

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 297**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2009 E 09748393 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2328956**

54 Título: **Nuevo material elastomérico y procedimiento de preparación para obtenerlo**

30 Prioridad:

18.09.2008 FR 0856270

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

31.03.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**HIDALGO, MANUEL y
DEBAUD, FABIEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 452 297 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

Nuevo material elastomérico y procedimiento de preparación para obtenerlo

5 La invención se refiere a un material elastomérico que comprende puentes de reticulación de enlaces covalentes, obtenidos mediante reticulación química permanente no termorreversible y, por otro lado, puentes de reticulación de enlaces no covalentes, en particular termorreversibles obtenidos mediante modificación de cadenas de polímeros con el fin de hacerlas portadoras de grupos asociativos capaces de formar dichos enlaces no covalentes. La modificación de las cadenas con los grupos asociativos puede ser hecha mediante funcionalización, en particular con la ayuda de monómeros funcionales utilizados en el momento de la polimerización o mediante injertado.

10 Es bien sabido que los materiales elastoméricos obtienen la mayor parte de sus buenas propiedades de aplicación cuando están reticulados. La reticulación de los elastómeros les aporta, no solamente una mejora de las propiedades mecánicas, sino también un aumento del intervalo de temperatura en el cual mantienen las propiedades elásticas y de flexibilidad que los caracterizan.

15 Así, por ejemplo, el caucho natural, obtenido del látex del árbol del caucho necesita la reticulación para obtener todas sus propiedades de estabilidad dimensional y de elasticidad; sin la reticulación, el caucho natural es un material pegajoso poco útil en la mayor parte de los casos.

20 Tanto el caucho natural como su reticulación para hacerlo útil ya eran conocidos por las civilizaciones precolombinas como los mayas que lo utilizaban, entre otras cosas, para la fabricación de pelotas resilientes utilizadas en el conocidísimo juego de la pelota. Los métodos de fabricación de este material, denominado *ulli* en náhuatl, lengua de los aztecas, y dando origen al nombre español (Méjico) *hule*, y en particular aquellos que permiten la reticulación, se han perdido, no obstante, después de la caída de estas civilizaciones. La reticulación química del caucho, en particular la reticulación mediante el azufre, procedimiento conocido en la actualidad con el nombre de vulcanización, debe mucho a los trabajos de Charles Goodyear quien, por otro lado, buscaba más realizar un revestimiento impermeable a partir del látex natural que un material elástico resiliente.

25 La reticulación química se caracteriza por la creación de enlaces químicos covalentes entre cadenas de polímeros del material elastomérico de base, por ejemplo el caucho natural. De esta manera, las cadenas de polímeros, en general bastante largas, vienen a formar una red tridimensional a menudo representada en dos dimensiones bajo el aspecto de una red cuyas mallas están más o menos compactas, en función de la densidad de reticulación (o la densidad de nudos de reticulación). La densidad de reticulación tiene una influencia primordial en las propiedades principales de la red química elastómera como el modulo elástico de tracción o de compresión, la dureza, la resistencia al desgarro, las propiedades de rotura (tensión, alargamiento).

35 Existen numerosos métodos de reticulación química permanente, no termorreversible, de materiales elastómeros, entre los cuales, los más utilizados son los basados en compuestos sulfúricos, útiles para la reticulación de materiales elastoméricos conteniendo las insaturaciones en sus cadenas principales, como el poliisopreno natural o de síntesis, el polibutadieno, el policloropreno y sus copolímeros, en particular con el estireno, el acrilonitrilo y los monómeros acrílicos. El azufre es capaz de formar puentes mono, bi o polisulfúrico entre dos cadenas, mediante reacción con insaturaciones presentes inicialmente en éstas. Otro método muy habitual es el de la reticulación química con peróxidos que a través de reacciones radicales provocan los arranques de radicales H• en las cadenas de polímeros, las cuales se encuentran entonces capaces de unirse mediante la recombinación de radicales C• así creados.

40 Los métodos industriales de reticulación química de elastómeros requieren formulaciones más o menos complejas, en las cuales podemos encontrar, por ejemplo, además de los agentes de reticulación principales como el azufre o los peróxidos, los aceleradores, las cargas, los estabilizantes térmicos y antirradiación, los "shortstoppers" o agentes mediador...

45 La reticulación química no termorreversible de los elastómeros presenta numerosas ventajas en términos de propiedades mecánicas y térmicas de éstos, pero implica el inconveniente, a veces mayor, de generar materiales termofijos que solo pueden utilizarse una vez y esto, durante un tiempo, a veces corto antes de la reacción de reticulación. En efecto, cuando la reticulación química es permanente, una vez que el material está reticulado, no puede volverse a trabajar o reciclar termomecánicamente.

