

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
3. November 2016 (03.11.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2016/174203 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 265/06 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)  
C08F 220/14 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/059613

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. April 2016 (29.04.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15165824.2 30. April 2015 (30.04.2015) EP

(71) Anmelder: **ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH**  
[DE/DE]; Alte Heerstrasse 2, 41540 Dormagen (DE).

(72) Erfinder: **KALKOFEN, Rainer**; Birkenbergstr. 93,  
51379 Leverkusen (DE). **FRENZEL, Ulrich**; Blumenstr.  
34, 41542 Dormagen (DE). **SALEM, Hiyam**; Sechzigstr.  
91, 50733 Köln (DE). **TASCHNER, Frank**; Bertha-von-  
Suttner-Str. 4, 40789 Monheim (DE). **LIEBER, Susanna**;  
Meißenerstrasse 5, 67663 Kaiserslautern (DE).

(74) Anwalt: **WICHMANN, Birgid**; Kennedyplatz 1, 50569  
Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,

KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität  
einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17  
Ziffer iii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2016/174203 A1

(54) Title: USE OF ACRYLATE RUBBERS HAVING IMPROVED LOW-TEMPERATURE PROPERTIES AND GOOD OIL RESISTANCE FOR PRODUCING VULCANIZABLE MIXTURES AND VULCANIZED PRODUCTS

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG VON ACRYLATKAUTSCHUKE MIT VERBESSERTEN TIEFTEMPERATUREIGENSCHAFTEN UND GUTER ÖLBESTÄNDIGKEIT ZUR HERGESTELLUNG VULKANISIERBARER MISCHUNGEN UND VULKANISATE

(57) Abstract: The present invention relates to the use of copolymerisates of alkylacrylates, special unsaturated carboxylic acid esters and optionally ethylene, which have a lower glass temperature while having at the same time a high oil resistance, for the production of vulcanizable mixtures, their crosslinking and vulcanized products and molded bodies obtained therefrom.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymerisaten von Alkylacrylaten, speziellen ungesättigten Carbonsäureestern und ggf. Ethylen, welche eine niedrigere Glasstemperatur bei gleichzeitig hoher Ölbeständigkeit aufweisen, zur Herstellung von vulkanisierbaren Mischungen, deren Vernetzung und daraus erhältliche Vulkanisate und Formkörper.

**VERWENDUNG VON ACRYLATKAUSCHUKE MIT VERBESSERTEN  
TIEFTEMPERATUREIGENSCHAFTEN UND GUTER ÖLBESTÄNDIGKEIT ZUR  
HERGESTELLUNG VULKANISIERBARER MISCHUNGEN UND VULKANISATE**

- 5 Polymerisate von Acrylatmonomeren und Copolymerisate von Ethylen und Acrylatmonomeren, insbesondere Acrylatkautschuke (ACM) und Ethylen-Acrylat-Copolymerisate (AEM), sind großtechnisch hergestellte Kautschuke, aus denen, z.B. durch radikalische Vernetzung oder Vernetzung mit Hilfe in der Hauptkette eingebauter Cure-site Monomere, Vulkanisate hergestellt werden können, die sich insbesondere durch gute Öl- und Medienbeständigkeit sowie exzellente Alterungsbeständigkeit auszeichnen.
- 10 Die derzeit auf dem Markt erhältlichen ACM- und AEM-Kautschuke erfüllen allerdings die immer wichtiger werdende Anforderung einer guten Tieftemperaturflexibilität in Kombination mit einer niedrigen Ölquellung nur unzureichend, da eine Verbesserung der Ölbeständigkeit bisher nur bei gleichzeitiger Verschlechterung der Tieftemperaturflexibilität möglich war. Typischerweise besteht bei AEM- und ACM-Kautschuken ein Zusammenhang zwischen
- 15 Glasübergangstemperatur und Ölquellung, wobei bei erhöhter Polarität des eingesetzten Acrylates die Ölquellung abnimmt, gleichzeitig jedoch die Glasübergangstemperatur ansteigt und umgekehrt. Versuche, durch Einbau von verschiedenen zusätzlichen Comonomeren eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur bei gleichbleibender Ölquellung oder eine Reduktion der Ölquellung bei gleichbleibender Glasübergangstemperatur zu erreichen,
- 20 führten in der Vergangenheit nicht zu ausreichenden Erfolgen.

