargo, el uso de esta poliamida de alto contenido de amina puede dar por resultado la gelificación del caucho de acrilato durante el mezclado por fusión con la poliamida, haciendo más difícil el procesamiento posterior. La gelificación del elastómero de acrilato se torna más problemática a medida que la concentración de poliamida en el copolímero de acrilato aumenta.

La resina de poliamida puede ser producida por polimerización por condensación de cantidades equimolares de un ácido dicarboxílico saturado que contiene desde 4 hasta 12 átomos de carbono con una diamina, en la cual la diamina contiene desde 4 hasta 14 átomos de carbono. Para promover la adhesión entre el caucho de acrilato y el nylon, preferiblemente la poliamida contendrá algunos grupos extremos de amina. Los tipos de poliamida polimerizados a partir de diácidos y diaminas pueden contener algunas moléculas que tienen dos grupos amina. En estos casos, ciertas combinaciones de poliamida y caucho de acrilato pueden entrecruzarse o gelificarse levemente para producir composiciones con capacidad de procesamiento por extrusión comprometida. Los tipos de poliamida preparados mediante las reacciones de polimerización por apertura de anillo tales como nylon 6 o aquellos basados únicamente en ácidos aminocarboxílicos tales como nylon 7 u 11 son los más preferidos porque evitan la posibilidad del entrecruzamiento durante el mezclado con el caucho de acrilato. Estos tipos de poliamidas contienen moléculas como máximo con un grupo amina cada una.

Ejemplos de poliamidas incluyen polihexametileno adipamida (66 nylon), polihexametileno azelaamida (69 nylon), polihexametileno sebacamida (610 nylon) y polihexametileno dodecanoamida (612 nylon), la poliamida producida por la apertura del anillo de lactamas, es decir policaprolactama, lactama poliláurica, ácido poli-11-aminoundecanoico, y bis(paraaminociclohexil)metanododecanoamida. Además es posible usar poliamidas preparadas mediante la copolimerización de dos de los polímeros anteriores o la terpolimerización de los polímeros anteriores o sus componentes, por ej., un copolímero de hexametileno diamina del ácido adípico, isoftálico.

Típicamente, las poliamidas son productos de condensación de uno o más ácidos dicarboxílicos y una o más diaminas, y/o uno o más ácidos aminocarboxílicos, y/o productos de polimerización de apertura del anillo de una o más lactamas cíclicas. Las poliamidas pueden ser totalmente alifáticas o semi aromáticas.

Las poliamidas totalmente alifáticas útiles en la práctica de la presente invención se forman a partir de monómeros alifáticos y alicíclicos tales como diaminas, ácidos dicarboxílicos, lactamas, ácidos aminocarboxílicos, y sus equivalentes reactivos. Un ácido aminocarboxílico adecuado es el ácido 11-aminododecanoico. Las lactamas adecuadas son caprolactama y lauro lactama. En el contexto de esta invención, el término "poliamida totalmente alifática" también se refiere a los copolímeros derivados de dos o más monómeros de este tipo y a mezclas de dos o más poliamidas totalmente alifáticas. Se pueden usar monómeros lineales, ramificados y cíclicos.

Los monómeros de ácido carboxílico comprendidos en las poliamidas totalmente alifáticas incluyen, pero sin estar limitados a, ácidos carboxílicos alifáticos, tales como por ejemplo ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, y ácido pentadecanodioico. Las diaminas se pueden elegir de diaminas que tienen cuatro o más átomos de carbono, incluyendo, pero sin estar limitados a, tetrametileno diamina, hexametileno diamina, octametileno diamina, decametileno diamina, dodecametileno diamina, 2-metilpentametileno diamina, 2-etiltetrametileno diamina, 2-metiloctametilenodiamina; trimetilhexametilenodiamina, meta-xilileno diamina, y/o mezclas de los mismos.

Las poliamidas semiaromáticas también son adecuadas para su uso en la presente invención. Estas poliamidas son homopolímeros, dipolímeros, terpolímeros o polímeros de orden superior formados a partir de monómeros que contienen grupos aromáticos. Uno o más ácidos carboxílicos aromáticos pueden ser ácido tereftálico o una mezcla de ácido tereftálico con uno o más de otros ácidos carboxílicos, tales como ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2-metil tereftálico y ácido naftálico. Además, el único o más ácidos carboxílicos aromáticos pueden mezclarse con uno

o más ácidos dicarboxílicos alifáticos. De forma alternativa, una diamina aromática tal como meta-xilileno diamina se puede usar para proporcionar una poliamida semiaromática, un ejemplo de la cual es un homopolímero que comprende meta-xilileno diamina y ácido adípico.

5 Las poliamidas preferidas son homopolímeros o copolímeros en donde el término copolímero se refiere a poliamidas que tienen dos o más unidades de repetición molecular de amida y/o diamida.

El componente de poliamida puede comprender una o más poliamidas seleccionadas del Grupo I de poliamidas que tienen un punto de fusión mayor que 160 °C pero inferior a 210 °C y que comprende una poliamida alifática o semiaromática, por ejemplo poli(pentametileno decanodiamida), poli (pentametileno dodecanodiamida), poli (ε-caprolactama/ hexametileno hexanodiamida), poli (ε-caprolactama/ hexametileno decanodiamida), poli (1,2-aminododecanamida), poli (12-aminododecanamida/ tetrametileno tereftalamida), y poli (dodecametileno dodecanodiamida); Grupo (II) de poliamidas que tienen un punto de fusión de al menos 210 °C y que comprende una poliamida alifática seleccionada del grupo que consiste en poli (tetrametileno hexanodiamida), poli (ε-caprolactama), poli (hexametileno hexanodiamida), poli (hexametileno dodecanodiamida), y poli (hexametileno tetradecanodiamida); Grupo (III) de poliamidas que tienen un punto de fusión de al menos 210 °C y que comprende 20 hasta 35 por ciento en moles de unidades de repetición semiaromáticas derivadas de monómeros seleccionadas de una o más del grupo que consiste en (i) ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen 8 a 20 átomos de carbono y diaminas alifáticas que tienen 4 a 20 átomos de carbono; y 65 a 80 por ciento en moles de unidades de repetición alifáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico alifático que tiene 6 a 20 átomos de carbono y dicha diamina alifática que tiene 4 a 20 átomos de carbono; y una lactama y/o ácido aminocarboxílico que tiene 4 a 20 átomos de carbono; Grupo (IV) de poliamidas que comprenden 50 a 95 por ciento en moles de unidades de repetición semiaromáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen 8 a 20 átomos de carbono y diaminas alifáticas que tienen 4 a 20 átomos de carbono; y aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50 por ciento en moles de unidades de repetición alifáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico alifático que tiene 6 a 20 átomos de carbono y dicha diamina alifática que tiene 4 a 20 átomos de carbono; y una lactama y/o ácido aminocarboxílico que tiene 4 a 20 átomos de carbono; Grupo (V) de poliamidas que tienen un punto de fusión de al menos 260 °C que comprenden más que 95 por ciento en moles de unidades de repetición semiaromáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen 8 a 20 átomos de carbono y diaminas alifáticas que tienen 4 a 20 átomos de carbono; y menos que 5 por ciento en moles de unidades de repetición alifáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico alifático que tiene 6 a 20 átomos de carbono y dicha diamina alifática que tiene 4 a 20 átomos de carbono; una lactama y/o ácido aminocarboxílico que tiene 4 a 20 átomos de carbono; la poliamida también puede ser una mezcla de dos o más poliamidas.

35 Las poliamidas preferidas incluyen nylon 6 6/6 y el Grupo IV de poliamidas que tienen un punto de fusión inferior a 270 °C. Estas poliamidas tienen un punto de fusión suficientemente alto para no limitar el alcance de las aplicaciones para los materiales inventivos, pero no tan alto que la producción de las mezclas cause una significativa degradación del polímero de acrilato.

40 Las poliamidas adecuadas para su uso en la invención están ampliamente disponibles en el comercio, por ejemplo resinas Zytel®, disponibles de E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EE.UU, resinas Durethan®, disponibles de Lanxess, Alemania, y resinas Ultramid® disponibles de BASF, EE.UU.