50 Para paliar este gran inconveniente, a lo largo del siglo XX se han desarrollado nuevas tecnologías para la obtención de materiales elastoméricos de reticulación no permanente. Ésta se denomina también reticulación reversible o reticulación física, claramente diferente de la reticulación química permanente. Los materiales elastoméricos de reticulación no permanente pueden, por lo tanto, trabajarse de nuevo termomecánicamente, en particular a través de técnicas utilizadas clásicamente empleadas para los polímeros, como la extrusión, la inyección, las diferentes técnicas de moldeo como el rotomoldeo, forman la familia de los elastómeros termoplásticos. Uno de los medios

más comunes para obtener los materiales elastoméricos termoplásticos consiste en fabricar los copolímeros en bloques que comprenden de manera alternada o multialternada segmentos flexibles de tipo elastómero no reticulado y segmentos rígidos. Los ejemplos de copolímeros en bloques que pueden servir como elastómeros termoplásticos son los copolímeros en bloques estirénicos como los poliestireno-b-butadieno-b-estireno (SBS), o los poliestireno-b-isopreno-b-estireno (SIS). Los bloques rígidos, aquí los bloques poliestireno se asocian entre ellos constituyendo, a las temperaturas de utilización (inferiores a la temperatura de transición vítrea o a la temperatura de ablandamiento de los bloques rígidos), los nódulos en el seno de una matriz flexible formada por bloques flexibles. Eso se consigue ajustando la proporción de dos tipos de bloques. De esta manera, el material se comporta como un conjunto de cadenas flexibles elastoméricas, unidas entre sí por agregados de bloques rígidos que sirven como nudos de reticulación. Sin embargo, como los bloques rígidos pueden ablandar y eventualmente gotear por aumento de la temperatura, el material puede ser desestructurado y por lo tanto, trabajado de nuevo o procesado termomecánicamente. Los nudos de reticulación formados por los bloques rígidos son, por lo tanto, nudos no permanentes o nudos físicos.

Es también posible obtener los elastómeros termoplásticos mediante dispersión en una matriz termoplástica no elastómera, de una fracción de fase elastómera reticulada o no. Esta estrategia compuesta permite aportar la elasticidad y el comportamiento cauchótico a una matriz termoplástica que puede ser procesada nuevamente.

Otra estrategia de formación de sitios susceptibles de reticular físicamente en el seno de las cadenas de polímeros de base, es la modificación química de estas cadenas mediante funcionalización o mediante injertado. Se trata de incluir, mediante funcionalización con la ayuda de monómeros funcionales introducidos durante la polimerización o mediante injertado, de preferencia injertado covalente, en las cadenas de base, los restos autocomplementarios capaces de asociarse entre ellos a través de interacciones físicas no permanentes como las interacciones iónicas, los enlaces de hidrógeno, las interacciones ion-dipolo, dipolo-dipolo.

También es posible introducir en las cadenas elastoméricas de base, restos complementarios diferentes entre ellos, pero susceptibles de reaccionar a través de una reacción química termorreversible. En este caso particular, no hablamos de reticulación física, sino de reticulación química reversible; en todo caso, este tipo de reticulación como la reticulación física propiamente dicha, no es permanente a diferencia de la reticulación química clásica.

La solicitud de la patente US6746562 describe diferentes sistemas donde las cadenas elastoméricas de base han sido injertadas sea con los restos capaces de reaccionar químicamente de manera reversible, sea con los restos capaces de interactuar físicamente mediante enlaces no covalentes como los enlaces de hidrógeno. En los dos casos, el resultado es el de la obtención de materiales elastoméricos termorreversibles y, por lo tanto, susceptibles de ser trabajados de nuevo o conformados o reciclados. La reticulación reversible puramente física o basada en las reacciones químicas reversibles como descritas anteriormente tiene, a pesar de todo, el importante inconveniente, en comparación con la reticulación química clásica de no permitir llegar al rendimiento de muy alto nivel de los cauchos químicamente reticulados, en particular en términos de propiedades mecánicas como la resistencia a la fluencia y el comportamiento elástico en los intervalos de temperatura suficientemente amplios.

El artículo "New thermoreversible and combined networks via hydrosilylation with neutral Pt (II)-complexes" de J. SCHADEBRODT et Al. describe un material termoplástico elastomérico que presenta una red tridimensional que presenta a la vez nudos de reticulación química y nudos de reticulación física, obtenida mediante hidrosililación de un polidieno en presencia de un catalizador específico, después de la reticulación química del polímero así obtenido con los oligodimetilsiloxanos de terminaciones híbridas.

La solicitante ha encontrado ahora que es posible reticular de otro modo las cadenas de polímeros de baja, media o alta masa molecular tanto con una reticulación química clásica y, por lo tanto, permanente, y una reticulación reversible, de preferencia física y aún más preferentemente a base de enlaces de hidrógeno. El resultado es la obtención de materiales que tienen una buena estabilidad dimensional y buenas propiedades mecánicas gracias a la reticulación química permanente, al mismo tiempo que son más fáciles de utilizar y tienen propiedades particulares, como por ejemplo las propiedades mecánicas modulables, consecuencia de la introducción de un modo de reticulación diferente (no permanente) y susceptible de evolucionar en función de los parámetros del entorno de utilización, como, por ejemplo, la temperatura o el tiempo característico de sollicitación.

La invención tiene por lo tanto por objeto un material elastomérico que comprende cadenas de polímeros flexibles asociadas entre sí, por una parte, por los puentes de reticulación de enlaces covalentes permanentes y, por otra parte, por los puentes de reticulación de enlaces no covalentes tal y como se define en la reivindicación 1.

Por puentes de reticulación de enlaces covalentes permanentes, se entienden en el sentido de la presente invención, los puentes de reticulación no termorreversibles, ya que, cuando la reticulación química es permanente, una vez que el material ha reticulado, no puede ser trabajado de nuevo o reciclado termomecánicamente.