In der Literatur sind verschiedene Ansätze zu Verbesserungen der Tieftemperatureigenschaften von ACM und AEM Kautschuken beschrieben:

- Der Einsatz von Weichmachern zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften von ACM- und AEM-Vulkanisaten ist möglich. Allerdings sind insbesondere die im Hinblick auf
- 25 eine Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften wirksamsten Weichmacher, wie z.B. Rhenosin 759, Dioctyladipat (DOA), Dioctylsebacat (DOS) oder Zitronensäureester wie z.B. Acetyltri(2-ethylhexyl)citrat oder Acetyltributylcitrat relativ flüchtig und führen daher häufig zu Problemen bei der Wärmealterung der Vulkanisate, was im Falle von ACM und AEM besonders problematisch ist, da diese Kautschuke bevorzugt in
- 30 Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden. Zudem ist die Menge des Weichmachers, der zugegeben werden kann, limitiert, da sonst die geforderte Härte bzw. sonstige gummithechnische Eigenschaften wie z.B. Reißdehnung und/oder Zugfestigkeit nicht mehr erreicht werden können. Probleme kann es zudem durch Ausschwitzen des Weichmachers, eine Migration des Weichmachers aus dem Gummi oder seine Extraktion geben. Eine

- Absenkung der Glasstemperatur des verwendeten Kautschuks ist somit einem bloßen Weichmachereinsatz vorzuziehen: Der Mischungsentwickler bekommt zum einen mehr Flexibilität bei der Auswahl des Weichmachers und seiner Dosierung, oder er kann ggf. sogar völlig auf eine Zugabe desselben verzichten ohne Abstriche bei den
- 5 Tieftemperatureigenschaften des Gummis oder der Wärmealterung machen zu müssen. Zum anderen kann durch eine Kombination des verbesserten Kautschuks mit niedrigerer Glasstemperatur mit geeigneten Weichmachern der Einsatztemperaturbereich des Kautschuks bzw. des daraus hergestellten Gummis nochmals zusätzlich nach unten erweitert werden.
- 10 AEM-Kautschuke sind bekannte großtechnisch hergestellte Kautschuke, die über eine gute Ölbeständigkeit, eine gute thermische Stabilität sowie über eine exzellente UV-Stabilität verfügen. Die kommerziell erhältlichen Copolymere werden aus den Monomeren Ethylen, Methylacrylat, Butylacrylat oder ähnlichen Alkylacrylaten und gegebenenfalls einem weiteren
- 15 Cure-site-Monomeren wie Fumarsäuremonoalkylester oder Maleinsäuremonoalkylester aufgebaut. Üblicherweise werden die Ethylen-Acrylat-Kautschuke in einem Hochdruckverfahren bei einem Druck von 900 bis 2800 bar hergestellt und bei Temperaturen von über 100 °C polymerisiert. So beschreibt US 2599123 die Herstellung von Ethylen-Methylacrylat-Maleinsäuremonoalkylester-Copolymeren in einem Batchverfahren. Die
- 20 Addition eines Lösungsmittels wie Methanol während der Polymerisation, wie in US 4026851 beschrieben, verringert die Standzeiten der eingesetzten Reaktoren. Üblicherweise werden die kommerziell erhältlichen Ethylen-Acrylatkautschuke peroxidisch oder mit Polyamin bzw. Carbamidsäure geschützten Diamin wie DIAK No.1 vernetzt. Dies ist zum Beispiel in
- US3883472 oder US40226851 dargelegt.
- In EP 1654687 wird beschrieben, dass durch den Einsatz eines Alkylacrylates, insbesondere
- 25 Butylacrylat, als weiterem Monomer die Tieftemperaturflexibilität verbessert wird, gleichzeitig jedoch durch den Einsatz des weniger polaren Monomers die Ölquellung heraufgesetzt wird. Eine ausreichende Verbesserung der Tieftemperaturflexibilität bei gleichzeitiger Beibehaltung einer guten Ölquellung ist somit im Stand der Technik für AEM bisher nicht bekannt.
- 30 ACM-Kautschuke werden im Emulsionsverfahren hergestellt und bestehen aus Gemischen verschiedener Acrylate. Die gebräuchlichsten Monomere sind Ethylacrylat und Butylacrylat, meist in Verbindung mit geeigneten Cure-site-Monomeren, wie Chlorvinylacetat, Chlorethylvinylether, 4-Vinylbenzylchlorid, Glycidylmethacrylat, Acrylsäure, Maleinsäuremonoalkylester oder Fumarsäuremonoalkylester. Zur Verbesserung der
- 35 Tieftemperatureigenschaften kann, wie in EP 905182 beschrieben, 2-Methoxyethylacrylat