Las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida de la invención comprenden 40-90 por ciento en peso del componente de polímero de acrilato descrito en la presente memoria y 10 - 60 por ciento en peso del componente de poliamida descrito en la presente memoria, sobre la base del peso total del polímero de acrilato y los componentes de poliamida. Preferiblemente, las composiciones curables comprenderán 50 a 80 por ciento en peso del componente de polímero de acrilato y 20 - 50 por ciento en peso del componente de poliamida, sobre la base del peso total del polímero de acrilato y los componentes de poliamida. Más preferiblemente, las composiciones curables comprenderán 55 a 70 por ciento en peso del componente de polímero de acrilato y 30 a 45 por ciento en peso del componente de poliamida, sobre la base del peso total del polímero de acrilato y los componentes de poliamida. Estas relaciones proporcionan una composición de mezcla polimérica en donde un artículo curado fabricado a partir de la mezcla exhibe suficiente dureza Shore A que es necesario poco o ningún relleno adicional para aumentar además la dureza de la composición curada. Además, las mezclas poliméricas exhiben resistencias en verde inferiores a 2 MPa, como se determina según ASTM D6746-10 y tienen buenas respuestas de curado cuando se combinan con un curador para formar una composición curable, preferiblemente al menos 2,5 dN-m y más preferiblemente al menos 4 dN-m, como se determina según ASTM D5289-07a usando un MDR 2000 de Alpha Technologies que opera en un arco de 0,5° y en condiciones de ensayo de 190 °C durante 15 minutos, donde ML se refiere al valor par mínimo medido y MH se refiere al valor par máximo obtenido después de la medición de ML. El componente polimérico de acrilato amorfo puede producirse de uno o más que un polímero de acrilato del tipo descrito en la presente memoria como adecuado para su uso en la práctica de la invención. De forma similar, el componente de poliamida puede producirse de uno o más que una poliamida del tipo descrita en la presente memoria como adecuada para su uso en la práctica de la invención.

Las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida se pueden formar mezclando el componente de poliamida en el componente polimérico de acrilato a temperaturas por encima de la temperatura pico de fusión de la poliamida, en condiciones que no producen un curado dinámico del polímero de acrilato, seguido del enfriamiento de la mezcla polimérica producida de este modo para formar una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida. Es decir, un curado con peróxido no estará presente cuando el componente de poliamida y el componente polimérico de acrilato se mezclan. Esto se debe a que la temperatura de mezclado especificada está por encima de la temperatura en la cual se producirá el entrecruzamiento y/o gelificación del polímero de acrilato.

El enfriamiento de la composición formada mezclando el componente polimérico de acrilato y el componente de poliamida es útil para cristalizar los dominios de la poliamida de modo que la poliamida se torne sólida y por lo tanto no pueda fusionarse para formar una fase continua al cabo del mezclado subsiguiente, por ej., cuando se mezcla con curador de peróxido para formar una composición curable. La temperatura por debajo de la cual la mezcla debe enfriarse puede determinarse midiendo la temperatura pico de cristalización según ASTM D3418-08. Las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida pueden exhibir múltiples temperaturas pico de cristalización. En estos casos, la temperatura pico de cristalización más baja se toma como la temperatura por debajo de la cual la mezcla debe enfriarse para solidificar totalmente el componente de poliamida. En general, la mezcla se enfriará hasta 40 °C o menos, lo cual es suficiente para solidificar las poliamidas útiles en la práctica de la presente invención.

Según otro aspecto del procedimiento descrito en la presente memoria, en donde se forma una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida, una mezcla del polímero de acrilato y poliamida se mezcla a una temperatura por encima de la temperatura pico de fusión de la poliamida para dispersar la poliamida dentro del polímero de acrilato, formando de este modo una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida. La etapa de mezclado puede ser conducida en un molino de caucho de dos cilindros caliente pero generalmente se conduce en un equipo de mezclado interno que se usa para procesar los compuestos o formulaciones termoplásticos debido a las altas temperaturas usadas. Este equipo incluye mezcladoras internas Banbury®, mezcladoras Haake Rheocord®, plastógrafos Brabender®, extrusoras simples o de dos tornillos, y amasadoras Buss®. La etapa de mezclado proporciona una composición de mezcla polimérica que, cuando se enfría, comprende una mezcla homogénea de una fase continua de polímero de acrilato amorfo y una fase discreta de poliamida. El tamaño de la partícula de la fase de poliamida puede oscilar ampliamente y aún proporcionar ventajas técnicas en el artículo terminado, pero generalmente se obtienen mejores propiedades cuando la mayoría de las partículas de poliamida dispersas presentes tienen dimensiones inferiores a aproximadamente 2 micrones de diámetro, y son aproximadamente esféricas. La composición polimérica de acrilato relleno con poliamida preparada mediante este procedimiento retiene una viscosidad suficientemente baja para permitir el mezclado en un equipo de procesamiento de caucho convencional. Preferiblemente, la viscosidad Mooney (ML 1+4, 100 °C) de la mezcla es inferior a 120, más preferiblemente inferior a 100 y más preferiblemente inferior a 80.

Además del polímero de acrilato y la poliamida, la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida también puede comprender auxiliares de procesamiento e ingredientes de composición que son químicamente estables a la temperatura de mezclado, es decir por encima de 160 °C. Generalmente, esto no incluirá agentes de entrecruzamiento o curado, aceleradores, o retardadores de prevulcanización. Estos componentes generalmente reaccionan o se descomponen en cierto grado a temperaturas de 160 °C o más. Ejemplos de componentes que pueden estar presentes incluyen otros ingredientes normalmente útiles en los compuestos elastoméricos (es decir formulaciones curables), tales como colorantes, agentes de refuerzo minerales o negro de carbono convencionales, antioxidantes, auxiliares de procesamiento, rellenos y plastificantes. Para una óptima resistencia al envejecimiento por calor, es deseable mantener la concentración de agentes de refuerzo convencionales hasta un nivel tan bajo como sea posible, pero se pueden mejorar otras propiedades mediante la inclusión de estos aditivos. Más comúnmente, los ingredientes tales como agentes de refuerzo convencionales, colorantes, antioxidantes, auxiliares de procesamiento, plastificantes y similares, se agregarán durante un procedimiento de mezclado a baja temperatura, por ejemplo durante la etapa en donde se adiciona un agente de curado.

Los rellenos, incluyendo negro de carbono, se pueden adicionar opcionalmente a la composición polimérica de poliácrlato reforzado con poliamida pero generalmente no son necesarios o deseables. Los rellenos pueden estar presentes en formas bien conocidas en la técnica, incluyendo en la forma de los denominados nano-materiales donde al menos una de las dimensiones de las partículas está en el intervalo de 1 a 1000 nm. Pequeñas cantidades de estos rellenos opcionales se pueden adicionar en ciertas realizaciones en la medida que los rellenos opcionales no afecten adversamente la resistencia al calor de las composiciones curadas poliméricas de poliácrlato reforzado con poliamida. Por afectar adversamente se entiende que la fragilización y/o el endurecimiento durante el envejecimiento por calor se produce hasta un extremo que la composición polimérica de poliácrlato exhiba una elongación a la rotura, o Eb, inferior a 100% como se mide en una muestra de ensayo en forma de pesa ASTM D412-C cortada desde una placa moldeada (y opcionalmente pos curada), después de ser envejecida por el calor durante 1 semana a 190 °C al aire.

Si se usan rellenos de refuerzo adicionales, las partículas de relleno generalmente estarán presentes en cantidades tales que el relleno contribuya menos que 20 puntos de dureza Shore A, preferiblemente menos que 10 puntos, y más preferiblemente menos que 5 puntos para la dureza Shore A de la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida curada por presión.

Las composiciones de la invención además pueden comprender polímeros adicionales proporcionados de modo que cuando la adición de estos polímeros se produce a una temperatura por encima de la temperatura pico de fusión de la poliamida, la presencia de estos polímeros no incrementa la resistencia en verde de la composición de acrilato relleno con poliamida resultante hasta por encima de 2 MPa. Por ejemplo, las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida de la invención pueden mezclarse con un polímero de acrilato para diluir el contenido de poliamida de la composición inventiva mediante cualquier procedimiento de mezclado, o bien por encima o por debajo de la temperatura pico de fusión de la poliamida. El polímero de acrilato usado para el procedimiento de mezclado puede ser el mismo que o diferente de aquél de la composición inventiva, y además puede comprender rellenos, curadores, y otros ingredientes. Preferiblemente, esta dilución se produce a una temperatura por debajo de la temperatura pico de fusión de la poliamida, y si un curador está presente, por debajo de la temperatura necesaria para iniciar el curado.

Después de que el componente polimérico de acrilato y el componente de poliamida de la composición de mezcla polimérica hayan sido mezclados a una temperatura de 160 °C o superior durante un periodo suficiente como para formar una mezcla homogénea de poliamida fusionada y polímero de acrilato amorfo, la mezcla se enfría hasta por debajo de la temperatura pico de cristalización de la única o más poliamidas. Esto da una composición con partículas de poliamida discretas dentro de una matriz polimérica de acrilato amorfo continua.

