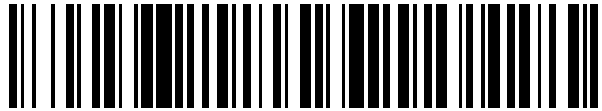


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 576**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2006 E 06786291 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 1907431**

54 Título: **Copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, compuestos y sus vulcanizados**

30 Prioridad:

**30.06.2005 US 695326 P**

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

**13.01.2014**

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)  
1007 MARKET STREET  
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**WU, YUN-TAI;  
STEWART, MARK AARON y  
YE, YI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 437 576 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

Copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, compuestos y sus vulcanizados

## Descripción

5 La invención se refiere a copolímeros de etileno procedentes de etileno y al menos dos comonómeros diferentes de acrilato de alquilo. La invención también se refiere a composiciones sometidas a formación de compuesto y vulcanizados curados que usan estos copolímeros. También se refiere a artículos procedentes de las composiciones.

## Antecedentes

10 Las industrias de automoción y transporte usan materiales elastoméricos (de tipo caucho) para un número de partes del compartimento del motor o del tren motriz que requieren propiedades elásticas tales como manguitos CVJ, juntas, juntas estancas, tubos flexibles, amortiguadores, etc. Estas partes requieren buena resistencia térmica y frente a aceite. Se ha proporcionado un número de materiales poliméricos sintéticos para estas aplicaciones. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 3.873.494 describe la vulcanización (entre otros) de un terpolímero elastomérico de etileno/(acrilato de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)/acrilato de (alquilo C<sub>5</sub> o mayor) en presencia de un sistema de curado de peróxido y un sistema de antioxidante que se acelera por medio de la presencia de un polímero de butadieno/acrilonitrilo. La patente de EE.UU. 4.275.180 describe una composición polimérica que comprende una mezcla reticulable o reticulada de (entre otros) un terpolímero de etileno/acrilato de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)/acrilato de (alquilo C<sub>5</sub> o mayor) y un polímero termoplástico. Las patentes de EE.UU. 3.883.472 y 3.904.588 describen terpolímeros de etileno/éster acrílico/monoéster de ácido butenodioico, sus compuestos y vulcanizados. La patente de EE.UU. 5.498.669 describe mezclas de dipolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros ácidos de etileno neutralizados (ionómeros) y peróxidos orgánicos, útiles para los procesos de curado continuos sin presión.

La publicación de solicitud PCT WO 05/010059 describe copolímeros de etileno que comprenden etileno copolimerizado con dos comonómeros diferentes de acrilato de alquilo que tienen un equilibrio de resistencia térmica y resistencia frente a aceite con intervalos de baja temperatura de transición vítrea.

25 Las tendencias en la industria de automoción requieren que los materiales elastoméricos usados en partes de automóviles tengan intervalos más amplios (tanto elevados como bajos) de capacidades de temperatura de servicio y buena resistencia frente a fluidos para alcanzar las nuevas demandas de rendimiento. También resulta deseable que estos elastómeros presenten resistencia mejorada frente a la fatiga dinámica. Dicha combinación de propiedades y coste moderado resulta altamente deseable.

## 30 Sumario de la invención

La invención proporciona copolímeros, composiciones sometidas a formación de compuesto que incluyen estos copolímeros y vulcanizados. Estos copolímeros se caracterizan por un peso molecular medio expresado en número más elevado y una distribución de peso molecular más estrecha (polidispersidad) que los copolímeros similares anteriores. Los vulcanizados exhiben una mejor resistencia frente a la fisuración por fatiga dinámica y resistencia térmica con respecto a los vulcanizados anteriores, al tiempo que se mantiene la resistencia frente a aceite con un intervalo más amplio de temperatura de operación.

40 Esta invención proporciona una composición que comprende un copolímero de etileno procedente de copolimerización de 1 a 40 % en peso, o de 20 a 30 % en peso, de un primer acrilato de alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo; y de 15 a 65 % en peso, o de 35 a 45 % en peso, de un segundo acrilato de alquilo diferente que tiene de 1 a 4 átomos en el grupo alquilo, basado en el peso total de etileno, primer y segundo acrilato de alquilo; siendo el resto etileno; y el copolímero tiene un peso molecular expresado en número ( $M_n$ ) por encima de 40.000, alternativamente por encima de 48.000, alternativamente por encima de 60.000; y preferentemente tiene un  $M_n$  de 40.000 ó 45.000 a 65.000, un índice en masa fundida (MI) de 3 a 30 g/10 minutos y una polidispersidad de 2,5 a 6, o de 2,5 a 5.

45 La invención también proporciona composiciones de compuestos (es decir, precursores para vulcanizados y en la presente memoria denominadas composiciones sometidas a formación de compuesto o simplemente compuestos) que comprenden los copolímeros anteriores y que además comprenden o se producen a partir de un agente de curado y opcionalmente uno o más aditivos incluyendo un antioxidante, un agente de liberación interna, un retardador de decoloración, un plastificante, un acelerador y una sustancia de relleno.

50 La invención también proporciona la composición sometida a formación de compuesto descrita anteriormente que además comprende o se produce a partir de al menos un polímero adicional que incluye un copolímero de acrilato de etileno y alquilo, un poli(copolímero de acrilato) o sus combinaciones.

55 La presente invención también proporciona vulcanizados que comprenden las composiciones anteriores sometidas a formación de compuesto que se curan (por ejemplo a temperaturas elevadas y presiones elevadas) durante el tiempo suficiente para reticular los polímeros, y que opcionalmente se someten a pos-curado (por ejemplo a

temperatura elevada y presión ambiental) para curar de manera adicional los vulcanizados.

La presente invención también proporciona un artículo que comprende o se produce a partir de una composición que se caracteriza como anteriormente o es el vulcanizado caracterizado como anteriormente, en el que el artículo incluye manguitos de unión de velocidad constante, manguitos para ejes-I, manguitos de semi-eje, manguitos para bujías de encendido, tubos flexibles, juntas estancas, juntas, amortiguadores, cinturones y revestimientos para protección de cables frente a la ignición.

La presente invención proporciona también un proceso que comprende poner en contacto etileno con un primer acrilato de alquilo a partir de 1 a 4 carbonos en el grupo alquilo, y un segundo acrilato de alquilo diferente que tiene de 1 a 4 carbonos en el grupo alquilo o combinaciones de dos o más de ellos; en una condición eficaz para producir un copolímero de etileno; el primer acrilato de alquilo comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso, el segundo acrilato de alquilo diferente comprende de aproximadamente 15 a aproximadamente 65 % en peso; el % en peso está basado en el peso total de etileno, primer y segundo acrilato de alquilo; y la condición incluye una temperatura de 120°C a 185°C una presión de 1900 a 2810 kg/cm<sup>2</sup> (de 186 MPa a 267 MPa) y una temperatura de alimentación de 30°C a 90°C.

También se proporciona el proceso que se caracteriza por comprender de manera adicional la combinación del copolímero de etileno con un agente de curado, opcionalmente uno o más aditivos, y opcionalmente uno o más polímeros para producir la composición sometida a formación de compuesto; opcionalmente conformar la composición sometida a formación de compuesto con la forma deseada y, de manera concurrente o secuencial, curar y posteriormente pos-curar la composición sometida a formación de compuesto para producir un vulcanizado o artículo; en el que el aditivo incluye un antioxidante, un agente de liberación interna, un retardador de decoloración, un plastificante, un acelerador, o una sustancia de relleno, o combinaciones de dos o más de ellos; el polímero adicional incluye un copolímero de acrilato de etileno y alquilo, un poli(copolímero de acrilato), o sus combinaciones; y el artículo incluye manguitos para uniones de velocidad constante, manguitos para ejes-I, manguitos para semi-ejes, manguitos para bujías de encendido, tubos flexibles, juntas estancas, juntas, amortiguadores, cinturones y revestimientos para protección de cables frente a la ignición.