einpolymerisiert werden. Im Allgemeinen kann dabei eine längere Alkylgruppe die Kältebeständigkeit verbessern, worunter jedoch die Ölbeständigkeit leidet. Eine kürzere Alkylgruppe zeigt dann den gegenläufigen Effekt. Alkoxyacrylate verbessern sowohl Kältebeständigkeit als auch Ölbeständigkeit, wobei weiterhin Bedarf für eine weitere  
5 Verbesserung der Kältebeständigkeit besteht.

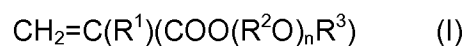
J.-F. Lutz et al. beschreiben z.B. in J. Polym. Sci., Polym. Chem. **2008**, 46, 3459 und Macromolecules **2006**, 39, 893 die Polymerisation von Polyethylenglycolmethacrylaten zur Synthese von Polymeren mit erhöhter, teilweise temperaturabhängiger Wasserlöslichkeit. Copolymerisate der Polyethylenglycolmethacrylate mit Ethylen und/oder anderen Acrylaten  
10 sind nicht beschrieben.

In DE 19942301 wird die Herstellung eines Polymeres, aufgebaut aus Acrylsäurealkylester, Vinylaromaten und Alkylpolyethoxyacrylaten beschrieben. Die hergestellten Polymere werden als redispergierbare Zementmodifikatoren eingesetzt. Die Verwendung der hergestellten Polymere zur Herstellung vulkanisierbarer Mischungen und Vulkanisate ist  
15 nicht offenbart, entsprechendes gilt für die Vulkanisate selbst und die Verbesserung deren Eigenschaften.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag in der Bereitstellung von Acrylatpolymeren und Copolymerisaten aus Ethylen und Acrylaten sowie deren Verwendung zur Herstellung von vulkanisierbaren Mischungen und Vulkanisaten, welche die Nachteile des Standes der  
20 Technik vermeiden und verbesserte Tieftemperatureigenschaften in Kombination mit einer hohen Ölbeständigkeit aufweisen, wobei vorzugsweise eine Verschlechterung der Alterungseigenschaften vermieden werden soll.

Die genannte Aufgabe wird gelöst durch Copolymerisate enthaltend

- 25 i) 49 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-% Wiederholungseinheiten abgeleitet von mindestens einem Alkylacrylat welches von den Wiederholungseinheiten ii) verschieden ist,  
ii) 1 bis 51 Gew.-% Wiederholungseinheiten abgeleitet von mindestens einem Monomer der allgemeinen Formel (I)



30 worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Methyl,

R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkylengruppe

$R^3$  für Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit  $C_1$ - $C_3$  Alkyl substituiertes Phenyl, eine lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_8$  Alkylgruppe oder  $-C(=O)R^4$ ,

$R^4$  für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_8$  Alkylgruppe und

$n$  für eine Zahl von 2 bis 30 steht, und

- 5     iii) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 45 Gew.-% Wiederholungseinheiten abgeleitet von Ethylen,  
wobei die Mengen jeweils bezogen sind auf die Gesamtmenge der Wiederholungseinheiten i) bis iii).