En general, las composiciones que surgen del mezclado de cauchos de polímero de acrilato y poliamidas pueden comprender un amplio intervalo de morfologías de mezcla, que oscilan desde aquéllos en donde las partículas de poliamida discontinuas, discretas existen dentro de una matriz polimérica de acrilato amorfo continua, a composiciones en donde están presentes los "hilos" de poliamida de elevada relación de aspecto, a composiciones que comprenden estructuras co-continuas, a composiciones que comprenden dominios de polímero de acrilato discretos dentro de una fase continua de poliamida. La mayoría de estas composiciones tienen morfologías que son inadecuadas para su uso en la presente invención, porque las mezclas tienen viscosidades Mooney muy altas, es decir viscosidad Mooney ML 1+4, 100 °C mayor que 120 y/o propiedades elásticas pobres tales como una elongación de baja tenacidad a la rotura y elevada deformación permanente por compresión. Sin embargo, si la relación de los componentes se elige como se describe en la presente memoria, se pueden producir composiciones copoliméricas de acrilato relleno con poliamida que tengan viscosidades Mooney por debajo de 120 ML 1+4, 100 °C y buenas propiedades elásticas. Estas composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida de la invención y aquéllas adecuadas para su uso en los procedimientos de la invención se caracterizan por tener resistencias en verde inferiores a 2 MPa, como se determina por la medición según ASTM D6746-10. Las composiciones resultantes tienen buena posibilidad de procesamiento y propiedades elásticas. Un valor de resistencia en verde inferior a aproximadamente 2 MPa es una característica básica de las composiciones de la invención y confirma la presencia de una fase polimérica de acrilato continua y una fase de poliamida discontinua en las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida. Por "fase de poliamida discontinua" se entiende que la poliamida está presente en las composiciones de mezcla polimérica de la invención como partículas dispersas, o dominios rodeados por una matriz polimérica de acrilato amorfo continuo. En general, los dominios de poliamida estarán completamente aislados uno de otro dentro de la matriz polimérica de acrilato amorfo continua. Sin embargo, en ciertos casos puede existir un pequeño porcentaje, inferior al 5% de los sitios localizados en la composición de mezcla polimérica en donde los dominios de poliamida se agreguen o se conecten entre sí. Estas composiciones de mezcla polimérica que tienen resistencias en verde inferiores a aproximadamente 2 MPa se consideran que comprenden una fase de poliamida discontinua a los fines de la invención. Preferiblemente, la resistencia en verde de los polímeros de acrilato relleno con poliamida estará por debajo de 1 MPa.

Una resistencia en verde superior a 2 MPa indica que la mezcla tiene elevada viscosidad Mooney, una pobre capacidad de procesamiento por extrusión, o pobres propiedades elásticas después del curado. Estas deficiencias pueden surgir porque la fase de poliamida de la mezcla es continua o co-continua con el polímero de acrilato, o porque los grupos extremos de la poliamida han reaccionado con el sitio de curado del copolímero de acrilato hasta una medida que el copolímero de acrilato se ha gelificado, o cualquier combinación de los dos.

Las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida preparadas en la etapa de procesamiento descrita anteriormente son composiciones rellenas con poliamida a las cuales se puede adicionar posteriormente un curador de peróxido para formar composiciones curables poliméricas de acrilato. Los curadores de peróxido adecuados, también conocidos como sistemas curadores con peróxido, comprenden un peróxido y opcionalmente un coagente. Ejemplos de peróxidos y coagentes incluyen sistemas curadores como se conocen generalmente en la técnica, incluyendo los que se describen en la presente memoria, operativos a la temperatura empleada durante la vulcanización. Por ejemplo, los peróxidos orgánicos útiles son aquéllos que se descomponen rápidamente dentro del intervalo de temperatura de 150 °C a 250 °C. Estos incluyen, pero sin estar limitados a, por ejemplo dicumil peróxido, 2,5-bis (t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, y α' , α' -bis (t-butilperoxi)-diisopropilbenceno (disponible de EO Specialty Chemicals bajo el nombre comercial Vul- cup®). En una composición vulcanizable típica el peróxido está presente en cantidades desde aproximadamente 0,5 hasta 5 partes phr (partes por cien partes de caucho, es decir por cien partes del único o más polímeros de acrilato presentes). El peróxido puede ser adsorbido sobre un portador inerte tal como carbonato de calcio, negro de carbono o kieselguhr, sin embargo, el peso del portador no se incluye en el intervalo anterior. Generalmente, un coagente opcional estará presente para incrementar el estado de curado de la parte terminada. El coagente puede ser por ejemplo, N,N'-(m-fenileno) diamaleamida, trimetilolpropano trimetilacrilato, tetraailoxietano, triailil cianurato, tetrametileno diacrilato, o dimetacrilato glicol óxido de polietileno. Un

coagente preferido es N,N'-(m-fenileno) diamaleamida, disponible de DuPont Performance Elastomers L.L.C. como HVA- 2. La cantidad del coagente usado es generalmente de 0 a 5 partes en peso por 100 partes de poliacrilato (phr), preferiblemente 1 a 5 partes phr. Los coagentes usualmente contienen múltiples grupos insaturados tales como grupos alilo o grupos de éster acrílico. Mientras su modo de acción no se conoce con certeza, se cree que reaccionan con el radical inicial formado sobre el esqueleto del polímero para formar un radical más estable, el cual se somete a las reacciones de acoplamiento para formar los entrecruzamientos de forma más fácil que las reacciones de fragmentación de cadena.

La adición del curador a la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida tomará lugar de forma deseable a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del curador y por debajo de la temperatura a la cual se produce la reacción de entrecruzamiento. Generalmente, la adición tendrá lugar a una temperatura por debajo de 140 °C, preferiblemente a una temperatura no superior a 120 °C. La adición del curador puede tener lugar de forma simultánea con la adición de ingredientes de procesamiento, tales como colorantes, agentes de refuerzo minerales o negro de carbono convencionales, antioxidantes, auxiliares de procesamiento, rellenos, y plastificantes, o puede ser una operación separada de la adición de otros ingredientes. La adición puede conducirse sobre un molino de caucho de dos cilindros o usando mezcladoras internas adecuadas para combinar composiciones de caucho de goma, incluyen las mezcladoras internas Banbury®, mezcladoras Haake Rheocord®, plastógrafos Brabender®, mezcladoras continuas Farrel, o extrusoras simples o de dos tornillos.

Las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida curables preparadas mediante el procedimiento descrito anteriormente son composiciones nuevas, que son útiles para la preparación de composiciones elastoméricas curadas (es decir termoendurecibles) con excelentes propiedades físicas y resistencia al envejecimiento por calor mejorado.

El curado o entrecruzamiento de la composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida, también denominado vulcanización, típicamente involucra la exposición de la composición combinada a temperatura elevada y presión elevada durante un tiempo suficiente para entrecruzar el polímero. Estas operaciones generalmente se conducen colocando la composición curable en un molde que se calienta en una prensa (a menudo denominado curado por presión). Las partes extrudidas a menudo se curan en un autoclave presurizado. Después de que se completa el curado por presión o el ciclo de autoclave, este curado inicial puede ser seguido de un calentamiento de pos curado opcional a presión ambiental para curar posteriormente el poliacrilato. Por ejemplo, el vulcanizado puede formarse y curarse usando procedimientos de curado por presión convencionales a 160 °C hasta 200 °C durante 2 a 60 minutos. El calentamiento pos curado se puede conducir a 160 °C hasta 200 °C durante 15 minutos hasta varias horas. Una vez entrecruzadas, las composiciones descritas en la presente memoria no son termoplásticas, sino termoendurecibles. Las condiciones de curado adecuadas dependerán de la formulación particular y son conocidas por los expertos en la técnica.

Las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida de la invención pueden contener un sistema antioxidante. En algunas realizaciones, esto puede ser un antioxidante de éster de fósforo, un antioxidante fenólico impedido, un antioxidante de amina, o una mezcla de dos o más de estos compuestos. La proporción del compuesto antioxidante en la composición polimérica de poliacrilato reforzado con poliamida es típicamente de 0,1 a 5 phr, preferiblemente de 0,5 a 2,5 phr. La relación en peso del antioxidante fenólico o de amina al compuesto de fósforo en las mezclas es de aproximadamente 0,5 hasta 3 y preferiblemente la relación es de aproximadamente 1.

El éster de fósforo puede ser por ejemplo, tri (mono- y dinonilfenilo mezclado) fosfito, tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil fosfato, poli(fosfonatos fenólicos) de alto peso molecular, y 6- (3,5-di-t-butil 4-hidroxil) bencil-6H-dibenz-[c,c](1,2) oxafosforin-6-óxido.