Por puentes de reticulación de enlaces no covalentes, se entienden en el sentido de la presente invención, los puentes de reticulación susceptibles de disociarse de manera reversible en función de la variación de los parámetros del entorno de utilización, como la temperatura o el tiempo de sollicitación mecánica.

5 Por "polímero flexible" se entiende en el sentido de la presente invención un polímero cauchótico que presenta una temperatura de transición vítrea inferior a su temperatura de utilización, dicho de otro modo, un material polímero flexible a la temperatura de utilización. Tal material presenta de preferencia un módulo de Young, medido a la temperatura de utilización, comprendido entre 10 000 Pa y 100 000 000 Pa, y, de preferencia, comprendido entre 50 000 Pa y 10 000 000 Pa.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de obtención de un material de acuerdo con la invención.

10 A título de preámbulo, se observará que la expresión "comprendido entre" debe interpretarse, en la presente descripción, como que incluye los límites citados.

15 Los materiales de acuerdo con la invención pueden obtenerse puenteando las cadenas de polímeros flexibles según los mecanismos de reticulación química permanente o no termorreversibles y los mecanismos de reticulación reversible. La siguiente descripción describe más en detalle los polímeros flexibles utilizables según la invención, la reticulación química de estos últimos para formar los puentes de reticulación química permanente, así como la funcionalización o injertado del polímero para formar los puentes de reticulación reversibles.

Polímeros flexibles

Entre los polímeros de base flexible, útiles para la preparación de los materiales de la invención, pueden citarse como ejemplos no exclusivos, el polibutadieno, el poliisopreno, el policloropreno y sus versiones hidrogenadas, el 20 poliiobutileno, los copolímeros de bloques de polibutadieno y del isopreno con el estireno, así como sus versiones hidrogenadas como el poliestireno-b-butadieno (SB), el poliestireno-b-butadieno-b-estireno (SBS), el poliestireno-b-isopreno-b-estireno (SIS), los poliestireno-b-(isopreno-estad.-butadieno)-b-estireno o poliestireno-b-isopreno-b-butadieno-b-estireno (SIBS), el SBS hidrogenado (SEBS), el poliestireno-b-butadieno-b-metil metacrilato (SBM), así como su versión hidrogenada (SEBM), el polimetilmetacrilato-b-acrilato de butilo-b-metil metacrilato (MAM), el 25 poliestireno-b-acrilato de butilo-b-estireno (SAS), los copolímeros estadísticos del butadieno con el estireno (SBR) y el acrilonitrilo (NBR) y sus versiones hidrogenadas, los cauchos butilo o halogenados, los polietilenos, los polipropilenos, los copolímeros etileno-alcohol vinílico, los copolímeros de etileno-propileno y de etileno-propileno-dieno (EPDM), los copolímeros del etileno con los monómeros acrílicos y vinílicos como los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, los copolímeros de etileno, acetato de vinilo, y anhídrido maleico, disponible en la sociedad 30 ARKEMA bajo la denominación comercial OREVAC®, los copolímeros de etileno, éster acrílico, los copolímeros de etileno, éster acrílico, anhídrido maleico, los copolímeros de etileno, éster acrílico, éster acrílico funcional como el acrilato o metacrilato de glicidilo, disponible en la sociedad ARKEMA bajo la denominación comercial LOTADER®, los polímeros o copolímeros acrílicos flexibles como las resinas a base de ésteres metacrílicos tales como el poliacrilato de butilo y sus copolímeros con el estireno, u otros monómeros acrílicos o vinílicos, así como sus 35 mezclas.

A título preferencial, como polímero flexible se utiliza uno o varios elastómeros seleccionados de la lista que se presenta a continuación que son ventajosos para la fabricación de objetos de caucho.

Así, de manera preferida, el polímero flexible según la invención puede comprender uno o varios elastómeros diénicos. Por elastómeros diénicos, se entiende más exactamente:

40 (1) los homopolímeros obtenidos mediante polimerización de un monómero dieno conjugado que tenga de 4 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo: el butadieno-1, 3, el metil-2 butadieno-1, 3, el dimetil-2,3 butadieno-1,3, el dietil-2, 3 butadieno-1, 3, el metil-2 etil-3 butadieno-1, 3, el cloro-2 butadieno-1, 3, el metil-2 isopropil-3 butadieno-1, 3, el fenil-1 butadieno-1, 3, el pentadieno-1,3, el hexadieno-2,4;

45 (2) los copolímeros obtenidos mediante copolimerización de al menos dos de los dienos conjugados precitados entre ellos o mediante copolimerización de uno o varios de los dienos conjugados precitados con uno o varios monómeros insaturados etilénicamente seleccionados entre:

los monómeros vinilos aromáticos que tengan de 8 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo: el estireno, orto-, meta- o parametilestireno, la mezcla comercial "vinil-tolueno", el paraterciobutilestireno, los metoxiestireno, los cloroestireno, el vinilmesitileno, el divinilbenceno, el vinilnaftaleno;

50 los monómeros nitrilos vinílicos que tengan de 3 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo;

los monómeros ésteres acrílicos derivados del ácido acrílico o del ácido metacrílico con los alcoholes que tengan de 1 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de etil-2 hexilo, el metacrilato de metil, el metacrilato de etilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de isobutilo;