- 10    Unter „Copolymeren“ bzw. „Copolymerisaten“ im Sinne dieser Erfindung werden somit Polymere verstanden, die copolymerisierte Einheiten von mindestens zwei verschiedenen Monomeren enthalten, wobei erfindungsgemäße Polymere copolymerisierte Einheiten von mindestens drei verschiedenen Monomeren enthalten.

- 15    Die zur Einführung von Wiederholungseinheiten i) geeigneten Alkylacrylate, welche von den Wiederholungseinheiten ii) verschieden sind, sind vorzugsweise ausgewählt aus Acrylaten mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 3-Propylheptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat, sowie Mischungen dieser Acrylate, besonders bevorzugt Methylacrylat, Ethylacrylat und n-Butylacrylat sowie Mischungen dieser Acrylate.

- 20    Die Monomere der allgemeinen Formel (I) weisen Reste  $R^2$  auf, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl, Butan-1,4-diyl, Butan-1,3-diyl, Pentan-1,3-diyl, Pentan-1,4-diyl, Pentan-1,5-diyl und 2-Methylbutan-1,4-diyl, vorzugsweise Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl und Butan-1,4-diyl, besonders bevorzugt Ethan-1,2-diyl und Propan-1,2-diyl. Der Ausdruck  
25    „unabhängig voneinander“ soll dabei verdeutlichen, dass verschiedene Reste  $R^2$  in einem Molekül enthalten sein können. Die daraus resultierenden unterschiedlichen  $R^2O$  Einheiten können in der Polyetherkette des Moleküls dabei beliebig statistisch, alternierend oder blockweise angeordnet sein.

- 30    Die Reste  $R^3$  der Monomere der allgemeinen Formel (I) sind ausgewählt aus der Gruppe enthaltend H,  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$ ,  $CH_2CH_2CH_3$ ,  $CH_2CH_2CH_2CH_3$ , CHO,  $COCH_3$ ,  $COCH_2CH_3$ ,  $COCH_2CH_2CH_3$  und  $COCH_2CH_2CH_2CH_3$ , bevorzugt aus der Gruppe enthaltend H,  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$  und  $COCH_3$  und besonders bevorzugt aus der Gruppe enthaltend  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$  und  $COCH_3$ . Als Monomere der allgemeinen Formel (I) können Mischungen von mehreren verschiedenen Monomeren der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, die sich

beispielsweise in den Resten  $R^1$ ,  $R^2$  und/oder  $R^3$  oder in der Zahl der Wiederholungseinheiten „n“ unterscheiden.

Beispiele für Monomere der allgemeinen Formel (I) sind Polyethylenglycolacrylat, Polyethylenglycolmethacrylat, Polypropylenglycolacrylat, Polypropylenglycolmethacrylat, gemischtes Poly(ethylenglycolpropylenglycol)acrylat oder Poly(ethylenglycolpropylenglycol)methacrylat oder Poly(THF)acrylat oder Poly(THF)methacrylat. Besonders bevorzugt wird Methoxy- oder Ethoxy-terminiertes Polyethylenglycolacrylat bzw. -methacrylat, Methoxy- oder Ethoxy-terminiertes Polypropylenglycolacrylat bzw. -methacrylat mit 2 bis 25 Ethylenglycol- oder Propylenglycol-Wiederholungseinheiten, ganz besonders bevorzugt mit 2 bis 20 Ethylenglycol- oder Propylenglycol-Wiederholungseinheiten.

Der Gehalt an Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I) beträgt bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 25 Gew.-% und meist bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Wiederholungseinheiten i) bis iii).

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil Wiederholungseinheiten abgeleitet von Ethylen mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 10 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Wiederholungseinheiten i) bis iii).

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können weiterhin noch ein oder mehrere weitere copolymerisierte Monomere (iv), d.h. Copolymere die nicht unter die obige Definition der Monomere der Wiederholungseinheiten i) bis iii) fallen, aufweisen und zwar in einer Gesamtmenge von weniger als 25 Gew.-%, bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, noch weiter bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Wiederholungseinheiten i) bis iii) und der ein oder mehreren weiteren copolymerisierten Monomere (iv).