La presente invención también proporciona composiciones que comprenden el copolímero descrito anteriormente y que además comprenden o se producen a partir de un segundo polímero que incluye materiales termoestables tales como resinas epoxi, resinas fenólicas, poli(resinas de éster) insaturadas o resinas de éster vinílico sometidas a curado posterior; o materiales termoplásticos; que opcionalmente comprenden sustancias de relleno, fibras de refuerzo (continuas, no continuas, tejidas o no tejidas) o estructuras fibrosas tales como pasta de papel. Esta invención también proporciona un artículo que comprende o se produce a partir de esta composición, en el que los artículos están fabricados a partir de procesos tales como revestimiento, laminado, moldeo, extrusión, enrollado de filamentos, calandrado o sus combinaciones y posteriormente curado.

La presente invención también proporciona el proceso caracterizado anteriormente que además comprende combinar el copolímero de etileno con un agente de curado, uno o más polímeros adicionales que incluyen materiales termoestables tales como resinas epoxi, resinas fenólicas, o resinas de éster vinílico sometidas a posterior curado o materiales termoplásticos tales como poliamidas, y opcionalmente uno o más aditivos que incluyen sustancias relleno, fibras de refuerzo, estructuras fibrosas de pasta de papel, o combinaciones de dos o más de ellos, para producir una composición sometida a formación de compuesto; y fabricar la composición sometida a formación de compuesto para dar lugar a un artículo; el artículo incluye placas de circuitos impresos, pastillas de freno o cubiertas para embrague; y la fabricación incluye revestimiento, laminado, moldeo, extrusión, enrollado de filamentos, calandrado o combinaciones de dos o más de ellos, y posteriormente curado.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona copolímeros que comprenden etileno y dos acrilatos de alquilo diferentes, que tienen un peso molecular medio expresado en número ( $M_n$ ) más elevado, un índice en masa fundida (MI) más bajo y preferentemente polidispersidad más baja que otros polímeros de las mismas proporciones de comonomero. Los copolímeros se pueden preparar llevando a cabo la copolimerización a una combinación de temperatura de reactor más baja, presión de reactor más elevada y temperatura de alimentación más elevada que las que se describen en las patentes de EE.UU. 3.883.472 y 3.904.588. Preferentemente, los copolímeros son copolímeros aleatorios.

La polidispersidad se define como el peso molecular medio expresado en peso dividido entre el peso molecular medio expresado en número ( $M_w/M_n$  o PD). Se pueden determinar estas propiedades de peso molecular por medio del uso de cromatografía de exclusión por tamaño.

"Copolímero" significa polímeros que contienen dos o más monómeros diferentes. Los términos "terpolímero" y "tetrapolímero" significan polímeros que contienen tres y cuatro monómeros diferentes, respectivamente.

Se pueden preparar los copolímeros descritos anteriormente llevando a cabo la copolimerización a una combinación de temperatura de reactor más baja, presión de reactor más elevada, y temperatura de alimentación más elevada, dando como resultado un peso molecular medio expresado en número más elevado ( $M_n$ ). La operación se lleva a cabo en un reactor presurizado a temperatura elevada, de 120°C a 185°C, o de 140°C a 165°C; presiones de reactor

de 1900 a 2810 kg/cm<sup>2</sup> (de 186 MPa a 267 MPa), o de 2065 a 2810 kg/cm<sup>2</sup> (de 196 a 267 MPa) y temperaturas de alimentación de 30°C a 90°C, o de 50°C a 90°C.

5 Los copolímeros exhiben una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) por debajo de -25°C, preferentemente por debajo de -30°C, y más preferentemente por debajo de -35°C, medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) o copolímero seco/desvolatilizado de acuerdo con el método ASTM E1358-98 (usando el punto de inflexión). La tasa de calentamiento es 10°C/minuto. En la presentación de los datos de T<sub>g</sub> a continuación, se aprecia que las mediciones estuvieron basadas en DSC, que es una medición representativa, directa y reproducible del cambio de morfología polimérica secundaria que contribuye a las propiedades a baja temperatura que se pueden atribuir al polímero, de por sí.

10 Los vulcanizados preparados a partir de los copolímeros proporcionan una mejor resistencia frente a la fatiga por flexión dinámica de los vulcanizados o artículos preparados a partir de los mismos, como se muestra por medio del ensayo de DeMattia a temperatura ambiente (23°C). El ensayo de DeMattia adivina el número de veces que se puede doblar una muestra de ensayo de forma repetida hasta producir la fisuración, lo que conduce al fallo total. Los copolímeros de peso molecular elevado con bajo % de peso de sitios de curado pueden mejorar la resistencia  
15 térmica y mejoran de manera adicional la resistencia a la fatiga dinámica a temperatura elevada de los vulcanizados.

Los vulcanizados de la presente invención también exhiben un aumento de volumen por inmersión en aceite (designado a continuación como "VI") menor que 110 %, preferentemente menor que 90 %, medido de acuerdo con ASTM D471-98 por medio de inmersión en aceite ASTM IRM 903 durante 168 horas a 150°C, con una formulación de compuesto libre de plastificante.

20 Los copolímeros comprenden etileno y al menos dos acrilatos de alquilo diferentes que tienen de 1 a 4 carbonos en el grupo alquilo. El grupo alquilo puede ser ramificado o no ramificado. Por ejemplo, los grupos alquilo pueden estar seleccionados entre metilo, etilo, n-butilo e iso-butilo. De este modo, los acrilatos de alquilo usados en la preparación de los terpolímeros y tetrapolímeros así como copolímeros superiores (por ejemplo, pentapolímeros, etc), pueden estar seleccionados entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de iso-butilo.  
25 Preferentemente, se usa acrilato de metilo o acrilato de etilo como primer acrilato de alquilo y el segundo acrilato de alquilo diferente tiene de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo (cuando se usa acrilato de etilo como primer acrilato de alquilo, el segundo acrilato de alquilo tiene 3 ó 4 átomos de carbono en el grupo alquilo). Las combinaciones de acrilatos de alquilo incluyen combinaciones de acrilato de metilo y un segundo acrilato de alquilo seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de iso-butilo. Acrilato de metilo y acrilato de n-butilo también es una combinación. El contenido total de acrilato que puede estar presente  
30 puede ser de 40 a 75 o de 47 a 70 % en peso del copolímero.

Por ejemplo, el primer acrilato de alquilo es acrilato de metilo, acrilato de etilo o sus combinaciones; el segundo acrilato de alquilo tiene 3 ó 4 átomos de carbono en el grupo alquilo; y el copolímero tiene un M<sub>n</sub> de 40.000 ó 45.000 a 65.000 y una polidispersidad de 2,5 a 5.

35 Etileno es el tercer componente del terpolímero. Como tal, etileno representa esencialmente el resto de copolímero con respecto a los dos o más acrilatos de alquilo diferentes requeridos; es decir, el etileno polimerizado está presente en los copolímeros en una cantidad complementaria.

Ejemplos de copolímeros incluyen copolímeros de etileno (E), acrilato de metilo (MA) y acrilato de n-butilo.

40 Se pueden incorporar pequeñas cantidades de otros comonómeros conocidos en la técnica en el copolímero con la condición de que no tenga lugar un aumento significativo de T<sub>g</sub> del copolímero. De este modo, por ejemplo, se contempla que se pueden usar pequeñas cantidades (un porcentaje bajo) de comonómero de metacrilato de alquilo además de los dos acrilatos de alquilo diferentes.

45 Se ajustan las cantidades de acrilatos de alquilo totales para proporcionar la cantidad requerida de unidades (-CO<sub>2</sub>-) en el copolímero final. Las unidades totales de (-CO<sub>2</sub>-) del polímero son la suma de los grupos ácido y éster de los dos o más comonómeros de acrilato. Se ha comprobado que la cantidad total de (-CO<sub>2</sub>-) (en porcentaje) determina la polaridad del polímero y, de este modo, afecta a la resistencia frente al aceite (es decir, la resistencia al hinchamiento en presencia de aceite). La reducción del porcentaje en peso del sitio de curado mejora la resistencia a la fatiga dinámica.