5 los copolímeros pueden contener entre el 99% y el 20% en peso de unidades diénicas y entre el 1% y el 80% en peso de unidades vinilos aromáticos, nitrilos vinilos y/o ésteres acrílicos;

(3) los copolímeros ternarios obtenidos mediante copolimerización de etileno, de una α -olefina que tenga 3 a 6 átomos de carbono con un monómero dieno no conjugado teniendo de 6 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo los elastómeros obtenidos a partir de etileno, de propileno con un monómero dieno no conjugado del tipo precitado como particularmente el hexadieno-1, 4, el etilideno norborneno, el dicitlopentadieno (elastómero EPDM);

(4) el caucho natural;

(5) los copolímeros obtenidos mediante copolimerización de isobuteno y de isopreno (caucho butilo), así como las versiones halogenadas, en particular cloradas o bromadas, de estos copolímeros;

(6) una mezcla de varios de los copolímeros precitados (1) a (5) entre ellos.

15 Los polímeros utilizables según la invención pueden obtenerse según las técnicas clásicas de polimerización bien conocidas por el especialista.

Modificación del polímero mediante reticulación química

La reticulación química permanente se efectúa por medios clásicos tales como la vulcanización al azufre, la reticulación con los peróxidos o la reticulación con los agentes de reticulación al menos bifuncionales capaces de reaccionar químicamente con los sitios reactivos presentes en al menos dos cadenas de polímeros. Todas las combinaciones químicas posibles entre sitios reactivos en cadenas de polímeros y agentes de reticulación al menos bifuncionales son útiles, puesto que permiten la creación de puentes de reticulación química, enlaces covalentes permanentes entre cadenas de polímeros. Así, por ejemplo, para un polímero de base que presenta sitios reactivos de tipo ácido carboxílico, un agente reticulante apropiado puede ser toda molécula al menos difuncional susceptible de reaccionar químicamente con estos sitios reactivos, como por ejemplo, una diamina, un diol, un diepoxi, un diisocianato, y sus combinaciones respectivas como por ejemplo un alcohol amino. En otro ejemplo, para un polímero de base constando de sitios reactivos de tipo epoxi (o glicidilo), los agentes reticulantes, al menos bifuncionales frente a los epoxi pueden ser, por ejemplo, las aminas primarias, las diaminas, los dioles, los diácidos carboxílicos

30 Modificación del polímero mediante injertado o mediante funcionalización para incluir restos asociativos reversibles

La reticulación reversible, que es posible gracias a la presencia de puentes de reticulación de enlaces no covalentes en el material objeto de la invención, requiere la introducción o la inclusión de grupos asociativos en las cadenas de polímero flexible.

35 De acuerdo con una forma preferida de la invención, las asociaciones reversibles creadas son asociaciones físicas y de acuerdo con una forma todavía más preferida de la invención, las asociaciones físicas son enlaces de hidrógeno.

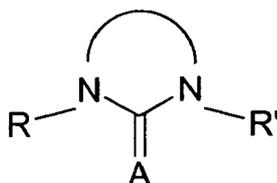
De preferencia, los polímeros utilizados en el material objeto de la invención están modificados de manera que estos polímeros portan los grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado.

40 Para hacer esto, un agente de modificación se puede hacer reaccionar con el polímero a modificar. Concretamente, la modificación del polímero puede ser realizada mediante injertado, es decir mediante la reacción de dicho polímero con un agente de modificación que porta, por una parte, un grupo asociativo basado en un heterociclo nitrogenado y, por otra parte, un grupo reactivo, escogido por ejemplo entre los grupos amino, mercaptano, epoxi, isocianato, anhídrido, alcohol, ácido, de preferencia amino, formando dicho grupo reactivo un enlace covalente con una función reactiva, tal y como una función ácida, anhídrida, alcohol, mercaptano, amina, epoxi o isocianato de preferencia anhídrida o epoxi, portada por dicho polímero.

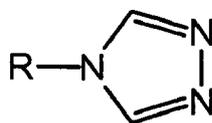
45 Por "grupos asociativos" se entienden los grupos susceptibles de asociarse unos con otros mediante enlaces de hidrógeno, iónicos y/o hidrofóbicos. Se trata de acuerdo con una forma preferida de la invención de grupos susceptibles de asociarse mediante enlaces de hidrógeno, que comprenden un heterociclo nitrogenado, de preferencia dinitrogenado, generalmente de 5 o 6 eslabones. Los ejemplos de grupos asociativos utilizables de acuerdo con esta manera preferida de la invención son los grupos imidazolidinilo, triazololilo, triazonilo, bis-ureilo, ureido-pirimidilo. El grupo imidazolidinilo es preferido.

Otra manera de modificar los polímeros utilizados en el material objeto de la invención de forma que estos polímeros porten los grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado, es la funcionalización del polímero durante su polimerización por medio de monómeros funcionales susceptibles de copolimerizar y, por lo tanto, de insertarse de este modo en la propia estructura de las cadenas del polímero portando dichos grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado. Pueden citarse a título de ejemplo los monómeros que permiten la introducción de grupos imidazolidinilo en el polímero, el metacrilato de etilimidazolidona y la metacrilamida de etilimidazolidona.