Los antioxidantes fenólicos impedidos adecuados pueden ser, por ejemplo, 4, 4'- butilideno bis (6- t- butil- m- cresol) , 1, 3, 5- trimetil- 2, 4, 6- tris- (3, 5- di- t butil- 4- hidroxibencil) benceno, 2, 6- di- t- butil- α - dimetilamino- p- cresol y 4, 4'- tiobis- (3- metil- 6- t- butilfenol).

Los antioxidantes de amina incluyen, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-1,2-dehidroquinolina polimerizada; N-fenil-N'-(p-toluenosulfonil)-p-fenilendiamina, N,N'-di (naftil)-p-fenilendiamina, producto de reacción de baja temperatura de fenil (-naftil) amina y acetona, y 4,4'-bis (α , α - dimetilbencil) difenilamina.

Las composiciones antioxidantes preferidas contienen tri(mono- y dinonilfenil mezclado) fosfito mezclado con o bien 4,4'-butilidenebis (6-t-butil-m cresol) o 4,4'-bis ((α , α - dimetilbencil) difenilamina. Las composiciones antioxidantes particularmente preferidas contienen 4,4'-bis ((α , α - dimetilbencil) difenilamina (disponibles en el comercio como Naugard® 445 de Chemtura Corp.). Las composiciones antioxidantes particularmente preferidas incluyen 4-aminodifenil amina, a niveles hasta 2 phr basado en el componente polimérico de acrilato. Los antioxidantes se pueden agregar mientras el único o más polímeros de acrilato amorfo se funden mezclados con la única o más poliamidas, o después de que la mezcla se ha enfriado.

Los vulcanizados preparados a partir de las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida exhiben resistencia inusualmente buena a la fragilización durante el envejecimiento por calor, como lo evidencia una reducción en la cantidad de disminución en la elongación de tenacidad a la rotura que sigue al envejecimiento por

calor a 190 °C durante una semana y una reducción en el incremento en la dureza Shore A como resultado del envejecimiento por calor. Además, estas ventajas se ganan sin sacrificio en la resistencia a la deformación permanente por compresión. En muchos casos, la presente invención proporciona composiciones curadas con resistencia mejorada a la deformación permanente por compresión cuando se utilizan niveles de curado similares a los usados en un compuesto convencional. Los polímeros de acrilato que comprenden altos niveles de etileno (30 a 50% en peso), tienden a perder elongación a la rotura durante el envejecimiento por calor. En estos casos, el reemplazo del negro de carbono con un relleno de poliamida puede disminuir el porcentaje de pérdida de elongación durante una prueba de envejecimiento por calor de una semana /190 °C en más del 50%. Este grado de mejora es inusual.

Otra realización de la invención se refiere a polímeros de acrilato curables que incluyen rellenos de refuerzo convencionales además del relleno de poliamida. Estos rellenos de refuerzo son conocidos por los expertos en la técnica, e incluyen negro de carbono, sílice ahumado y precipitado amorfo, sílice cristalino tal como arcillas de tierra de diatomea tales como caolín, bentonita, laponita, y montmorillonita, minerales de silicato tales como silicato de magnesio, dióxido de titanio, wollastonita, óxido de antimonio, alúmina hidratada, carbonato de calcio, sulfato de bario, y mezclas de estos rellenos. Los rellenos opcionalmente pueden ser modificados usando compuestos orgánicos mediante métodos conocidos para mejorar o bien la dispersión en el polímero de acrilato o la adhesión al polímero de acrilato. Estos métodos incluyen tratar el relleno con compuestos de órgano-silanos o de amonio cuaternario. Los rellenos de refuerzo convencionales se adicionan más preferiblemente después de la producción de la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida, a una temperatura de mezclado inferior a la temperatura pico de fusión de la poliamida. Este proceso asegura que el relleno resida en la fase polimérica de acrilato.

Como se ha descrito en la presente memoria, es una característica básica de las composiciones rellenas con poliamida de la presente invención que hayan mejorado la resistencia al calor en comparación con composiciones similares en donde están presentes sólo los rellenos de refuerzo. Aunque la presencia de rellenos de refuerzo es generalmente perjudicial para la resistencia al calor, se ha hallado que en ciertos casos los polímeros de acrilato curados que tienen buena resistencia al calor pueden formarse cuando están presentes mezclas particulares de relleno de poliamida y uno o más rellenos de refuerzo. Estas composiciones reforzadas consisten esencialmente en a) una composición de mezcla polimérica que comprende i) 40 a 90% en peso de uno o más polímeros de acrilato amorfo como se describe en la presente memoria y ii) 10-60% en peso de una o más poliamidas con una temperatura pico de fusión de al menos 160 °C, los porcentajes en peso se basan en el peso total del único o más polímeros de acrilato y una o más poliamidas, b) un curador de peróxido, y c) un relleno de refuerzo. La cantidad de relleno de refuerzo presente es una cantidad que no da por resultado un incremento excesivo en la dureza Shore A de la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida. La cantidad apropiada de relleno de refuerzo puede determinarse fácilmente mediante el siguiente método. Se preparan dos compuestos poliméricos de acrilato curables, que difieren sólo en la presencia del relleno de refuerzo. Un compuesto comprende ningún relleno de refuerzo, mientras que el otro comprende una cantidad de relleno o rellenos de refuerzo. Los dos compuestos se curan mediante la exposición a una temperatura de 175 °C durante 10 minutos en un molde cerrado de al menos 10 MPa para formar las muestras de ensayo de un espesor de 1 a 2,5 mm. Las muestras de ensayo pueden ser opcionalmente pos curadas a una temperatura de hasta 190 °C durante un período de tiempo de hasta 30 minutos, siempre que todas las muestras usadas en la determinación del incremento de la dureza Shore A atribuible a la presencia del relleno de refuerzo se curen por presión y pos curado de la misma manera. La dureza Shore A de las muestras moldeadas y pos curadas se determina a una temperatura de ensayo de 21 ° a 25 °C según ASTM D 2240-6 (lectura de 1 segundo). La sustracción de la dureza Shore A de la muestra sin relleno de la de la muestra rellena revela el incremento de la dureza Shore A atribuible al contenido de relleno de la muestra rellena. Los compuestos curables que comprenden polímeros de acrilato relleno con poliamida en donde cualquier contenido de relleno de refuerzo de no poliamida presente da por resultado un incremento en la dureza Shore A de no más que aproximadamente 20 puntos como se determina mediante el método previamente descrito tendrá la resistencia al calor que es característica de las composiciones de la invención.

Los vulcanizados preparados a partir de las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida descritos en la presente memoria exhiben resistencia inusualmente buena a la fragilización durante el envejecimiento por calor, como lo evidencia una reducción en la cantidad de disminución en la elongación de tenacidad a la rotura que sigue al envejecimiento por calor a 190 °C durante una semana y una reducción en el incremento en la dureza Shore A como resultado del envejecimiento por calor. Además, estas ventajas se ganan sin sacrificio en la resistencia a la deformación permanente por compresión. En muchos casos, la presente invención proporciona composiciones curadas con resistencia mejorada a la deformación permanente por compresión cuando se utilizan niveles de curado similares a los usados en un compuesto convencional. Los poliácrlatos que comprenden altos niveles de etileno (30 a 50% en peso), tienden a perder elongación a la rotura durante el envejecimiento por aire caliente. En este caso, el reemplazo del negro de carbono con un relleno de poliamida puede disminuir el porcentaje de pérdida de elongación durante una prueba de envejecimiento de tres semanas a 190 °C en más del 50%. Este grado de mejora es inusual.

Los vulcanizados de las composiciones poliméricas de acrilato relleno con poliamida preparados mediante los procedimientos descritos en la presente memoria se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones industriales, para la producción de artículos que incluyen cobertura de alambres y cables, encamisado del cable de ignición, fuelles de bujías, mangueras, correas, fuelles moldeados varios, cierres y juntas. Las aplicaciones de manguera incluyen mangueras refrigerantes de aire turbo diesel, mangueras refrigerantes de aceite de transmisión,

mangueras de la servodirección (baja presión), mangueras de acondicionamiento de aire, conductos de aire, recubrimientos de tubería de combustible, y mangueras de ventilación.

- 5 Ejemplos de cierres incluyen juntas de recubrimiento del cabezal del motor, juntas de cárter de aceite, juntas estancas al aceite, empaquetados de sellos de reborde, anillos O, juntas de cierre de transmisión, juntas de cierre para cigüeñales o un árbol de levas, cierres del vástago de la válvula, cierres de servodirección y cierres de recubrimiento de correas.