50 Además de afectar al hinchamiento en aceite, cada uno de los componentes que contienen (-CO<sub>2</sub>-) puede afectar a T<sub>g</sub> con un factor de ponderación diferente. Por ejemplo, acrilato de metilo puede aumentar el porcentaje de T<sub>g</sub> en un porcentaje en peso más que acrilato de n-butilo. La cantidad de etileno del copolímero puede depender de las cantidades de los componentes polares. Los porcentajes más elevados de etileno pueden contribuir a una menor T<sub>g</sub>, pero también puede lograrse a expensas de las propiedades elastoméricas deseadas. Es necesario optimizar la cantidad total de acrilatos y la distribución relativa de los dos acrilatos en base a las necesidades, en el objetivo final  
55 de capacidad a baja temperatura y resistencia frente a aceite. Con tal de que no haya componente que contenga insaturación en los polímeros y de que la química de curado permanezca sin modificar, la resistencia térmica sigue siendo la misma.

Nótese una composición que comprende un copolímero, en la que el primer acrilato de alquilo es metacrilato de metilo o acrilato de etilo, y el segundo acrilato de alquilo tiene 3 ó 4 átomos de carbono y el grupo alquilo; preferentemente el contenido total de acrilato comprende de 40 a 75 por ciento en peso, o de 47 a 70 por ciento en peso del copolímero, preferentemente en el que el primer acrilato de alquilo es acrilato de metilo y el segundo acrilato de alquilo es acrilato de n-butilo.

Nótese un copolímero en el que el primer comonomero de acrilato de alquilo es acrilato de metilo presente en el copolímero en una cantidad de 10 a 40 % en peso, y en el que el segundo comonomero de acrilato de alquilo es acrilato de n-butilo presente en el copolímero a partir de un límite inferior de 15 % en peso, cuando el acrilato de metilo está presente dentro del intervalo de 23 a 40 % en peso, y a partir de un límite inferior de 47 % en peso, cuando acrilato de metilo está presente a 10 % en peso, y a partir de un límite inferior que varía linealmente entre el límite inferior a 10 % en peso de acrilato de metilo y el límite inferior a 23 % en peso de acrilato de metilo hasta un límite superior de 35 % en peso cuando acrilato de metilo está presente a 40 % en peso y hasta un límite superior de 65 % en peso cuando acrilato de metilo está presente a 10 % en peso, y hasta un límite superior que varía linealmente entre 40 y 10 % en peso de acrilato de metilo.

Nótese un copolímero en el que el primer comonomero de acrilato de alquilo es acrilato de metilo presente en el copolímero en 15 a 30 % en peso y en el que el segundo comonomero de acrilato de alquilo es acrilato de n-butilo presente en el copolímero desde un límite inferior de 20 % en peso cuando el acrilato de metilo está presente dentro del intervalo de 27 a 30 % en peso y desde un límite inferior de 45 % en peso cuando acrilato de metilo está presente en 15 % en peso y desde un límite inferior que varía linealmente entre el límite inferior en 15 % en peso de metacrilato de metilo y el límite inferior a 27 % de metacrilato de metilo hasta un límite superior de 45 % en peso cuando metacrilato de metilo está presente a 30 % en peso y hasta un límite superior de 60 % en peso cuando metacrilato de metilo está presente a 15 % en peso y hasta un límite superior que varía linealmente entre 30 y 15 % en peso de acrilato de metilo.

Se pueden preparar fácilmente terpolímeros por medio de copolimerización de etileno y dos acrilatos de alquilo diferentes que tienen de 1 a 4 carbonos en el grupo alquilo; en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres que incluye, por ejemplo, compuestos de peróxigeno o compuestos azo.

La copolimerización se pueden llevar a cabo por medio de alimentación continua de etileno, el primer y segundo acrilatos de alquilo, un iniciador de radicales libres, y opcionalmente un disolvente tal como metanol (véase por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.028.674) en un autoclave agitado del tipo descrito en el documento US 2.897.183. De manera alternativa, se pueden emplear otros diseños de reactor de presión elevada con suficiente mezcla, tiempo de residencia, temperatura y control de presión, generalmente conocidos en la técnica como un autoclave, operado bien solo o en serie con o sin calentamiento o enfriamiento de etapas intermedias, con compartimientos múltiples y zonas de alimentación. Las dimensiones del reactor tales como volumen, longitud y diámetro también pueden afectar a las condiciones de operación. La tasa de conversión puede depender de variables tales como la temperatura de polimerización y presión, temperatura de alimentación de monómero, diferentes monómeros empleados, concentración de monómeros en la mezcla de reacción, y tiempo de residencia para el rendimiento deseado y composición de copolímero. Puede resultar deseable ajustar el tiempo de residencia y, en algunos casos, usar un telógeno (agente de transferencia de cadena/terminación de cadena) tal como propano, para contribuir a ajustar el peso molecular. La mezcla de reacción se retira de forma continua del autoclave. Una vez que la mezcla de reacción abandona el recipiente de reacción, se separa el copolímero de los monómeros que no han reaccionado y el disolvente (si se usa disolvente), por ejemplo, por medio de vaporización de los materiales no polimerizados y el disolvente, a presión reducida y a temperatura elevada. Las expresiones "temperatura de alimentación" y "temperatura de alimentación de monómero" se refieren a la temperatura a la cual se controlan los monómeros antes de su introducción en el interior del reactor.

Se puede llevar a cabo la polimerización en un reactor presurizado a temperatura elevada, de 120°C a 185°C, o de 140°C a 165°C; presiones de 1900 a 2810 kg/cm<sup>2</sup> (de 186 MPa a 267 MPa) o de 2065 a 2810 kg/cm<sup>2</sup> (de 196 a 267 MPa); y temperaturas de alimentación de 30°C a 90°C, o de 50°C a 90°C.

Los iniciadores de peróxido apropiados para el proceso de copolimerización pueden depender de las condiciones de operación del reactor, tales como temperatura y presión, comonomeros usados, concentración de comonomero e inhibidores que están típicamente presentes en los comonomeros disponibles comercialmente. Se puede emplear el iniciador neto en forma de un líquido, se puede disolver o diluir en un disolvente apropiado tal como líquidos minerales inodoros o se puede mezclar con otro iniciador diferente. Las clases comunes de peróxidos orgánicos útiles como iniciadores de radicales libres incluyen peróxidos de dialquilo, peroxi ésteres, peroxi dicarbonatos, peroxi cetales y peróxidos de diacilo. Ejemplos de peróxidos apropiados incluyen peróxido de di(3,3,5-trimetilhexanoilo), peroxipivalato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxidicarbonato de di(sec-butilo) y peroxineodecanoato de terc-amilo. Estos y otros peróxidos apropiados se encuentran disponibles con el nombre comercial de Luperox<sup>®</sup> de Arkema o el nombre comercial de Trigonox<sup>®</sup> de Akzo Nobel. Similarmente, se pueden usar iniciadores azo apropiados.

Una vez que la operación continua ha alcanzado el estado estacionario, la conversión total por paso de los monómeros hasta el polímero puede variar de 5 a 25 % en peso. El índice en masa fundida (MI) de un copolímero

se puede relacionar en líneas generales con su peso molecular; cuanto menor sea el MI mayor es el peso molecular. Los valores de MI se determinan a 190°C como se describe en el método de ensayo ASTM D 1238-01 (Procedimiento A, Condición 190/2,16). Los copolímeros tienen un MI que varía, dependiendo de las condiciones de polimerización o el uso de un aditivo de telógeno, normalmente pero no de forma limitante, de 3 a 30 g/10 minutos, o de 3 a 25 g/10 minutos. El porcentaje en peso de cada acrilato de alquilo se determina por medio de resonancia magnética nuclear de protón (RMN) o análisis de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR), tras calibración por medio de RMN.