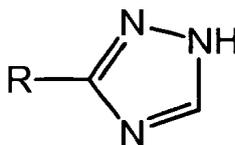
El agente de modificación puede así responder a cualquiera de las fórmulas (B1) a (B4):



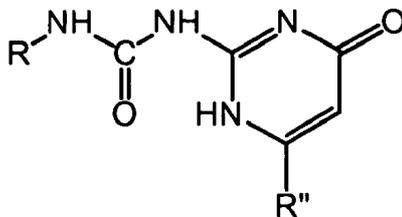
(B1)



(B2)



(B3)



(B4)

donde:

R indica un resto que contiene al menos un grupo reactivo, incluido un grupo polimerizable (en caso de introducción mediante copolimerización con los monómeros funcionales portadores de los grupos asociativos).

15 R' indica un átomo de hidrógeno,

R'' indica un átomo de hidrógeno o un grupo cualquiera,

A indica un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo -NH, de preferencia un átomo de oxígeno.

Los ejemplos preferidos de agentes de modificación son la 2-aminoetilimidazolidona (UDETA), la 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidona (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-aminoetil)amino]etil}amino)etilimidazolidona (UTEPA), la N-(6-aminoetil)-N'-(6-metil-4-oxo-1,4-dihidropirimidin-2-il)urea (UPy), el 3-amino-1,2,4-triazol (3-ATA) y el 4-amino-1,2,4-triazol (4-ATA). La UDETA es preferida para una utilización en la presente invención.

Algunos de los compuestos pueden obtenerse mediante reacción de la urea con una poliamina. Por ejemplo, la UDETA, la UTETA y la UTEPA pueden ser preparadas haciendo reaccionar la urea con la dietilentriamina (DETA), la

trietilentetramina (TETA) y la tetraetilenpentamina (TEPA), respectivamente.

Cuando la introducción de grupos asociativos se realiza mediante injertado, el procedimiento de injertado se realiza haciendo reaccionar el agente de modificación y el polímero portador de funciones reactivas.

5 Esta etapa puede ser realizada en estado fundido, por ejemplo en una extrusora o un mezclador interno a una temperatura que puede variar de 50°C a 300°C y, de preferencia de 200 a 280°C. El agente de modificación es mezclado con el polímero solo, o por medio de un aditivo que permita la impregnación de los granos de polímero sólido mediante el agente de modificación previamente fundido. La mezcla sólida antes de la introducción en la extrusora o el mezclador puede hacerse más homogénea mediante enfriamiento para hacer solidificar el agente de modificación. Es también posible dosificar este último en la extrusora o el mezclador después de comenzar la fusión del polímero a injertar. El tiempo a la temperatura de injertado puede variar de 30 segundos a 5 horas. El agente de modificación puede ser introducido en la extrusora en forma de mezcla maestra en un polímero que, de preferencia, puede ser el polímero a injertar. De acuerdo con esta manera de introducción, la mezcla maestra puede comprender hasta un 30% en peso de agente de modificación; a continuación, la mezcla maestra es "diluida" en el polímero a injertar durante la operación de injertado.

15 De acuerdo con otra posibilidad, el injertado puede ser realizado mediante reacción en fase disolvente, por ejemplo en cloroformo anhidro. En este caso de ejemplo (cloroformo anhidro), la temperatura de reacción puede variar de 5°C a 75°C, durante un período que oscila de algunos minutos hasta un día y a concentraciones de polímero antes de injertado comprendidas entre el 1 y el 50% en peso, con respecto al peso total de la solución.

20 El número de grupos asociativos introducidos en el polímero debe ser suficiente para obtener materiales que tengan una buena estabilidad dimensional y buenas propiedades mecánicas gracias a la reticulación química permanente; al mismo tiempo son más fáciles de utilizar y tienen propiedades particulares, como por ejemplo propiedades mecánicas modulables, consecuencia de la introducción de una forma de reticulación diferente (no permanente) y susceptible de evolucionar en función de los parámetros del entorno de utilización, como por ejemplo, la temperatura o el tiempo característico de sollicitación.

25 Este número puede ser ajustado simplemente mediante una variación de la cantidad de agente de modificación o ajuste del tiempo y de la temperatura de reacción. Se prefiere en general que la cantidad de agente de modificación represente de entre el 0,1 y el 20% en peso, más preferentemente entre el 0,5 y el 10% en peso con respecto al peso del polímero no modificado y/o que el número medio de grupos asociativos por cadena de polímero esté comprendido entre 1 y 200.

30 Así, de preferencia, el índice de modificación del polímero mediante los injertos o los comonomeros que portan los grupos asociativos varía entre el 0,1 y el 20% en peso de agente de modificación con respecto al polímero.

En una forma preferida de realización, el número medio de grupos asociativos por cadena de polímero después de la modificación se encuentra comprendido entre 1 y 200.

35 Así, la relación entre el porcentaje de puentes de reticulación de enlaces covalentes permanentes y el porcentaje de puentes de reticulación de enlaces no covalentes está comprendido entre 99/1 y 1/99, y de preferencia comprendido entre 90/10 y 20/80.