- 10 Las aplicaciones de tubería automotriz incluyen tubería de ventilación de eje, tubería de PVC y otras partes de control de emisión. Los vulcanizados además son útiles para la fabricación de amortiguadores torsionales de cigüeñales donde es necesaria una alta amortiguación sobre un intervalo de temperatura amplio bajo alta deformación por esfuerzo cortante y compresión. Los vulcanizados además se pueden usar para preparar partes de manejo del ruido tales como aisladores.

La invención además se ilustra mediante los siguientes ejemplos en donde todas las partes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

- 15 Materiales

Polímero de acrilato

El copolímero A1 tiene unidades copolimerizadas de 38% en peso de etileno (65,3% en moles) y 62% en peso de acrilato de metilo, viscosidad Mooney (ML1+4, 100 °C) de 22.

- 20 El copolímero A2 de etileno y acrilato de metilo que tiene 55% en peso de etileno (71,5% en moles) y 45% en peso de acrilato de metilo, viscosidad Mooney (ML1+4, 100 °C) de 31.

El copolímero A3 de acrilato de metilo y etileno que comprende 55% en peso de unidades de acrilato de metilo copolimerizadas, 43% en peso de unidades de etileno (aproximadamente 70% en moles) y aproximadamente 2% en peso (aproximadamente 0,6% en moles) de unidades copolimerizadas de monoetil maleato, viscosidad Mooney (ML 1 +4) a 100 °C de 33.

- 25 El copolímero A4 de acrilato de etilo, acrilato de butilo, y etileno que comprende aproximadamente 67,8% en peso de unidades copolimerizadas de acrilato de etilo, aproximadamente 29,8% en peso de unidades copolimerizadas de acrilato de butilo, aproximadamente 1,5% de unidades copolimerizadas de etileno (aproximadamente 5,5% en moles), y aproximadamente 0,9% (aproximadamente 0,5% en moles) en peso de unidades copolimerizadas de un ácido carboxílico que contiene monómero del sitio de curado, viscosidad Mooney (ML1 +4) a 100 °C de 46.

- 30 El copolímero de acrilato A5 que comprende un sitio de curado por cloro y tiene una viscosidad Mooney (ML1 +4, 100°C) de 32 disponible de Zeon Chemical L.P. como HyTemp® AR72LF.

Poliamidas

Poliamida 6 P1, viscosidad inherente de 1,24 dl/g, temperatura pico de fusión de aproximadamente 220 °C disponible de BASF Corporation como Ultramid® B33.

- 35 Poliamida 6 P2, viscosidad inherente de 1,450 dl/g, temperatura pico de fusión de aproximadamente 220 °C disponible de BASF como Ultramid® B40

El copolímero de poliamida P3 que comprende unidades copolimerizadas de hexametileno diamina, ácido adípico, y ácido tereftálico, temperatura pico de fusión de aproximadamente 262 °C y viscosidad inherente de 0,892 dl/g.

Poliamida 6/10 P4 con un punto de fusión de aproximadamente 225 °C y viscosidad inherente de 1,167 dl/g.

- 40 Poliamida 6 P5, viscosidad inherente de 0,867 dl/g, punto de fusión 220 °C disponible de BASF como Ultramid® B24

Poliamida amorfa P6 con un punto medio de transición vítrea de aproximadamente 125 °C.

Poliamida 6 P7, viscosidad inherente de 0,978 dl/g, temperatura pico de fusión de aproximadamente 220 °C disponible de BASF como Ultramid® B27

Otros ingredientes

- 45 Peróxido: mezcla de los isómeros para y meta de un α , α' - bis (ter- butilperoxi)- diisopropilbenceno, 40% de ingrediente activo de peróxido sobre portador de arcilla caolín, Vulcup® 40KE, disponible de Arkema Inc.

Coagente: N, N'- (m-fenileno) dimaleimida, HVA- 2, disponible de DuPont. Negro de carbono: Negro de carbono grado N550, Sterling® SO, disponible de Cabot Corp.

ES 2 435 967 T3

Antioxidante (AO): Antioxidante Naugard® 445, disponible de Chemtura Corp.

Auxiliar de procesamiento: éster de fosfato orgánico Vanfre® VAM, disponible de RT Vanderbilt.

Procedimientos de ensayo

Viscosidad Mooney: ASTM D1646, ML 1+4, 100 °C

- 5 Respuesta de curado: medida por ASTM D2084-07 usando un MDR 2000 de Alpha Technologies que opera en un arco de 0,5°. Condiciones de ensayo de 190 °C durante 15 minutos. ML se refiere al valor par mínimo medido durante el ensayo, mientras MH se refiere al valor par máximo obtenido después de ML.

- 10 Deformación permanente por compresión del anillo O: ASTM D395B, 25% de compresión, ensayo de 70 horas a 150 °C, usando anillos-o AS568A- 214, curado por presión 10 minutos a 190 °C. Los datos informados son los valores de medianas de tres muestras.

Deformación permanente por compresión ISO: ISO 815-1:2008, 25% de compresión, ensayo de 70 horas a 150 °C, usando botones moldeados tipo B preparados usando condiciones de curado por presión de 175 °C durante 10 minutos seguido de un pos curado de 30 minutos en un horno de aire caliente a 175 °C. Los datos informados son los valores de medianas de 3 muestras.

- 15 Propiedades de tracción: ASTM D412-06, matriz C. Muestras cortadas a partir de placas de 2,0 mm de espesor, curadas por presión y opcionalmente pos curadas como se especifica. Los datos informados son los valores de medianas de 3 muestras. Tensión a elongaciones de 25%, 50%, 100%, y 200% se enumeran como M25, M50, M100, y M200, respectivamente. Las propiedades de ruptura de resistencia a la tracción y elongación se indican como Tb y Eb, (tenacidad a la rotura y elongación en la rotura, respectivamente).

- 20 Dureza Shore A: medida usando muestras de 6 mm de espesor compuestas de capas de 2 mm de espesor que han sido curadas por presión y opcionalmente pos curadas como se especifica, envejecidas durante 24 horas a condiciones ambientales de 23 °C y 50% de humedad relativa, por procedimiento de ensayo ASTM D2240-05, usando un stand operativo tipo 2. Se informó el valor de la mediana de 5 lecturas.

- 25 Envejecimiento por calor: las muestras de tenacidad, preparadas como se describió anteriormente se colocan en un horno de aire caliente durante el tiempo y la temperatura especificados. Las muestras se acondicionan a condiciones ambientales de 23 °C y 50% de HR durante al menos 24 horas antes de que se midan las propiedades de tracción.

- 30 Resistencia en verde: medida por ASTM D6746-10 sobre la mezcla sin curar de caucho de acrilato y poliamida, previo a la adición de rellenos convencionales, curadores, plastificantes, u otros ingredientes. La mezcla se lamina sobre un molino de cilindro hasta aproximadamente 2,5 mm de espesor, luego se moldea en una cavidad de dimensiones 2 mm x 76,2 mm x 152,4 mm. Las condiciones de moldeo son 100 °C durante 5 minutos bajo 30 toneladas de presión, seguido de 30 minutos de enfriamiento a temperatura ambiente fuera de la prensa entre láminas metálicas. Las muestras de tenacidad ASTM D412 matriz C luego se cortan a partir de la placa moldeada en una dirección paralela al grano de la lámina molida. Se informa la mediana de la tensión de rendimiento.

- 35 Viscosidad inherente de las poliamidas: Medida según D2857-95, usando ácido sulfúrico 96% en peso como disolvente a una temperatura de ensayo de 25 °C. Las muestras se secaron durante 12 horas en un horno de vacío a 80 °C antes de ensayarlas.

Temperatura pico de cristalización: medida según ASTM D3418-08.

Ejemplo 1

- 40 Las composiciones que se muestran en la Tabla 1, en donde todas las cantidades son en por ciento en peso, se prepararon usando una mezcladora Haake Rheocord®. Después de adicionar los polímeros a la copa de mezclado caliente, las mezclas se mezclaron durante tres minutos a 50 rpm una vez que la temperatura de fusión del polímero alcanzó 235 °C. Las poliamidas se secaron 4 horas a 120 °C en un horno de vacío antes de ser mezcladas por fusión con copolímero de poliácrlato en la copa de mezclado. Después de mezclar, las mezclas se enfriaron hasta aproximadamente 25 °C antes del procesamiento posterior.