Con frecuencia, la composición contiene algunos residuos de monómero de acrilato de alquilo. La retirada de los residuos de monómero generalmente se conoce en la técnica como etapa de desvolatilización o de terminación. Para preparaciones a pequeña escala de laboratorio, se puede conseguir la desvolatilización por medio de calentamiento en un horno de vacío durante un período de tiempo (por ejemplo, calentamiento hasta 140°C con un vacío de 635 mm de Hg durante cuatro horas). Para preparaciones a escala más grande, se pueden retirar los residuos por medio de procesado a través de un extrusor de husillo individual o doble con puertos de vacío a temperatura elevada. De manera opcional, en la terminación del copolímero se puede añadir un agente de liberación (tal como R2 listado en la Tabla A) a un valor de 0,1 a 1 % en peso con el fin de mejorar la manipulación.

De manera alternativa, se puede conseguir la terminación por medio del uso de una pequeña cantidad de peróxidos, o co-agentes o una combinación de ambos, inyectados en la masa fundida de polímero aguas arriba. Preferentemente, los peróxidos usados son los que se descomponen rápidamente dentro del intervalo de 150 a 250°C. Ejemplos de peróxidos apropiados incluyen peróxido de dicumilo, 1,1-di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-bis-(t-butilperoxi)-2,5-dimetil hexano y  $\alpha$ ,  $\alpha$ -bis(t-butilperoxi)-diisopropilbenceno. El peróxido se puede disolver en líquidos minerales. La cantidad de peróxido inyectada puede variar con los tipos de acrilato, el nivel de residuos, y las condiciones de procesado del extrusor de husillo doble. Un intervalo típico puede ser de 200 ppm a 8000 ppm, de manera alternativa de 500 ppm a 5000 ppm. Preferentemente, los niveles residuales del copolímero terminado están por debajo de 2500 ppm, más preferentemente por debajo de 1500 ppm e incluso más preferentemente por debajo de 1000 ppm. Se pueden usar co-agentes; por ejemplo, de 500 a 4500 ppm de triacrilato de trimetilol-propano, disponible como Sartomer 351. De manera opcional, se puede añadir un agente de liberación (tal como R2 listado en la Tabla A) a 0,1 a 1 % en peso con el fin de mejorar la manipulación.

En la operación de terminación, el diseño y tamaño del husillo puede afectar a la cantidad de polímero que se procesa y puede a su vez afectar a la selección de las variables de procesado apropiadas, incluyendo por ejemplo la velocidad de husillo, tiempo de residencia, temperatura, cantidades opcionales de peróxido y cantidades opcionales de co-agente. El experto en la técnica puede diseñar las variables de procesado apropiadas para lograr un equilibrio entre estas variables necesarias para la preparación de las composiciones terminadas apropiadas. El ajuste de las variables de terminación puede afectar a los niveles de monómeros residuales (es decir, comonómeros libres, medidos por medio de análisis del espacio de cabecera por cromatografía de gases) presentes en la composición terminada.

Los copolímeros de etileno terminados descritos anteriormente se mezclan con materiales adicionales (un proceso conocido en el técnica como formación de compuestos) para proporcionar una composición sometida a formación de compuesto que se puede curar (un proceso conocido en la técnica como vulcanización) para proporcionar un vulcanizado. Se pueden someter las composiciones a formación de compuesto y se pueden curar de acuerdo con los procedimientos siguientes.

La formación de compuesto implica combinar el copolímero terminado con ingredientes añadidos tales como agentes de curado, antioxidantes, agentes de liberación interna, retardadores de decoloración, plastificantes, aceleradores, sustancias de relleno y similares. Las composiciones sometidas a formación de compuesto preferidas y notables comprenden los copolímeros preferidos y notables descritos anteriormente.

De manera opcional, se pueden combinar los copolímeros o se pueden mezclar con copolímeros de acrilato de etileno y alquilo, que incluyen di- y terpolímeros de etileno que generalmente se conocen en la técnica (denominados materiales de tipo AEM); por ejemplo, un dipolímero de etileno/acrilato de metilo o un terpolímero de sitio de curado de etileno/acrilato de metilo/ácido con un peso molecular medio expresado en número menor que 40.000, y similares; así como también en combinación con poli(copolímeros de acrilato), como se conocen generalmente en la técnica (denominados materiales de tipo ACM); por ejemplo, acrilato de etilo/acrilato de butilo/acrilato de metoxietilo/sitio de curado y similares. Las mezclas con materiales de AEM (por ejemplo, etileno/acrilato de metilo/sitio de curado ácido con bajo peso molecular) pueden proporcionar una flexibilidad mejorada a baja temperatura así como una mejor resistencia frente a la fatiga dinámica. Las mezclas con materiales de ACM de poli(acrilato) (por ejemplo, acrilato de etilo/acrilato de butilo/acrilato de metoxietilo, acrilato de etilo/acrilato de butilo/sitio de curado y similares) pueden proporcionar una capacidad de procesado mejorada y flexibilidad a baja temperatura.

Los ingredientes de los compuestos (incluyendo el copolímero, agentes de curado, aditivos y/o polímeros adicionales) se pueden mezclar en un equipo conocido tal como un mezclador interno (por ejemplo, un mezclador de Banbury), un molino de dos rodillos y otros dispositivos de mezcla similares conocidos en la técnica para lograr una mezcla bien dispersada.

Tras la formación de compuesto, se pueden vulcanizar las composiciones. Las composiciones vulcanizadas preferidas y notables comprenden los copolímeros preferidos y notables y las composiciones sometidas a formación de compuesto descritas anteriormente. Se somete una mezcla de copolímero no reticulado (no vulcanizado) y un agente de curado, opcionalmente junto con varias sustancias de relleno, otros aditivos y/o polímeros, a una etapa de curado a valores suficientes de tiempo, temperatura y presión, con el fin de lograr un enlace químico covalente (es decir, reticulación). La vulcanización implica curar la composición sometida a formación de compuesto a temperatura elevada y presión elevada, durante el tiempo suficiente, para reticular el polímero (con frecuencia, denominado curado-prensa en preparaciones de laboratorio), seguido de un calentamiento de pos-curado opcional a presión ambiental para curar el elastómero de manera adicional. Por ejemplo, se puede conformar y curar el vulcanizado usando procedimientos conocidos a aproximadamente 160°C a aproximadamente 220°C durante aproximadamente 2 a 60 minutos. Se puede llevar a cabo el calentamiento de pos-curado de aproximadamente 160°C a aproximadamente 200°C durante una a varias horas.

Se pueden vulcanizar las composiciones sometidas a formación de compuesto, por ejemplo, en presencia de un sistema de curado de peróxido que comprende un peróxido y opcionalmente un co-agente. Peróxidos apropiados y co-agentes incluyen esencialmente cualquier sistema de curado generalmente conocido en la técnica, incluyendo los que se describen en la presente memoria, operativo a la temperatura que se emplea durante la vulcanización. Un peróxido preferido es  $\alpha,\alpha$ -bis-(t-butilperoxi)-diisopropilbenceno (disponible en GEO Specialty Chemicals con el nombre comercial de Vul-cup®). Se pueden emplear de 0,5 a 5 partes en peso de peróxido por cada 100 partes de polímero (phr) para vulcanizar una composición. Para una mezcla y manipulación seguras, se puede proporcionar el peróxido sobre un vehículo inerte.

El coagente o acelerador usado en el curado de peróxido puede ser, por ejemplo, N,N'-(m-fenilen) dimaleamida, trimetacrilato de trimetilopropano, tetraaliloxietano, cianurato de trialilo, diacrilato de tetrametileno, o poli(dimetacrilato de etileno y óxido de glicol). Un co-agente/acelerador preferido es N,N'-(m-fenilen) dimaleamida, disponible en DuPont Performance Elastomers como HVA-2. La cantidad de co-agente puede ser de 0 a 5 partes en peso de co-agente por cada 100 partes de polímero, preferentemente de 1 a 5 partes en peso por cada 100 partes de polímero.