40 En caso de que la función reactiva portada por el polímero a modificar mediante injertado sea una función anhídrida, ésta puede ser creada en dicho polímero mediante ciclación de funciones ácidas. Este procedimiento de ciclación puede ventajosamente ser conducido en condiciones de catálisis básica. Entre los catalizadores básicos preferidos se encuentra la sosa y el metóxido de sodio, CH₃ONa. La ciclación puede efectuarse mediante el paso del polímero portador de grupos ácidos por una extrusora de husillo único o doble, en presencia de un catalizador y eventualmente de otros aditivos tales como lubricantes, antioxidantes, colorantes y/o correctores ópticos para dar brillo y reducir el amarilleo. La temperatura de extrusión puede estar comprendida entre 200 y 300°C y de preferencia entre 250 y 280°C. Uno o varios pasos en extrusión pueden ser efectuados para obtener el nivel de ciclación (por ejemplo, formación de anhídrido glutárico) deseado. De acuerdo con otra posibilidad, la reacción de ciclación puede ser efectuada a alto vacío. El índice de ciclación puede controlarse para ajustar el índice de funciones anhídrido obtenidas, pudiendo variar, por ejemplo, entre el 0,1 y el 20% en moles.

50 Cuando la introducción en el polímero de base, de grupos asociativos susceptibles de crear *in fine* la reticulación física, se realiza mediante injertado, este injertado puede tener lugar antes, durante o después de la reticulación química permanente descrita anteriormente.

Cuando esta introducción de grupos asociativos se realiza mediante la funcionalización durante la polimerización de las cadenas de polímero flexible a modificar, la reticulación química clásica puede hacerse durante o después de la polimerización.

De acuerdo con otra variante de la invención, los grupos reactivos del agente de modificación, es decir las moléculas utilizadas para introducir los grupos asociativos capaces de crear los enlaces físicos intercadenas, también son capaces de provocar una reticulación química permanente.

5 Estos grupos reactivos pueden ser: amino, mercaptano, epoxi, isocianato, anhídrido, alcohol, ácido, de preferencia amino.

De acuerdo con otra variante de la invención, el agente de modificación también es capaz de provocar una reticulación química permanente.

Así, en una manera de realización particular de la invención, los puentes de reticulación permanente de enlaces covalentes y los puentes de reticulación de enlaces no covalentes están formados gracias el agente de modificación.

10 A título de ejemplo, puede citarse como agente de modificación la UDETA, que es capaz de provocar una reticulación química permanente a la vez mediante el grupo reactivo amino primario y mediante el amino secundario portado por el heterociclo que constituye el grupo asociativo.

La invención tiene por lo tanto también por objeto un procedimiento de preparación de un material reticulado basado en un polímero flexible que comprende las siguientes etapas:

15 (a) la reticulación química permanente de dicho polímero,

(b) la reticulación física de dicho polímero (i) mediante injertado de grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado o (ii) mediante funcionalización durante la polimerización de dicho polímero con los comonómeros que portan los grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado, tal y como se define en la reivindicación 4.

Las etapas a) y b)(i) pueden tener lugar en un orden cualquier o ser simultáneas.

20 Aditivos

El material de acuerdo con la invención puede ser utilizado como tal o en mezclas monofásicas o polifásicas con uno o varios compuestos tales como las fracciones de petróleo, los disolventes, las cargas minerales y orgánicas, los plastificantes, las resinas adherentes, los "coadyuvantes del proceso" o coadyuvantes de empleo, los lubricantes, los antioxidantes, los aditivos antirradiación (anti-UV), los pigmentos y/o los colorantes.

25 En particular, los aditivos susceptibles de ser añadidos al material de acuerdo con la invención son especialmente:

- los lubricantes, tales como el ácido esteárico y sus ésteres, los ésteres cerosos (las ceras de polietileno, la parafina o los lubricantes acrílicos)
- los colorantes
- los pigmentos minerales u orgánicos, tales como los descritos en el documento "Plastics Additives and Modifiers Handbook, Section VIII, Colorants", J. Edenbaum, Ed., Van Nostrand, pages 884-954. A título de ejemplo de pigmentos utilizables, se pueden citar el negro de carbón, el dióxido de titanio, la arcilla, las partículas metálicas o las partículas de mica tratadas de la marca IRIODIN® comercializadas por MERCK,
- los plastificantes
- los estabilizantes térmicos y/o UV, tales como los estearatos de estaño, de plomo, de cinc, de cadmio, de bario o de sodio, el Thermolite® de ARKEMA,
- los coestabilizantes tales como los aceites naturales epoxidados,
- los antioxidantes, por ejemplo fenólicos, de azufre o de fosfito,
- las sustancias de carga o refuerzo, especialmente las sustancias de carga de celulosa, de talco, de carbonato de calcio, de mica o de wollastonita, de vidrio o de óxidos o hidratos metálicos,
- los agentes antiestáticos
- los fungicidas y biocidas,
- los agentes espumantes que sirven para la fabricación de piezas expandidas, tales como las azodicarbonamidas, la azo-bis-isobutironitrilo, el dietil-azo-bis-isobutirato,
- los agentes ignífugos entre ellos el trióxido de antimonio, el borato de cinc y los ésteres de fosfato bromados o clorados,
- los disolventes, y
- sus mezclas.

El material objeto de la invención puede ser utilizado para la fabricación de diversos artículos, especialmente para calandrado, extrusión, extrusión-soplado, moldeo clásico, inyección, rotomoldeo, termoconformado, etc.