Diese weiteren Monomere (iv) werden typischerweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend epoxygruppenhaltige Acrylate, epoxygruppenhaltige Methacrylate, Alkoxyalkylacrylate mit einer Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Vinylketone, vinylaromatische Verbindungen, konjugierte Diene,  $\alpha$ -Monoolefine, Vinylmonomere mit einer Hydroxylgruppe, Chlorvinylacetat, Maleinsäuremonoalkylester, Fumarsäuremonoalkylester, Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Tetrachlorethylen, Vinylchlorid, ungesättigte Amidmonomere und Kohlenmonoxid und Mischungen dieser Monomere, vorzugsweise aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat,

Glycidylmethacrylat, Divinyladipat, Methylvinylketon, Ethylvinylketon, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, Butadien, Isopren, Propylen, 1-Buten,  $\beta$ -Hydroxyethylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 3-Cyanoethylacrylat, Acrylamid, N-Methylmethacrylamid, 2-Methoxyethylacrylat, Chlorvinylacetat, Maleinsäuremonoalkylester, Fumarsäuremonoalkylester Kohlenmonoxid und Mischungen dieser Monomere und besonders bevorzugt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Methoxyethylacrylat, Glycidylmethacrylat, Chlorvinylacetat, Maleinsäuremonoalkylester, Fumarsäuremonoalkylester, Kohlenmonoxid und Mischungen dieser Monomere.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Copolymerisaten um Copolymere enthaltend Wiederholungseinheiten abgeleitet von Ethylen, Methylacrylat und polyalkylenglycolhaltigen (Meth)acrylaten mit 2 bis 20 Ethylenglycol- und/oder Propylenglycol-Wiederholungseinheiten. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen sind zudem Wiederholungseinheiten abgeleitet von Butylacrylat, Maleinsäuremonoalkylester und/oder Fumarsäuremonoalkylester enthalten.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Copolymerisaten um Copolymere enthaltend Wiederholungseinheiten abgeleitet von mindestens zwei Alkylacrylaten, vorzugsweise Ethyl- und Butylacrylat und polyalkylenglycolhaltigen (Meth)acrylaten mit 2 bis 20 Ethylenglycol- und/oder Propylenglycol-Wiederholungseinheiten. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen sind zudem Wiederholungseinheiten abgeleitet (Meth)acrylsäure, Glycidylmethacrylat Chlorvinylacetat, Maleinsäuremonoalkylester, Fumarsäuremonoalkylester enthalten.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform enthält jeweils bezogen auf die Wiederholungseinheiten i) und ii): mindestens 10 Gew.-% Ethylacrylat, mindestens 10 Gew.-% Butylacrylat, bis zu 20 Gew.-% Monomere der Formel (I) und bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, weiterer Monomere ausgewählt aus der Gruppe enthaltend epoxygruppenhaltige Acrylate, epoxygruppenhaltige Methacrylate, Chlorvinylacetat, Maleinsäuremonoalkylester, Fumarsäuremonoalkylester, Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, und Mischungen dieser Monomere.

Bei den erfindungsgemäßen Copolymerisaten sind die Monomere statistisch verteilt, alternierend oder blockweise, vorzugsweise statistisch verteilt angeordnet.

Die Glastemperaturen der erfindungsgemäßen Copolymerisate liegen typischerweise im Bereich von +10 °C bis -50 °C, vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis -45 °C und besonders

bevorzugt im Bereich von  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (gemessen mittels DSC mit einer Heizrate von 20 K/min).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisaten, in welchem Acrylate, Monomere der allgemeinen Formel (I) und ggf. ein oder mehrere weitere Monomere (iv) radikalisch polymerisiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate derart durchgeführt, dass nach dem Start der Polymerisationsreaktion Monomere der allgemeinen Formel (I) zur Reaktionsmischung zugegeben werden. Die Reaktionsmischung kann bereits beim Start der Polymerisationsreaktion einen Teil der insgesamt eingesetzten Menge an Monomeren der allgemeinen Formel (I) enthalten oder es können sämtliche Monomere der allgemeinen Formel (I) erst nach dem Start der Polymerisationsreaktion zudosiert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch vulkanisierbare Mischungen enthaltend erfindungsgemäße Copolymerisate und ggf. einen oder mehrere Vernetzer. Letztere sind nicht erforderlich für Zusammensetzungen die mittels Strahlenvernetzung vulkanisiert werden. Die Ausdrücke Mischungen und Zusammensetzungen können in dieser Anmeldung als äquivalent betrachtet werden.