Los vulcanizados pueden contener un sistema de antioxidante normalmente basado en, pero sin limitarse a, un antioxidante de éster de fósforo, un antioxidante fenólico impedido estéricamente, un antioxidante de amina, o una mezcla de dos o más de estos compuestos. La proporción de compuesto de antioxidante en la composición de vulcanización es de 0,1 a 5 partes en peso por cada 100 partes de polímero, preferentemente de 0,5 a 2,5 partes en peso por cada 100 partes de polímero. El antioxidante mejora el envejecimiento térmico al aire del vulcanizado. Por debajo del límite inferior de este intervalo, el efecto del antioxidante puede ser reducido. La proporción en peso del antioxidante fenólico o del antioxidante de amina con respecto al compuesto de fósforo en las mezclas puede ser de 0,5 a 3; preferentemente de aproximadamente 1.

Por ejemplo, el éster de fósforo puede ser, fosfito de tri(mono- y dinonilfenilo mezclados) fosfito, fosfato de tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo), poli(fosfonatos fenólicos) de alto peso molecular y 6-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi)bencil-6H-dibenz-[c,c][1,2]oxafosforin-6-óxido, o combinaciones de dos o más de ellos.

Los antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente apropiados pueden ser, por ejemplo, 4,4'-butilidenbis(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- $\alpha$ -dimetilamino-p-cresol y 4,4'-tiobis-(3-metil-6-t-butilfenol) o combinaciones de dos o más de ellos.

Los antioxidantes de amina incluyen, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-1,2-deshidroquinoina polimerizada; N-fenil-N'-(p-toluensulfonil)-p-fenilendiamina, N,N'-di( $\beta$ -naftil)-p-fenilendiamina y 4,4'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina o combinaciones de dos o más de ellos.

Las composiciones de antioxidante pueden contener fosfito de tri(mono- y dinonilfenilo mezclados) mezclado bien con 4,4'-butilidenbis(6-t-butil-m-cresol) o bien con 4,4'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina. Las composiciones de antioxidante particularmente preferidas contienen 4,4'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina (disponible comercialmente como Naugard® 445 de Chemtura).

Se pueden usar sustancias de relleno para reducir el coste y mejorar las propiedades mecánicas. Una composición vulcanizada puede contener de 25 a 60 ó 70 por ciento en volumen de sustancias de relleno, alternativamente de 30 a 120 ó 150 partes de sustancia de relleno por cada cien partes de polímero. Las sustancias de relleno apropiadas incluyen, por ejemplo pero no a modo de limitación, negro de carbono, carbonato de calcio, silicato de magnesio o sílice, de manera notable negro de carbono. La proporción preferida puede depender del efecto de refuerzo de la sustancia de relleno usada, que se puede ver influenciado por factores tales como el tamaño de partícula de la sustancia de relleno.

Los vulcanizados de los copolímeros libres de plastificante (terpolímero, tetrapolímeros y polímeros superiores) exhiben un hinchamiento en aceite menor que 110 %, preferentemente menor que 90 %; a un Tg menor que -25°C, preferentemente menor que -30°C, y más preferentemente menor que -35°C; y una resistencia frente al envejecimiento térmico similar y una resistencia frente a la fatiga dinámica mejorada en comparación con

copolímeros anteriores.

5 También se puede usar un copolímero de Tg bajo de peso molecular elevado en mezclas con copolímeros existentes procedentes de un acrilato de alquilo individual (por ejemplo, etileno/acrilato de metilo) así como con poliacrilatos (por ejemplo, acrilato de etilo/acrilato de butilo/acrilatos de metoxietilo, acrilato de etilo/acrilato de butilo) para rebajar la capacidad de temperatura para aplicaciones tales como manguitos, tubos flexibles, amortiguadores, juntas estancas y juntas.

Una vez que se ha producido la reticulación, las composiciones descritas en la presente memoria no son termoplásticas, de por sí, de forma que se pueden formar artículos preparados para dar lugar a la forma deseada por medio de procedimientos de moldeo o extrusión y se pueden curar forma concurrente o posterior.

10 Se pueden usar los vulcanizados en una amplia variedad de artículos de automoción y de sectores que no son de automoción, incluyendo manguitos CVJ, manguitos de bujías de encendido, manguitos de ejes-I, manguitos de semi-ejes y otros manguitos moldeados diferentes, revestimientos para protección de cables frente a la ignición, tubos flexibles, cinturones, amortiguadores, tubos, juntas estancas y juntas. Los tubos flexibles incluyen, pero no se limitan a, tubos flexibles de turbo-sobrealimentador, tubos flexibles para enfriadores de aire turbo diesel, tubos flexibles para  
15 acondicionamiento de aire, conductos de aire, cubiertas para tuberías de combustible y tubos flexible de venteo. Los vulcanizados también son útiles para amortiguadores torsionales de cigüeñal y partes para la gestión de ruido tales como arandelas aislantes.

20 Se pueden preparar los artículos sometiendo a formación de compuesto el copolímero con ingredientes añadidos tales como agentes de curado, antioxidantes, agentes de liberación interna, retardadores de decoloración, plastificantes, aceleradores, sustancias de relleno y similares y conformar la composición con la forma deseada por medio, por ejemplo, de moldeo por inyección, moldeo por compresión o moldeo por transferencia. Se mantienen las composiciones en los moldes a temperatura elevada y presión durante un período de tiempo para iniciar la reticulación (curado) y posteriormente se retiran las composiciones conformadas de los moldes y se calientan  
25 opcionalmente a presión ambiental (pos-curado) para continuar el curado.

En algunos casos tales como tubos flexibles, se puede formar la composición que se ha descrito anteriormente para dar lugar a un artículo conformado por medio de extrusión a través de un troquel diseñado de forma apropiada. Se puede conformar el artículo conformado inicialmente por medio de conformación con un mandril, al tiempo que se mantiene todavía plegable, antes del curado. Se pueden curar los tubos flexibles por medio de tratamiento con vapor  
30 sobre calentado, aire caliente o gases inertes calientes tales como nitrógeno para proporcionar el calor y la presión necesarios.

Algunos artículos pueden comprender elementos además de las composiciones descritas en la presente memoria. Por ejemplo, se pueden preparar artículos (por ejemplo, juntas aislantes) en las cuales se moldea la composición de la presente invención alrededor de un elemento de metal o de plástico. Se puede someter a extrusión otros artículos  
35 (por ejemplo, tubos flexibles) con fibras de refuerzo, estructuras fibrosas o cordaje incorporado en las mismas.

Aunque se comentan los copolímeros en la presente memoria fundamentalmente en términos de su uso en las composiciones capaces de formar vulcanizados elastoméricos, también se pueden usar en otras aplicaciones. Por consiguiente, la presente invención también proporciona composiciones que comprenden los copolímeros descritos anteriormente y además que comprenden o se producen a partir de un segundo polímero que incluye materiales  
40 termoestables tales como resina epoxi, resinas fenólicas o resinas de éster vinílico sometidas a curado posterior; o termoplásticos; que opcionalmente comprenden sustancias de relleno adicionales, fibras de refuerzo o estructuras fibrosas tales como pasta papelera. Las fibras de refuerzo pueden ser continuas o no continuas, tejidas o no tejidas. Las fibras pueden estar fabricadas a partir de vidrio, carbono (grafito), para-aramidas, meta-aramidas, metal o mineral. Los procesos de curado incluyen, por ejemplo pero sin limitarse a, el uso de sistemas basados en peróxido,  
45 o sistemas de amina di- y multifuncional, con aplicación de calor y opcionalmente presión.

Los copolímeros proporcionan, por ejemplo pero sin limitarse a, endurecimiento de las composiciones de poliamida (por ejemplo, a menos que 30 % en peso de polímero en la composición de poliamida). Las poliamidas incluyen las conocidas en la técnica. Generalmente, las poliamidas se pueden preparar a partir de lactamas o amino ácidos (por ejemplo, nailon-6 o nailon-11) o se pueden preparar a partir de la condensación de diaminas tales como  
50 hexametildiamina con ácidos dibásicos tales como ácido succínico, adípico o sebácico. También se incluyen los copolímeros y terpolímeros de estas poliamidas. Las poliamidas incluyen poliepsiloncaprolactama (nailon-6), polihexametilen adipamida (nailon-66), nailon-11, nailon-12, 12 y copolímeros y terpolímeros tales como nailon-6/66, nailon-6/12, nailon-66/12, nailon-6/66/610 y nailon-6/6T, o combinaciones de dos o más de ellos. Las poliamidas notables son poliepsiloncaprolactama (nailon-6), polihexametilen adipamida (nailon-66), en particular  
55 nailon-6, o combinaciones de dos o más de ellos. Además de las poliamidas descritas anteriormente, también se pueden usar otras poliamidas tales como poliamidas amorfas.