- 45 Tabla 1

Composición	B1	B2	B3
A1	75	75	75
P1	25		
P2		25	
P3			25

ES 2 435 967 T3

Composición	B1	B2	B3
Resistencia en verde (Mpa)	0,3	0,3	0,2
Sitio de curado reactivo con amina (% en moles)	0	0	0

Las composiciones curables E1-E3 y CE1 se prepararon mezclando los ingredientes enumerados en la Tabla 2 sobre un molino de cilindros. Las composiciones E1-E3 contenían poliamida como relleno de refuerzo y la CE1 contenía negro de carbono como relleno de refuerzo. La designación "phr" indica las partes por cien del polímero de acrilato amorfo en el compuesto.

5

Tabla 2

	E1	E2	E3	CE1
Composición	phr	phr	phr	phr
B1	133,33			
B2		133,33		
B3			133,33	
A1				100
Peróxido	5	5	5	5
Coagente	2	2	2	2
Antioxidante	1	1	1	1
Negro de carbono				45
Respuesta de curado				
ML (dN-m)	0,2	0,2	0,1	0,2
MH (dN-m)	7,0	7,0	6,7	9,1
Propiedades de tracción y dureza Shore A después del curado por presión (3 min/190°C) y pos curado (30 min/190°C).				
Shore A (puntos)	53	51	51	66
M50 (MPa)	1,1	1	0,9	1,8
M100 (MPa)	2,2	1,9	1,8	3,7
M200 (MPa)	6,2	5,9	5,8	10,7
Tb (MPa)	7	8,2	6,2	15,7
Eb (%)	220	255	210	285
Propiedades de tracción y dureza Shore A después de 1 semana a 190 °C.				
Shore A (puntos)	49	49	48	68
M50 (MPa)	0,7	0,7	0,6	
M100 (MPa)	1,3	1,3	1,1	
M200 (MPa)	4,1	4,2	4,1	
Tb (MPa)	6,4	7,2	6,1	3,3
Eb (%)	270	310	245	50

ES 2 435 967 T3

	E1	E2	E3	CE1
Composición	phr	phr	phr	phr
Propiedades de tracción y dureza Shore A después de 2 semanas a 190 °C.				
Shore A (puntos)	45	44	44	82
M50 (MPa)	0,6	0,6	0,6	
M100 (MPa)	1,2	1,2	1,5	
Tb (MPa)	3,4	2,4	2,3	2,6
Eb (%)	170	145	120	2
Cambio en la dureza Shore A después de 2 semanas a 190 °C.				
(puntos)	-8	-7	-7	16
Deformación permanente por compresión del anillo O, moldeado 10 min a 190 °C.				
(%)	11	14	14	19

5 Los resultados que se muestran en la Tabla 2 indican que E1-E3 curan bien. Después del curado por presión y pos curado, E1-E3 exhiben Tb significativamente más baja que CE1, y Eb levemente más baja. Después de una semana de envejecimiento por calor a 190 °C, E1-E3 exhiben al menos dos veces la Tb y cinco veces más grande la Eb que CE1. Después de dos semanas a 190 °C, CE1 se ha tornado dura y frágil, exhibiendo una ganancia de 16 puntos en dureza Shore A y una Eb del 2%. Después de dos semanas a 190 °C, los valores de Eb para E1-E3 son todos significativamente más grandes que 100% y las muestras E1-E3 se han tornado más blandas como se indica por una pérdida de 7 a 8 puntos en la dureza Shore A. E1-E3 muestran mejor resistencia a la deformación permanente por compresión que CE1.

Ejemplo 2

10 Las composiciones que se muestran en la tabla 3, se prepararon usando una mezcladora Haake Reocord®. Después de adicionar todos los ingredientes a la mezcladora, las mezclas se mezclaron durante 3 minutos a 100 rpm una vez que la temperatura del polímero alcanzó 225 °C. Las temperaturas de fusión finales oscilaron desde 245 °C a 250 °C. Los polímeros no se secaron antes del mezclado. Después de mezclar, las mezclas se enfriaron hasta aproximadamente 25 °C antes del procesamiento posterior.

15 Tabla 3

Composición	B4	B5	B6	B7	B8	B9
	%	%	%	%	%	%
A2	59,7	56,7	53,7	44,8	99,5	74,6
A3 ¹		3,0	6,0	14,9		24,9
P4	39,8	39,8	39,8	39,8		
Antioxidante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Resistencia en verde (Mpa)	0,6	0,6	0,6	1,1	0,2	0,2
Sitio de curado reactivo con amina (% en moles)	0	0,03	0,06	0,16	0	0,16
¹ Contiene unidades copolimerizadas de monoetil maleato, un monómero del sitio de curado reactivo con amina.						

20 Las composiciones B4-B7 comprenden mezclas de polímero de acrilato y poliamida, mientras que B8 y B9 no contienen poliamida. El nivel del sitio de curado reactivo con amina en las mezclas que comprenden poliamida oscila desde cero a 0,16% en mol. Las mezclas sin poliamida abarcan el mismo intervalo del sitio de curado. Todas las mezclas en la Tabla 3 exhiben una resistencia en verde inferior a 2 MPa, indicando que el polímero de acrilato comprende la fase continua.

Las composiciones B4-B9 se combinaron para producir composiciones curables E4-E7, CE2 y CE3 como se muestra en la Tabla 4. Las composiciones B8 y B9, que carecen de refuerzo de poliamida, contienen negro de carbono convencional para formar composiciones comparativas CE2 y CE3. Las composiciones E4-E7 usan únicamente poliamida como relleno.

5

Tabla 4

Composición	E4	E5	E6	E7	CE2	CE3
	phr	Phr	Phr	phr	Phr	phr
B4	167,5					
B5		167,5				
B6			167,5			
B7				167,5		
B8					100	
B9						100
Peróxido	4	4	4	4	4	4
Negro de carbono					40	40
Respuesta de curado						
ML (dN-m)	0,4	0,6	0,7	1,3	0,3	0,5
MH (dN-m)	10,5	10,8	10,9	12,1	7,8	8
Propiedades de tracción y Shore A después del curado por presión a 175 °C durante 10 min.						
Shore A	66	66	67	70	54	59
M50 (MPa)	3,3	2,9	2,6	5,1	1,1	1,3
M100 (MPa)	5,9	6	5,5	10,5	1,8	2,2
M200 (MPa)	9,6	11,6	11,7	18,2	6	6
Tb (MPa)	9,9	12,2	13,9	18,9	18,6	18,6
Eb (%)	215	215	250	215	435	570
Propiedades de tracción y Shore A después de 1 semana a 190 °C.						
Shore A	57	55	55	60	76	79
M50 (MPa)	2,1	1,4	1,3	2,7	Too	too
M100 (MPa)	2,6	2,6	2,4	5,3	Frágil	frágil
M200 (MPa)		5,8	5,7		to	to
Tb (MPa)	3,5	7,1	8,4	9,2	Ensayo	ensayo
Eb (%)	178	264	298	185		
Deformación permanente por compresión ISO						
Botones moldeados 10 min a 175 °C, pos curado 30 min a 175 °C						
%	27	25	26	36	30	34

Los resultados en la Tabla 4 muestran que las composiciones E4-E7 exhiben resistencia al envejecimiento por calor drásticamente mejor que CE2 o CE3, las cuales experimentaron un incremento en la dureza Shore A de más de 20 puntos, y se tornaron tan débiles y frágiles que no pudieron ser ensayadas con precisión para propiedades de tracción. A medida que el nivel del sitio de curado reactivo con amina aumenta desde 0 hasta 0,16% en mol de las composiciones del Ejemplo, la resistencia a la tracción después del curado por presión aumenta desde 10 hasta 19 MPa. Las composiciones E5 y E6 tienen bajos niveles pero no cero del sitio de curado reactivo con amina, y despliegan mejor resistencia a la deformación permanente por compresión y retención de la resistencia a la tracción al cabo del envejecimiento por calor de 1 semana a 190 °C.

10

Ejemplo 3

ES 2 435 967 T3

- 5 Las composiciones B10-B12 se mezclaron sobre una mezcladora Haake Rheocord® siguiendo el procedimiento del ejemplo 2. La composición B10 contiene poliamida P5, la cual tiene una baja viscosidad inherente. B10 es rígida y apenas podría ser molida en una losa para moldear una placa para medir la resistencia en verde. No se podría conducir ninguna otra composición sobre B10 para producir una composición curable. La composición B11 contiene P2, la cual tiene una viscosidad inherente alta, dando una mezcla fácilmente trabajable. La composición B12 comprende una poliamida amorfa. Aunque la mezcla tiene una resistencia en verde baja y fue fácilmente trabajable, la poliamida se tornará fluida a la temperatura de curado del elastómero de acrilato.