50 Puede así servir para fabricar cualquier objeto de caucho tales como las juntas de estanqueidad, los aislantes

5 térmicos o acústicos, los neumáticos, los cables, los manguitos, las suelas de zapatos, los embalajes, los revestimientos (pinturas, películas, productos cosméticos), los parches (cosméticos o dermofarmacéuticos), u otros sistemas de captura y liberación de principios activos, los apósitos, las abrazaderas de fijación elásticas, los tubos de vacío, los tubos y las mangueras para el transporte de fluidos, y, de manera general, las piezas que deben presentar un comportamiento elástico presentando al mismo tiempo una buena flexibilidad, una buena resistencia a la fatiga, a los choques y a los desgarros. Estos materiales también pueden formar parte de composiciones adhesivas o cosméticas, de formulaciones de tintas, de barnices o de pinturas.

10 La invención se comprenderá mejor con ayuda de los siguientes ejemplos, proporcionados con fines de ilustración únicamente y que no tienen como objetivo limitar el alcance de la invención, que está definida por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

15 En los siguientes ejemplos, el polímero flexible de base a reticular química y físicamente es un copolímero de etileno, acrilato de metilo y glicidil metacrilato, comercializado por ARKEMA con el nombre de LOTADER® AX 8900. Este polímero de base está formulado por medio de las sustancias de carga: negro de carbón y carbonato de calcio, de un plastificante que hace al polímero más flexible a temperatura ambiente, de un lubricante y de un coayudante del proceso. La formulación tipo del material de base y la función de los ingredientes están indicadas en la tabla I

TABLA I

Producto	Función	Partes por cien partes de polímero
Lotader® AX8900	Polímero de base	(100 partes)
Negro de carbón N 772	Carga	30
Carbonato de calcio	Carga	30
Nycoflex® ADB 30	Plastificante	10
Ácido esteárico	Lubricante/Antiaderente	1,5
Ofalub® SEO	Coayudante de proceso	1

20 Estos productos son mezclados en un mezclador interno de tipo Brabender® o Haake®, a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero epoxidado (60°C) hasta que la mezcla se vuelva homogénea. La mezcla así obtenida se mezcla a continuación con las diferentes cantidades de agente de modificación portador de grupos asociativos, la 2-aminoetilimidazolidona (UDETA), y se vuelve a pasar por el mezclador, hasta obtenerse una mezcla homogénea. La tabla II muestra las composiciones de las mezclas de diferente contenido en UDETA.

TABLA II

Producto	Mezcla 1 (partes por 100 partes de polímero)	Mezcla 2 (partes por 100 partes de polímero)	Mezcla 3 (partes por 100 partes de polímero)	Mezcla 4 (partes por 100 partes de polímero)
Lotader® AX8900	(100)	(100)	(100)	(100)
N 772	30	30	30	30
CaCO3	30	30	30	30
Nycoflex® ADB 30	10	10	10	10
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5

(continuación)

Producto	Mezcla 1 (partes por 100 partes de polímero)	Mezcla 2 (partes por 100 partes de polímero)	Mezcla 3 (partes por 100 partes de polímero)	Mezcla 4 (partes por 100 partes de polímero)
Ofalub® SEO	1	1	1	1
UDETA	8,47	4,18	6,27	10

La evolución de las propiedades reológicas como consecuencia de la adición de la UDETA puede controlarse en un reómetro que permite medir, en una pastilla de material, el par de torsión a diferentes temperaturas o a diferentes tiempos. Los ensayos también pueden efectuarse de modo dinámico con la frecuencia como parámetro. La adición de la UDETA a esta formulación provoca, en función de la temperatura o del tiempo a una temperatura dada, un incremento del par, que puede estar asociado al injertado de la UDETA en las cadenas de polímero, pero también, a una reticulación química de éstas provocada también por la UDETA. En la tabla II, la mezcla 1 es estequiométrica entre las aminas de la UDETA y los restos epoxi del polímero. Las mezclas 2 a 4 corresponden respectivamente a estequiometrías de 0,5, 0,75 y 1,2 expresadas en ratio molar UDETA/epoxi. La reacción de injertado de la amina primaria de la UDETA en los restos epoxi es rápida y se produce a temperaturas moderadas (normalmente inferiores a 100°C). Para obtener la reticulación química por medio de la UDETA, la amina secundaria resultante de una primera reacción epoxi-UDETA debe reaccionar de nuevo con un grupo epoxi de otra cadena de polímero. Otra posibilidad es que sea el hidrógeno del ciclo imidazolidona el que intervenga, después de la primera reacción epoxi- UDETA, en una segunda etapa de reacción con un epoxi de otra cadena. En todos los casos, la segunda reacción es menos rápida y se produce a una temperatura más elevada. Para controlar el grado de reticulación química con respecto a la funcionalización (injertado simple de la UDETA) que lleva a la posibilidad de crear enlaces de hidrógeno (físicos), se juega sobre la estequiometría así como sobre la temperatura de recocido de la mezcla. La tabla III muestra la evolución del par en el reómetro en función de la temperatura para las diferentes mezclas.