Se puede preparar un artículo que comprende o que se produce a partir de composiciones que comprenden el copolímero y que posteriormente comprenden al menos un polímero adicional a partir de procesos tales como



revestimiento, laminado, moldeo, extrusión, enrollado de filamentos, calandrado o sus combinaciones. Ejemplos de dichos artículos incluyen placas de circuitos impresos, pastillas de frenos, cubiertas para embrague y otros artículos fabricados a partir de los materiales termoestables endurecidos.

5 Aunque se ha mostrado particularmente la invención y se ha descrito con referencia a algunas de sus realizaciones, el experto en la técnica comprenderá que se pueden llevar a cabo varios cambios en forma y detalles sin alejarse del espíritu y alcance de la invención. Los siguientes ejemplos son únicamente ilustrativos, y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

**Ejemplos Comparativos**

10 Por ejemplo, se produjo un copolímero en un reactor de autoclave de escala piloto de alta presión a una temperatura de reactor de 145°C y una presión de 2180 kg/cm<sup>2</sup> (214 MPa), una temperatura de alimentación de 50°C con una tasa de alimentación de etileno de 6,8 kg/h, una tasa de alimentación de acrilato de metilo de 0,8 kg/h, una tasa de alimentación de acrilato de n-butilo de 1,3 kg/h, una tasa de alimentación de hidrógeno maleato de etilo de 72 g/h, una tasa de alimentación de disolvente de metanol de 0,45 kg/h, y una tasa de alimentación de telógeno de propano de 1,14 kg/h. Se usó iniciador de peroxidicarbonato de di(sec-butilo) (Luperox® 225 de Arkema), se diluyó hasta un volumen de 5 % en líquidos minerales inodoros.

15 Este proceso proporcionó un copolímero a una tasa media de 1,16 kg/h, con un MI medio de 24,8 g/10 minutos. El copolímero estuvo formado por 23 % en peso de MA, 40 % en peso de nBA y 3,2 % en peso de hidrógeno maleato de etilo, con un peso molecular medio expresado en número M<sub>n</sub> de 50.700 y una polidispersidad de 3,69.

20 Se prepararon otros copolímeros de forma similar y se recogen en la Tabla 1. En las Tablas "-" significa que no hay datos. Las cantidades de comonomeros en el copolímero final vienen indicadas en porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario.

Se determinó T<sub>g</sub> por medio de los métodos descritos previamente en las muestras desvolatilizadas (para muestras a escala de laboratorio, por medio de secado en horno de vacío a 140°C, vacío de G35 mm de Hg durante cuatro horas).

25 Se determinaron los pesos moleculares de los copolímeros usando una técnica de cromatografía de exclusión por tamaño (alternativamente conocida como GPC, Cromatografía de Permeabilidad de Gel) común en el campo. Se usó un sistema de cromatografía de exclusión por tamaño con multi-detector integrado, tal como GPCV 2000™ de Waters Corporation (Milford, MA). Es capaz de mantener una temperatura constante a lo largo de toda la trayectoria de una disolución polimérica desde el inyector hasta los detectores. Se usaron dos detectores continuos diferenciales en serie: un detector de índice de refracción y un detector de viscosímetro capilar. Había cuatro columnas de estireno-divinil benceno de 8 mm x 300 mm en el sistema, para la separación: dos GPC KF806M  
30 lienes, una GPC KF802 y una GPC KF-801, todas de Shodex (Japón). La fase móvil fue tetrahidrofurano estabilizado con 0,05 % de hidroxitolueno butilado (J. T. Baker, Phillipsburg, NJ). Se calibraron las columnas con un conjunto de 10 patrones de poliestireno (PS) de polidispersidad estrecha (< 1,1) con peso moleculares máximos de 580 hasta 7.500.000 (Polymer Laboratories). Se prepararon las muestras disolviendo el polímero en un disolvente de fase móvil a 40°C con agitación moderada continua sin filtración (sistema de preparación de muestra automático PL 260™ de Polymer Laboratories, Church, Stretton, Reino Unido). Se inyectó la muestra en la columna y se recogieron los datos. Las condiciones de operación fueron: temperatura, 40°C; caudal, 1,0 ml/min; volumen de inyección, 0,219 ml; tiempo de análisis, 90 minutos. Se analizaron los datos con el soporte lógico Empower™ 1,0 Chromatography  
40 Data Manager de Waters.

Se sometieron los copolímeros a formación de compuesto con componentes adicionales incluyendo agentes de curado, retardadores de decoloración, aceleradores, sustancias de relleno, coadyuvantes de liberación, antioxidantes y plastificantes (véase la Tabla A siguiente) de acuerdo con el siguiente procedimiento general.

45 Se mezclaron los respectivos ingredientes de partida en un mezclador de Banbury de tamaño B o OOC usando un procedimiento de mezcla de arriba-abajo y una temperatura de descarga de 100°C, seguido de mezcla adicional en un molino de dos rodillos a aproximadamente 25°C para lograr una mezcla homogénea. Se proporcionan las cantidades de los componentes en las Tablas siguientes en partes por cada cien partes de polímero (phr).

Tabla A

	Material	Nombre Comercial	Suministrador
Coadyuvantes de liberación/Retardador de decoloración			
R1	Octadecil Amina	Armeen® 18D	Akzo Nobel

## ES 2 437 576 T3

	Material	Nombre Comercial	Suministrador
R2	Éster Complejo de Fosfato Orgánico	Vanfre® VAM	R.T. Vanderbilt
R3	Ácido Esteárico		
Anti-oxidantes			
A1	4,4'-bis(a,a-dimetilbencil)-difenilamina	Naugard® 445	Chemtura
Plastificantes			
P1	Éter mixto/plastificante de éster	TP®-759	Rohm & Haas
Sustancias de relleno			
F1	Negro de Carbono (FEF N-550)		
Sistemas de Curado			
CA1	Carbamato de hexameten diamina	Diak™ N°. 1	DuPont Performance Elastomers
CA2	Di-orto-tolil-Guanidina (DOTG)		
CA3	Difenil Guanidina (DPG)		Swan

5 Se prepararon planchas vulcanizadas de 1,9 mm de espesor nominal por medio de prensa-curado de la composición sometida a formación de compuesto durante 5 a 10 minutos a 177°C (o 180°C) a una presión de aproximadamente 4140 kPa. Posteriormente, se sometieron los vulcanizados a pos-curado a 175°C durante una a cuatro horas a presión ambiental. Se prepararon similarmente planchas con un espesor nominal de 3 mm. Se cortaron las planchas para dar lugar a muestras para ensayo para evaluar la propiedad del material.

Se prepararon muestras para el ensayo de DeMattia por medio de moldeo de la composición sometida a formación de compuesto para dar lugar a muestras para ensayo durante 10 a 20 minutos a una temperatura de 177°C a 180°C y una presión de aproximadamente 4140 kPa y posterior pos-curado a 175°C durante cuatro horas a presión ambiental.

10 Se llevó a cabo el ensayo de deformación por compresión de acuerdo con ASTM D395-02. Se llevó a cabo el ensayo de envejecimiento térmico de acuerdo con ASTM D573-99. Se llevaron a cabo los ensayos de viscosidad de Mooney y decoloración de Mooney de acuerdo con ASTM D 1646-03. Se llevó a cabo el ensayo de MDR de acuerdo con ASTM D 5289-95 (re-aprobado en 2001). Se llevó a cabo el ensayo de DeMattia de acuerdo con ASTM D813-95 (re-aprobado en 2000). Se llevó a cabo el ensayo de envejecimiento frente a fluidos de acuerdo con ASTM D471-98.