Als Vernetzer kommen beispielsweise peroxidische Vernetzer in Frage wie Bis(2,4-dichlorbenzyl)peroxid, Dibenzoylperoxid, Bis(4-chlorbenzoyl)peroxid, 1,1-Bis-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, tert-Butylperbenzoat, 2,2 Bis(t-butylperoxy)buten, 4,4-di-tert-Butylperoxynonylvalerat, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, tert-Butylcumylperoxid, 1,3-Bis(t-butylperoxyisopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexyn-3. Die Gesamtmenge des oder der Vernetzer liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 15 phr, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 phr und besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 6 phr, bezogen auf die erfindungsgemäßen Copolymerisate. Dabei können bevorzugt geträgerte Peroxide verwendet werden, wobei die angegebenen Mengen um die Menge des Trägers korrigiert werden müssen.

Es kann vorteilhaft sein, neben diesen peroxidischen Vernetzern weitere Zusätze, sogenannte Coagentien, zu verwenden, mit deren Hilfe die Vernetzungsausbeute erhöht werden kann: Hierfür sind beispielsweise Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Triallyltrimellitat, Ethylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Zinkdiacrylat, Zinkdimethacrylat, 1,2-Polybutadien oder N,N'-m-Phenylendimaleinimid geeignet. Die Gesamtmenge des oder der

Coagentien liegt üblicherweise im Bereich von 0,2 bis 10 phr, bevorzugt 0,4 bis 4 phr, besonders bevorzugt 0,6 bis 2 phr bezogen auf die erfindungsgemäßen Copolymerisate. Auch hier können geträgerte Verbindungen eingesetzt werden, wobei die angegebenen Mengen um die Masse des Trägers korrigiert werden müssen.

- 5 An Stelle einer peroxidischen Vernetzung kann im Falle von Epoxyfunktionalitäten enthaltenden erfindungsgemäßen Copolymerisaten, wie sie beispielsweise durch Verwendung von Glycidylmethacrylat als zusätzliches Monomer eingeführt werden können, eine Vernetzung auch durch Zugabe einer Polysäure oder eines Polysäureanhydrides und geeigneter Beschleuniger durchgeführt werden. Als Polysäure kann z.B. Glutarsäure oder  
10 Adipinsäure und als Beschleuniger Tetrabutylammoniumbromid verwendet werden.

Im Falle von Fumarsäure- oder Maleinsäuremonoalkylester enthaltenden Copolymeren wird meist mit einer aliphatischen oder aromatischen Diaminverbindung als Vulkanisationsmittel und einer Base als Vulkanisationsbeschleuniger gearbeitet. Aliphatische oder aromatische  
15 Diaminverbindung beinhalten z.B. Hexamethyldiamin, Hexamethyldiamincarbamat, 4,4'-Methyldianilin, m-Phenylendiamin, 4,4'-Diamindiphenylether, p-Phenylendiamin, p,p'-Ethyldianilin, 4,4'-(p-Phenylendiisopropyliden)dianilin, 4,4'-(m-Phenylendiisopropyliden)dianilin, 3,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propan, Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfon, Bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfon, 4,4'Bis(4-aminophenoxy)biphenol, Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ether, 2,2-Bis[4(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluorpropan, 1,4-Bis(4-aminophenoxy)benzol und 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol, unter denen p-  
20 diaminosubstituierte Verbindungen und Hexamethyldiamincarbamat bevorzugt sind. Die Diaminverbindung wird in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 5 phr verwendet, bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 4 phr, besonders bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 3 phr. Unterhalb von etwa 0,1 phr wird die Vulkanisation ungenügend sein und ungenügende Eigenschaften bei Druckbeanspruchung können erhalten werden, wohingegen sich über etwa 5 Gew.-Teile Vorvernetzung ereignet mit dem Ausbleiben der Vulkanisation. Als Base können z.B. Guanidin, oder bi- oder polycyclische aminische Basen wie 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-nonen (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)  
30 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD), 7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (MTBD) und ihre Derivate verwendet werden. Mischungen dieser Verbindungen können ebenfalls eingesetzt werden. Die Chemikalien können in Reinform oder vordispersiert eingesetzt werden. Bei vordispersierten Chemikalien können unter anderem Polyethylenwachse oder Ethylen-Vinylacetat Copolymere als Trägermaterialien verwendet werden. Des Weiteren