Tabla 5

Composición	B10	B11	B12
	%	%	%
A2	56,715	56,715	56,715
A3 ¹	2,985	2,985	2,985
P2		39,8	
P5	39,8		
P6			39,8
Antioxidante	0,5	0,5	0,5
Resistencia en verde (Mpa)	2,9	0,4	0,5
Sitio de curado reactivo con amina (% en moles)	0,03	0,03	0,03
¹ Contiene unidades copolimerizadas de monoetil maleato, un monómero del sitio de curado reactivo con amina.			

- 10 Las composiciones B11 y B12 se combinan con curador de peróxido para producir E8 y CE4, como se muestra en la Tabla 6. En comparación con CE4, E8 despliega propiedades de respuesta al curado, inicial y envejecimiento por calor, y resistencia permanente a la deformación por compresión superiores.

Tabla 6

Composición	E8	CE4
	phr	phr
B11	167,5	
B12		167,5
Vulcup 40KE	4	4
Respuesta de curado		
ML (dN-m)	0,5	0,4
MH (dN-m)	8,4	3,8
Propiedades de tracción y Shore A después del curado por presión a 175°C durante 10 min.		
Shore A	59	60
M25 (MPa)	0,9	0,9
M50 (MPa)	1,3	1,4
M100 (MPa)	2,5	2,8
Tb (MPa)	15,1	10
Eb (%)	340	320

ES 2 435 967 T3

Composición	E8	CE4
	phr	phr
Propiedades de tracción y Shore A después del curado por presión 1 semana/envejecimiento por calor 190 °C.		
Shore A	51	50
M25 (MPa)	0,5	0,4
M50 (MPa)	0,7	0,6
M100 (MPa)	1	1,2
Tb (MPa)	9,1	4,1
Eb (%)	430	270
Cambio en las propiedades de envejecimiento por calor - curado por presión		
Shore A (puntos)	-8	-10
Tb (%)	-40	-59
Eb (%)	26	-16
Botones moldeados 10 min a 175°C, con 30 min 175 °C pos curado, deformación permanente por compresión ISO		
%	21	83

Ejemplo comparativo

Las composiciones B13 y B14 se mezclaron según el procedimiento del ejemplo 2, y CE5 y CE6 se combinaron con curador para equipararse con E4-E7 del ejemplo 2. Las mezclas B13 y B14 contienen A4 y A5 respectivamente, ninguna de los cuales comprende un sitio de curado adecuado para el curado con peróxido, ni suficiente etileno para inhibir la fragmentación β de los radicales libres de peróxido. Ambas CE5 y CE6 exhiben una pobre respuesta de curado, insuficiente para moldear artículos.

5

Tabla 7

Composición	B13	B14
	%	%
A4 ¹	70	
A5		70
P2	30	30
Compuestos	CE5	CE6
	phr	phr
B13	142,85	
B14		142,85
Peróxido	4	4
Antioxidante	0,35	0,35
Respuesta de curado		
ML (dN-m)	0,6	0,7
MH (dN-m)	1,8	1,9
MH - ML (dN-m)	1,2	1,2
¹ Contiene aproximadamente 0,9% (aproximadamente 0,5% en mol) en peso de unidades copolimerizadas de un ácido carboxílico que contiene monómero del sitio de curado, un monómero del sitio de curado reactivo con amina.		

Ejemplo 4

La composición B15 se produjo sobre una extrusora de dos tornillos Berstorff® que opera a una velocidad de tornillo de 150 rpm y producción de 12 kg/hora. La temperatura de fusión del polímero fue de 282 °C. La mezcla fue extrudida sobre una correa enfriada con agua, y se enfrió hasta temperatura ambiente antes del posterior procesamiento. La composición y la resistencia en verde de la mezcla B15 se muestran en la Tabla 8.

5

Tabla 8

Composición	B15
	%
A1	80
P7	20
Resistencia en verde (Mpa)	0,9
Temperatura pico de cristalización (°C)	177

La composición B15 se mezcló sobre un molino de cilindro con ingredientes como se muestra en la Tabla 9 para producir composiciones curables E9-E11 y CE5-CE10. La composición E9 contiene poliamida y nada de negro de carbono, mientras que los compuestos E10, E11, y CE5 comprenden una mezcla de poliamida y negro de carbono. Los compuestos CE6-CE9 comprenden sólo relleno de negro de carbono, mientras que CE10 no comprende relleno alguno. CE6 - CE10 permiten el cálculo del incremento en la dureza Shore A que puede ser atribuida al negro de carbono en el compuesto. Los resultados de envejecimiento por calor de E9-E11, CE5, y CE6 muestran que el negro de carbono aumenta la dureza Shore A del compuesto en aproximadamente 20 puntos o menos de un compuesto relleno con poliamida, la retención de la resistencia a la tracción y la elongación durante el envejecimiento por calor es superior a los compuestos que derivan más de aproximadamente 20 puntos de dureza Shore A del negro de carbono.

10

15

Tabla 9

Composición	E9	E10	E11	CE5	CE6	CE7	CE8	CE9	CE10
	phr	Phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
B15	125	88,24	55,55	29,41					
A1		29,41	55,55	88,24	100	100	100	100	100
Peróxido	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coagente	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidante	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Auxiliar de procedimiento	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Negro de carbono		11	23	34	45	34	23	11	
Respuesta de curado									
ML (dN-m)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1
MH (dN-m)	7,6	7,6	8	7,3	8,6	6,9	5,5	4,1	3,2
Propiedades de tracción y dureza Shore A después del curado por presión a 175 °C durante 10 min.									
Shore A	59	59	60	60	65	59	48	35	27
M25 (dN-m)	1,47	1	1,1	1	1,2	0,82	0,6	0,43	0,31
M50 (dN-m)	3,3	2,1	2,1	1,7	1,9	1,2	0,9	0,6	0,4
M100 (dN- m)	7,4	5,6	5,2	4,1	4,4	2,5	1,5	0,9	0,6
Tb (dN-m)	10,8	10,8	13,6	16	16,4	14	11,6	2,8	1,1
Eb (%)	175 5	205	265	350	300	330	350	245	27

ES 2 435 967 T3

Composición	E9	E10	E11	CE5	CE6	CE7	CE8	CE9	CE10
	phr								
Puntos Shore A atribuibles al negro de carbono									
Puntos	0	8	21	32	38	32	21	8	0
Propiedades de tracción y dureza Shore A después de 1 semana 190 °C envejecimiento por aire caliente									
Shore A	57	57	63	63	70	nm	nm	nm	Nm
M25 (dN-m)	1,1	0,8	1,1	2,3					
M50 (dN-m)	1,8	1,4	1,6	1,5	3,4				
M100 (dN-m)	3,1	2,8	3,3	2,8					
Tb (dN-m)	6,8	6,7	7,3	5,8	3,8				
Eb (%)	255	225	210	200	60				
Cambio en las propiedades debido al envejecimiento por aire caliente									
Shore A (puntos)	-2	-2	3	3	5				
Tb (%)	-37	-38	-46	-64	-77				
Eb (%)	46	10	-21	-43	-80				
nm = no se midió									

Ejemplo 5

5 La composición polimérica de acrilato relleno con poliamida B15 se describe en el Ejemplo 4. La composición y las propiedades físicas de E12-E14 y CE11-CE14 se muestran en la Tabla 10. El compuesto E12 comprende relleno de poliamida P7, mientras que E13 y E14 diluyen B15 con niveles crecientes de A1, a la vez que introducen relleno de sílice para mantener una dureza Shore A aproximadamente constante en las composiciones curadas. El contenido de P7 del componente polimérico de E12, E13, y E14 es 20% en peso, 15% en peso, y 10% en peso respectivamente. CE11 comprende el copolímero A1 de acrilato y 45 phr de sílice, para aproximarse a la dureza Shore A de la serie E12-E14. CE12-CE14 comprenden el copolímero A1 de acrilato y cero a 24 phr de sílice, para permitir la determinación del incremento Shore A atribuible al sílice en los compuestos E13 y E14. El sílice en E13 y E14 aporta 8 y 19 puntos de dureza Shore A, respectivamente, a la composición curada por presión. La composición CE9 obtiene 36 puntos de dureza Shore A del sílice.

10 Los resultados en la Tabla 10 indican que las composiciones E12-E14, las cuales dependen del relleno de sílice para menos que aproximadamente 20 puntos de dureza Shore A, exhiben buena resistencia a la tracción (Tb) y elongación a la rotura (Eb) después de una semana de envejecimiento por aire caliente a 190 °C. La composición CE11 se tornó extremadamente dura, ganando 22 puntos de dureza Shore A durante el envejecimiento por aire caliente, y fue demasiado frágil para el ensayo de propiedades a la tracción.