15 Los siguientes Ejemplos ilustran materiales que comprenden copolímeros de etileno procedentes de etileno, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo y un comonomero de sitio de curado ácido adicional. En la Tabla 1, los Ejemplos 2 y 3 ilustran que la temperatura de reactor reducida y la temperatura de alimentación elevada son factores que elevan el peso molecular y rebajan la polidispersidad, en comparación con el Ejemplo Comparativo C1, un tetrapolímero a escala piloto. Se sometió cada copolímero a formación de compuesto en dos formulaciones.

20

Tabla 1

<u>Condiciones de Reacción</u>	Copolímero		
	C1	2	3
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	2180	2180	2180
Temperatura del reactor (°C)	165	145	145
Temperatura de alimentación (°C)	10	50	50
% en peso de etileno	32,8	33,5	34,1
% en peso de MA	22,6	22,9	22,9
% en peso de nBA	40,5	39,7	39,9

## ES 2 437 576 T3

<u>Condiciones de Reacción</u>	Copolímero		
	C1	2	3
% en peso de Sitio de Curado	4,1	3,9	3,2
Índice en Masa Fundida	60	21,4	22,4
Tg (seco), °C	-42,0	-42,0	-42,8
M <sub>n</sub> dividido entre 1000	39,2	50,0	50,7
M <sub>w</sub> dividido entre 1000	253	187,2	187,2
Polidispersidad	6,44	3,75	3,69

<u>Compuesto</u>	Composición sometida a formación de compuesto					
	<u>C101</u>	<u>102</u>	<u>103</u>	<u>C104</u>	<u>105</u>	<u>106</u>
Copolímero	C1	2	3	C1	2	3
Cantidad de copolímero, phr	100	100	100	100	100	100
A1	2	2	2	2	2	2
R3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
R2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
R1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
F1	70	65	65	55	50	50
P1	17,5	17,5	17,5	0	0	0
CA1	1,25	1,25	1,25	1,5	1,5	1,5
CA2	2	2	2	4	4	4
CA3	2	2	2	0	0	0
Total, phr	198,3	193,3	193,3	166,0	161,0	161,0

<u>VISCOSIDAD DE MOONEY del compuesto</u>	Propiedades de reserva					
	<u>C101</u>	<u>102</u>	<u>103</u>	<u>C104</u>	<u>105</u>	<u>106</u>
ML (1+4) a 100°C	40,0	44,9	32,7	46,0	56,0	50,0
<u>DECOLORACIÓN DE MOONEY, MS a 121°C</u>						
Mínima, mu	22,3	29,9	16,2	23,9	25,7	21,6
t(3), min	6,82	7,11	5,87	5,54	3,97	5,13
t(10), min	13,49	15,64	15,56	13,31	5,78	9,06
t(18), min	20,82	> 20	> 20	19,89	8,60	16,65
<u>MDR A 177°C, 0,5 ° Arc</u>						
ML, dNm	0,88	0,84	0,59	0,63	0,78	0,75
MH, dNm	6,98	8,00	7,79	11,84	14,06	14,06
ts2, min	1,44	1,38	1,56	1,20	0,97	1,22
t(50), min	1,95	2,22	2,52	2,83	2,51	3,43
t(90), min	10,46	14,41	14,65	11,95	13,27	15,13

Se vulcanizaron los compuesto de la Tabla 1 por medio de prensa-curado durante cinco minutos a 177°C y se sometieron a pos-curado durante cuatro horas a 175°C. Se sometió a ensayo el envejecimiento térmico y el envejecimiento por fluidos de estos y los resultados se muestran en la Tabla 2.

## ES 2 437 576 T3

Tabla 2 - Propiedades del Vulcanizado

Vulcanizado	<u>C111</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>C114</u>	<u>115</u>	<u>116</u>
Compuesto	C101	102	103	C104	105	106
<u>1) DEFORMACIÓN POR COMPRESIÓN, MÉTODO B, PELLAS PLEGADAS</u>						
Tras 70 horas a 150°C	24,5	24,7	22,2	20,5	19,6	19,3
<u>2) TENSIÓN-PRESIÓN Y DUREZA. ORIGINAL A 23°C</u>						
Dureza, Shore A, puntos	60,7	61,4	61,2	66,9	65,4	68,7
M 100 %, MPa 3,6	3,6	3,6	3,3	5,5	5,9	5,8
Tb, MPa	10,0	11,5	10,8	12,2	16,0	14,5
Eb, %	254	304	314	207	243	239
Desgarro, Troquel C, kN/m	20,5	25,4	26,8	25,6	25,9	28,9
Tg por DSC, Punto. Inflam., °C	-52,6	-51,2	-52,0	-41,3	-41,1	-41,9
Vulcanizado	<u>C111</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>C114</u>	<u>115</u>	<u>116</u>
<u>3A) TENSIÓN-PRESIÓN Y DUREZA TRAS ENVEJECIMIENTO 1 SEMANA A 150°C EN AIRE</u>						
Dureza, Shore A, puntos	68,7	62,8	63,7	68,7	66,9	70,0
M 100 %, MPa	4,2	3,7	3,5	6,1	6,3	5,8
Tb, MPa	9,5	10,6	10,8	12,1	16,0	14,8
Eb, %	258	284	312	194	241	247
<u>3B) TENSIÓN-PRESIÓN Y DUREZA TRAS ENVEJECIMIENTO DE 3 SEMANAS A 150°C EN AIRE</u>						
Dureza, Shore A, puntos	74,6	65,1	67,3	70,4	67,8	70,0
M 100 %, MPa	5,1	4,1	3,6	6,0	6,2	5,8
Tb, MPa	9,2	10,2	9,3	12,0	14,9	13,9
Eb, %	230	275	288	204	243	253
<u>3C) TENSIÓN-PRESIÓN Y DUREZA TRAS ENVEJECIMIENTO DE 6 SEMANAS A 150°C EN AIRE</u>						
Dureza, Shore A, puntos	78,2	67,9	68,2	71,1	67,7	69,8
M 100 %, MPa	5,8	4,2	3,9	6,5	6,2	5,8
Tb, MPa	8,7	9,4	10,8	11,6	14,4	13,1
Eb, %	186	251	261	185	228	255
<u>4) TENSIÓN-PRESIÓN Y DUREZA TRAS ENVEJECIMIENTO DE 1 SEMANA A 150°C EN ACEITE IRM 903</u>						
Dureza, Shore A, puntos	34,8	35,9	33,6	44,6	47,0	47,3
M 100 %, MPa	4,2	4,3	4,1	6,5	7,2	7,5
Tb, MPa	5,6	6,3	5,6	6,7	7,4	7,4
Eb, %	127	132	128	103	103	105
Cambio de volumen, %	89,6	91,1	99,4	85,6	84,9	88,6
Cambio de peso, %	65,0	67,0	74,0	63,9	64,7	66,7

La Tabla 3 ilustra vulcanizados de la Tabla 2, que muestran una mejor resistencia dinámica frente a la proliferación de fisuras, como viene indicado por medio de la comparación del Ejemplo 113 con el Ejemplo Comparativo C111.