TABLA III

Producto	Mezcla 1 Par (dNm)	Mezcla 2 Par (dNm)	Mezcla 3 Par (dNm)	Mezcla 4 Par (dNm)
40°C	29	27	27	30
50°C	16	20	16	15
75°C	17	21	18	15
100°C	19	24	22	16
150°C	25	32	30	19
200°C	28	36	35	20
220°C	23	35	32	15

Esta tabla muestra que las mezclas cuya estequiometría tiene una falta de UDETA (0,5 y 0,75) conducen a los pares más elevados, mientras que las mezclas equivalente UDETA/epoxi y exceso de UDETA presentan pares más bajos. En efecto las mezclas con 0,5 y 0,75 de UDETA/epoxi son más susceptibles de reticular químicamente, estando los grupos epoxi en exceso y pudiendo reaccionar más fácilmente una segunda vez con la UDETA. Las mezclas con ratios 1 y 1,2 serán fundamentalmente reticuladas físicamente, habiendo sido consumidos los grupos epoxi durante la primera reacción de injertado de la UDETA. Es también interesante señalar que las mezclas de reticulación física muy mayoritaria (mezclas 1 y 4) presentan una marcada disminución del par a altas temperaturas (> 200°C) que indica la disociación avanzada de los enlaces físicos a esta temperatura, mientras que las mezclas que presentan una buena proporción de reticulación química tienen tendencia a mantener un par prácticamente constante o en disminución más ligera. Estos ejemplos muestran bien el interés de combinar la reticulación química permanente y la reticulación física para obtener materiales con propiedades variadas y de acuerdo con las aplicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material elastomérico que comprende cadenas de polímeros flexibles asociadas entre sí por una parte mediante puentes de reticulación permanente de enlaces covalentes y por otra parte mediante puentes de reticulación de enlaces no covalentes, comprendiendo los puentes reticulantes de enlaces no covalentes grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado, siendo dichos heterociclos nitrogenados grupos imidazolidinilo.
- 10 2. Material de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero se selecciona entre el polibutadieno, el poliisopreno, el policloropreno, el poliisobutileno, los copolímeros de bloques del polibutadieno y del isopreno con el estireno, el poliestireno-b-butadieno (SB), el poliestireno-b-butadieno-b-estireno (SBS), el poliestireno-b-isopreno-b-estireno (SIS), los poliestireno-b-(isopreno-estad.-butadieno)-b-estireno o poliestireno-b-isopreno-b-butadieno-b-estireno (SIBS), el SBS hidrogenado (SEBS), el poliestireno-b-butadieno-b-metil metacrilato (SBM), así como su versión hidrogenada (SEBM), el polimetilmetacrilato-b-acrilato de butil-b-metil metacrilato (MAM), el poliestireno-b-acrilato de butilo-b-estireno (SAS), los copolímeros estadísticos del butadieno con el estireno (SBR) y el acrilonitrilo (NBR) y sus versiones hidrogenadas, los cauchos butilo o halogenados, los polietilenos, los polipropilenos, los copolímeros etileno-alcohol vinílico, los copolímeros de etileno-propileno y de etileno-propileno-dieno (EPDM), los copolímeros del etileno con monómeros acrílicos y vinílicos como los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, los copolímeros de etileno, acetato de vinilo, y anhídrido maleico, los copolímeros de etileno, éster acrílico, los copolímeros de etileno, éster acrílico, anhídrido maleico, los copolímeros de etileno, éster acrílico, éster acrílico funcional como el acrilato o metacrilato de glicidilo, los polímeros o copolímeros acrílicos flexibles como las resinas basadas en ésteres metacrílicos tales como el poliacrilato de butilo y sus copolímeros con estireno u otros monómeros acrílicos o vinílicos, los elastómeros diénicos así como sus mezclas.
- 15 3. Material de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la relación entre el porcentaje de puentes de reticulación de enlaces covalentes y el porcentaje de puentes de reticulación de enlaces no covalentes está comprendida entre 99/1 y 1/99, y de preferencia comprendida entre 90/10 y 20/80.
- 20 4. Procedimiento de preparación de un material termoplástico reticulado basado en un polímero flexible comprendiendo las siguientes etapas:
- (a) la reticulación química permanente de dicho polímero,
- (b) la reticulación física de dicho polímero (i) mediante injertado de grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado o (ii) mediante funcionalización durante la polimerización de dicho polímero con los comonómeros que
- 25 30 portan los grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado, siendo dicho heterociclo nitrogenado un grupo imidazolidinilo.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la etapa b) se efectúa por reacción de dicho polímero con un agente de modificación que lleva, por una parte, un grupo asociativo basado en un heterociclo nitrogenado y, por otra parte, un grupo reactivo, seleccionado, por ejemplo, entre los grupos amino, mercaptano, epoxi, isocianato, anhídrido, alcohol, ácido, de preferencia amina, formando dicho grupo reactivo un enlace covalente con una función reactiva, tal como una función ácida, anhídrida, alcohol, mercaptano, amina, epoxi o isocianato, de preferencia anhídrida, llevada por dicho polímero.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado porque el índice de modificación del polímero mediante los injertos o los comonómeros que llevan los grupos asociativos varía entre el 0,1 y el 20% en peso de agente de modificación con respecto al polímero.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque las etapas a) y b) (i) pueden tener lugar en cualquier orden o ser simultáneas.
- 45 8. Utilización de un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para la fabricación de artículos seleccionados entre juntas de estanqueidad, aislantes térmicos o acústicos, neumáticos, cables, manguitos, suelas de zapatos, embalajes, revestimientos, parches, sistemas de captura y liberación de principios activos, apósitos, abrazaderas de fijación elásticas, tubos de vacío, tubos y mangueras para el transporte de fluidos, composiciones adhesivas o cosméticas, y formulaciones de tintas, barnices o pinturas.