Tabla 10

Composición	E12	E13	E14	CE11	CE12	CE13	CE14
	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
B15	125	88,24	55,55				
A1		29,41	55,55	100	100	100	100
Peróxido	5	5	5	5	5	5	5
Coagente	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidante	1	1	1	1	1	1	1
Auxiliar de procedimiento	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sílice		12	24	45	12	24	

ES 2 435 967 T3

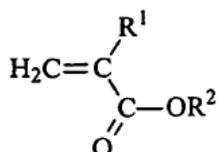
Composición	E12	E13	E14	CE11	CE12	CE13	CE14
	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
Respuesta de curado							
ML (dN-m)	0,3	0,6	1,8	4,3	0,2	0,7	0,1
MH (dN-m)	8,2	10	16,3	28,4	5,1	11,1	3,4
Propiedades de tracción y dureza Shore A después del curado por presión a 175 °C /10 min.							
Shore A	61	63	67,3	69	41	52	33
M25 (MPa)	2,5	1,72	1,63	1,43	0,45	0,75	0,27
M50 (MPa)	5,7	3,2	2,6	1,6	0,6	0,9	0,4
M100 (MPa)	10,5	6	4,6	2,1	0,9	1,3	0,6
Tb (MPa)	13	11,6	12	15,2	2,5	10,4	1,5
Eb (%)	155	265	375	535	265	475	290
Puntos de dureza Shore A atribuibles al sílice							
	0	8	19	36	8	19	0
Propiedades de tracción y dureza Shore A después del curado por presión a 1 semana a 190 °C envejecimiento por aire caliente							
Shore A	59	67	78	91			
M25	1,8	2,1	2,7	too			
M50	2,8	3	3,6	frágil			
M100	4,8	4,7	5,2	to			
Tb	8,4	9,4	10,6	ensayo			
Eb	225	290	305				
Cambio en las propiedades debido al envejecimiento por aire caliente							
Shore A (puntos)	-2	4	11	22			
Tb (%)	-35	-19	-12				
Eb (%)	45	9	-19				

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida, comprendiendo el procedimiento las etapas

A. proporcionar una composición de mezcla de polímeros que comprende

- 5 1. 40 a 90% en peso de uno o más polímeros de acrilato amorfo que comprende al menos 50% en peso, sobre la base del peso total del polímero de acrilato amorfo, de unidades polimerizadas de al menos un monómero que tiene la estructura



- 10 donde R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀, y R² es alquilo C₁-C₁₂, alcoxilalquilo C₁-C₂₀, cianoalquilo C₁-C₁₂, o fluoroalquilo C₁-C₁₂; y

2. 10-60% en peso de una o más poliamidas que tienen una temperatura pico de fusión de al menos 160 °C;

en donde los porcentajes en peso del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas se basan en el peso combinado del único o más polímeros de acrilato amorfo y la única o más poliamidas en la composición de mezcla polimérica;

- 15 B. mezclar la composición de mezcla polimérica a una temperatura por encima de las temperaturas pico de fusión de la única o más poliamidas para dispersar la única o más poliamidas dentro del único o más polímeros de acrilato amorfo, formando de este modo una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida; y

- 20 C. enfriar la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida hasta una temperatura por debajo de las temperaturas pico de cristalización de la única o más poliamidas, en donde i) la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida comprende una fase polimérica de acrilato amorfo continua y una fase de poliamida discontinua y ii) tiene una resistencia en verde inferior a 2 MPa según se determina conforme ASTM D6746-10.

2. Una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida preparada mediante el procedimiento de la reivindicación 1.

- 25 3. Una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida de la Reivindicación 2 en donde al menos uno del único o más polímeros de acrilato amorfo comprende unidades copolimerizadas de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilatos de alcoxilalquilo, metacrilatos de alcoxilalquilo, y mezclas de dos o más de los mismos.

- 30 4. Una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida de la Reivindicación 3 en donde el acrilato de alquilo es un acrilato de alquilo seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo, y acrilato de butilo.

5. Una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida de cualquiera de las Reivindicaciones 2-4, en donde al menos uno del único o más polímeros de acrilato amorfo comprende menos que 0,3% en moles de un monómero del sitio de curado seleccionado del grupo que consiste en ácidos 1,4-butenodioico, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, ésteres de monoalquilo del ácido 1,4-butenodioico, y mezclas de dos o más de los mismos.

- 35 6. Una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida de cualquiera de las Reivindicaciones 2-5, en donde al menos uno del único o más polímeros de acrilato amorfo comprende además unidades copolimerizadas de una olefina.

- 40 7. Una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida de cualquiera de las Reivindicaciones 2-6, en donde al menos una de la única o más poliamidas se seleccionan del grupo que consiste en i) poliamidas formadas por la apertura del anillo o la condensación de ácidos aminocarboxílicos y ii) poliamidas que tienen una temperatura pico de fusión inferior a 270 °C y una concentración del grupo extremo de amina de 60 meq/kg o menos.

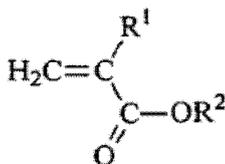
8. Una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida de cualquiera de las Reivindicaciones 2-7, que comprende además al menos un material seleccionado del grupo que consiste en rellenos, antioxidantes, aceleradores, plastificantes, auxiliares de procesamiento, ceras, pigmentos, y colorantes.

9. Una composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida que comprende la composición polimérica de acrilato relleno con poliamida de cualquiera de las Reivindicaciones 2-8 que comprende además un curador de peróxido.

10. Una composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida que comprende

5 A. una composición de mezcla de polímeros que comprende

1. 40-90% en peso de uno o más polímeros de acrilato amorfo que comprende al menos 50% en peso, sobre la base del peso total del polímero, de unidades polimerizadas de al menos un monómero que tiene la estructura



10 donde R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀, y R² es alquilo C₁-C₁₂, alcoxilalquilo C₁-C₂₀, cianoalquilo C₁-C₁₂, o fluoroalquilo C₁-C₁₂; y

2. 10-60% en peso de una o más poliamidas que tienen temperaturas pico de fusión de al menos 160 °C;

15 en donde i) la composición de mezcla polimérica tiene una resistencia en verde inferior a 2 MPa como se determina según ASTM D6746-10, ii) la única o más poliamidas están presentes como una fase discontinua en la composición de mezcla polimérica, y iii) los porcentajes en peso del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas se basan en el peso combinado del único o más polímeros de acrilato amorfo y una o más poliamidas en la composición de mezcla polimérica; y

B. un curador de peróxido.

11. Una composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida de las Reivindicaciones 9 o 10 en donde el curador de peróxido comprende un peróxido y opcionalmente un coagente.

20 12. Una composición polimérica de acrilato relleno con poliamida que consiste esencialmente en

A. la composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida de cualquiera de las Reivindicaciones 9-11; y

25 B. un relleno de refuerzo, el relleno de refuerzo está presente en la composición curable polimérica de acrilato en una cantidad que origina un incremento en la dureza Shore A de la composición polimérica de acrilato curada de no más que 20 puntos en comparación con la dureza Shore A de una composición de control que es de composición idéntica pero por la ausencia del relleno de refuerzo, en donde i) la composición curable polimérica de acrilato y la composición de control se forman en muestras de ensayo de 1 mm a 2,5 mm de espesor, se cura mediante la exposición a una temperatura de 175 °C durante 10 minutos en un molde cerrado a una presión de al menos 10 MPa, ii) la dureza Shore A de la composición polimérica de acrilato curada y la composición de control se determina según ASTM D 2240-06 (lectura de 1 segundo), y iii) y la composición polimérica de acrilato curada tiene una dureza Shore A mayor que 40.

30 13. Una composición curable polimérica de acrilato relleno con poliamida de cualquiera de las Reivindicaciones 9-12, en donde el curador comprende un peróxido orgánico.

14. Un procedimiento para preparar una composición elastomérica curada, comprendiendo el procedimiento las etapas de

35 A. proporcionar una composición curable polimérica de acrilato según cualquiera de las reivindicaciones 9-13; y

40 B. curar la composición curable polimérica de acrilato exponiendo la composición curable polimérica de acrilato a una temperatura de 160 °C a 200 °C durante 2 a 60 minutos para formar una composición elastomérica del polímero de acrilato entrecruzada, y opcionalmente exponer dicha composición entrecruzada a un pos curado a una temperatura de 160 °C a 200 °C, formando de este modo una composición elastomérica del polímero de acrilato con una dureza Shore A de al menos 40 como se determina según ASTM D 2240-06 (lectura de 1 segundo).

15. Una composición elastomérica curada preparada mediante el procedimiento de la Reivindicación 14.