## ES 2 437 576 T3

Tabla 3 - Proliferación de Fisuras de DeMattia a 23°C a una frecuencia de 2,5 Hz

Vulcanizado	<u>C111</u>	<u>112</u>	<u>113</u>	<u>C114</u>	<u>115</u>	<u>116</u>
Ciclos hasta 4,5 mm de longitud	150	780	1050	3	13	9
Ciclos hasta 8,5 mm de longitud	2000	5000	6700	95	180	165
Ciclos hasta 12,5 mm de longitud	6800	9400	18000	270	410	380

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición que comprende un copolímero de etileno procedente de la copolimerización de 10 a 40 % en peso de un primer acrilato de alquilo, y de 15 a 65 % en peso de un segundo acrilato de alquilo, basado en el peso total de etileno, primer y segundo acrilatos de alquilo, en la que
- 5 el primer acrilato de alquilo tiene de 1 a 4 carbonos en el grupo alquilo, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo o sus combinaciones;
- el segundo acrilato de alquilo difiere del primer acrilato de alquilo y tiene de 1 a 4, preferentemente 3 ó 4, átomos de carbono en el grupo alquilo;
- 10 el copolímero tiene un peso molecular medio expresado en número ( $M_n$ ) por encima de 40.000, preferentemente de 45.000 a 65.000; un índice en masa fundida (MI) de 3 a 30 g/10 minutos, y una polidispersidad de 2,5 a 6, preferentemente de 2,5 a 5.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer acrilato de alquilo es acrilato de metilo y el segundo acrilato de alquilo es acrilato de n-butilo.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que el primer acrilato de alquilo está presente de 10 a 40 % en peso y el segundo acrilato de alquilo está presente en el copolímero desde un límite inferior de 15 % en peso cuando el primer acrilato de alquilo está presente dentro del intervalo de 23 a 40 % en peso y desde un límite inferior de 47 % en peso cuando el primer acrilato de alquilo está presente en 10 % en peso y desde un límite inferior que varía linealmente entre el límite inferior a 10 % en peso del primer acrilato de alquilo y el límite inferior a 23 % en peso del primer acrilato de alquilo hasta un límite superior de 35 % en peso cuando el primer acrilato de alquilo está presente en 40 % en peso y hasta un límite superior de 65 % en peso cuando el primer acrilato de alquilo está presente en 10 % en peso y hasta un límite superior que varía linealmente entre 40 y 10 % en peso del primer acrilato de alquilo.
- 20 4. La composición de la reivindicación 2, en la que el primer acrilato de metilo está presente en el copolímero de 15 a 30 % en peso y el acrilato de n-butilo está presente en el copolímero desde un límite inferior de 20 % en peso cuando acrilato de metilo está presente dentro del intervalo de 27 a 30 % en peso y desde un límite inferior de 45 % en peso cuando acrilato de metilo está presente en 15 % en peso y desde un límite inferior que varía linealmente entre el límite inferior a 15 % en peso de acrilato de metilo y el límite inferior a 27 % en peso de acrilato de metilo hasta un límite superior de 45 % en peso cuando acrilato de metilo está presente en 30 % en peso y hasta un límite superior de 60 % en peso cuando acrilato de metilo está presente en 15 % en peso y hasta un límite superior que varía linealmente entre 30 y 15 % en peso de acrilato de metilo.
- 25 5. La composición de la reivindicación 1, 2, 3 ó 4 en la que el copolímero de etileno procede de 20 a 30 % en peso de acrilato de metilo; y de 35 a 45 % en peso de acrilato de n-butilo y el copolímero tiene un  $M_n$  de 45.000 a 65.000 y una polidispersidad de 2,5 a 5.
- 30 6. La composición de la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5 que además comprende un agente de curado, aditivos, y opcionalmente un polímero adicional en la que el aditivo incluye un antioxidante, un agente de liberación interna, un retardador de decoloración, un plastificante, un acelerador, una sustancia de relleno, o combinaciones de dos o más de ellos; el polímero adicional incluye un copolímero de acrilato de alquilo y etileno, un poli(copolímero de acrilato) o una de sus combinaciones; y la composición es opcionalmente una composición curada o pos-curada.
- 35 7. La composición de la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5 que comprende un agente de curado, un segundo polímero, y opcionalmente un aditivo en la que el segundo polímero incluye un material termoestable, un termoplástico o una de sus combinaciones; el material termoestable incluye una resina epoxi, una resina fenólica, una poli(resina de éster) insaturada, una resina de éster vinílico, o sus combinaciones; el aditivo incluye una sustancia de relleno, una fibra de refuerzo, una estructura fibrosa, o combinaciones de dos o más de ellos; y la composición es opcionalmente una composición curada.
- 40 8. Un artículo que comprende una composición que comprende o se produce a partir de
- 45 un copolímero de etileno, un agente de curado, un aditivo, y opcionalmente un polímero adicional en la que el copolímero de etileno es como se ha comentado en la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5; el aditivo incluye un antioxidante, un agente de liberación interna, un retardador de decoloración, un plastificante, un acelerador, una sustancia de relleno o combinaciones de dos o más de ellos; el polímero adicional incluye un copolímero de acrilato de etileno y alquilo, un poli(copolímero de acrilato) o sus combinaciones; y el artículo incluye manguitos de unión de velocidad constante, manguitos de ejes-I, manguitos de semi-ejes, manguitos de bujías de encendido, tubos flexibles, juntas estancas, juntas, amortiguadores, cinturones y revestimientos para protección de cables frente a la ignición; o un copolímero de etileno, un agente de curado, un segundo polímero, y opcionalmente un aditivo en el que el copolímero de etileno es como se ha citado en la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5; el segundo polímero incluye un material termoestable, un termoplástico o sus combinaciones; el material termoestable incluye una resina epoxi, una resina fenólica, una poli(resina de éster) insaturada, una resina de éster vinílico o sus combinaciones; el aditivo incluye una sustancia de relleno, una fibra de refuerzo, estructura fibrosa o combinaciones de dos o más de ellos; y
- 55

el artículo incluye placas de circuito impreso, pastillas de freno o cubiertas para embrague.

9. Un proceso que comprende poner en contacto etileno con un primer acrilato de alquilo, y un segundo acrilato de alquilo diferente, en condición eficaz para producir un copolímero de etileno en el que

el copolímero de etileno es como se ha citado en la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5;

5 el primer acrilato de alquilo tiene de 1 a 4 carbonos en el grupo alquilo;

el segundo acrilato de alquilo difiere del primer acrilato de alquilo y tiene de 1 a 4 carbonos en el grupo alquilo;

la condición incluye una temperatura de 120°C a 185°C o de 140°C a 165°C, una presión de 1900 a 2810 kg/cm<sup>2</sup> o de 2065 a 2810 kg/cm<sup>2</sup>; y una temperatura de alimentación de 30°C a 90°C o de 50°C a 90°C.

10 El proceso de la reivindicación 9 que además comprende combinar el copolímero de etileno con un agente de curado, un aditivo, un polímero adicional, o combinaciones de dos o más de ellos para producir una composición sometida a formación de compuesto; opcionalmente conformar la composición sometida a formación de compuesto para dar lugar a la forma deseada y, de manera concurrente o secuencial, curar y opcionalmente pos-curar la composición sometida a formación de compuesto en el que

15 el aditivo incluye un antioxidante, un agente de liberación interna, un retardador de decoloración, un plastificante, un acelerador, una sustancia de relleno, o combinaciones de dos o más de ellos;

el polímero adicional incluye un copolímero de acrilato de alquilo y etileno, un poli(copolímero de acrilato) o sus combinaciones;

y

20 el artículo incluye manguitos de uniones de velocidad constante, manguitos de ejes-I, manguitos de semi-ejes, manguitos de bujías de encendido, tubos flexibles, juntas estancas, juntas, amortiguadores, cinturones y revestimientos para protección de cables frente a la ignición.

11. El proceso de la reivindicación 9, que además comprende combinar el copolímero de etileno con un agente de curado, un segundo polímero, o un aditivo, o combinaciones de dos o más de ellos para producir una composición sometida a formación de compuesto; fabricar la composición sometida a formación de compuesto para dar lugar a un artículo; y curar el artículo en el que

25 el aditivo incluye una sustancia de relleno, fibra de refuerzo, estructura fibrosa o combinaciones de dos o más de ellos;

30 el segundo polímero incluye un material termoestable, un termoplástico o sus combinaciones; el material termoestable incluye una resina epoxi, una resina fenólica, una poli(resina de éster) insaturada, una resina de éster vinílico o sus combinaciones;

el artículo incluye una placa de circuito impreso, una pastilla para frenos o cubiertas para embrague; y

la fabricación incluye revestimiento, laminado, moldeo, extrusión, enrollado de filamentos, calandrado o combinaciones de dos o más de ellos.