können die Basen auch in protonierter Form, zum Beispiel mit einem Formiat oder Acetat als Gegenion, verwendet werden.

Die Liste der verwendbaren Guanidine beinhaltet neben Guanidin, Diphenylguanidin (DPG), Tetramethylguanidin, Tetraethylguanidin, N,N'-Di-o-tolylguanidin (DOTG) usw., unter denen  
5 Diphenylguanidin und N,N'-Di-o-tolylguanidin bevorzugt sind. Die Base wird in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10 phr verwendet, bevorzugt etwa 0,3 bis etwa 6 phr, besonders bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 4 phr.

Im Falle von Copolymeren mit halogenhaltigen bzw. halogen- und carboxylgruppenhaltigen Wiederholungseinheiten, können unter anderem als Vulkanisationmittel Schwefel, Triazine  
10 wie 2,4,6-Trimercapto-S-triazin, oder Trithiocyanursäuren wie 1,3,5-Triazin-2,4,6-trithiol verwendet werden. Als Beschleuniger können unter anderem Guanidine wie zum Beispiel 1,3-Dio-tolylguanidin oder Diphenylguanidin, Thiurame bzw Thiurampolyulfide wie zum Beispiel Dipentamethylthiuramtetrasulfid oder Tetrabutylthiuramdisulfid, Harnstoffderivate wie zum Beispiel N,N'-Diethylthiourea oder N,N'-Dimethylthiourea, Diuron,  
15 Tetralkylammoniumhalogenide wie Octadecyltrimethylammoniumbromid, Cetyltrimethylammoniumbromid oder Tetrabutylammoniumbromid, Carboxylate wie zum Beispiel Natrium- oder Kaliumstearat oder Ammoniumbenzoat, Stearinsäure, Dithiocarbamate bzw deren Salze wie zum Beispiel Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkdiethyldithiocarbamat, Zinkdibutyldithiocarbamat oder Eisen-Dimethyldithiocarbamat in einer Menge von 1 bis 15  
20 phr bevorzugt in 1,5 bis 10 phr verwendet werden. Die Vulkanisationsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Alternativ zu diesen Vernetzungsarten ist, auch eine Vernetzung der erfindungsgemäßen Copolymerisate mit Hilfe von energiereichen Strahlen, z.B. Beta- oder Gammastrahlen möglich, wobei auch in diesem Fall die oben erwähnten Coagentien zur Verbesserung der  
25 Vernetzungsausbeute eingesetzt werden können.

Optional können derartige vulkanisierbare Mischungen auch noch ein oder mehrere dem Fachmann für Kautschuke geläufige Additive und Faserstoffe enthalten. Diese umfassen z.B. Füllstoffe, Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Harze, organische Säuren und/oder  
30 deren Salze, Vulkanisationsverzögerer, Metalloxide, Fasern, sowie Füllstoffaktivatoren oder andere Additive, die in der Gummiindustrie bekannt sind (siehe z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, Vol. A 23 "Chemicals and Additives", S. 366-417 oder Bayer AG „Manual for the Rubber Industry“, 2. Fully revised Edition, Leverkusen, 1993.

Die erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Zusammensetzungen können so vorzugsweise auch noch einen oder mehrere Füllstoffe enthalten wie z.B. Ruß, Talkum, Silica, Calciumcarbonat und (calciniertes) Kaolin, (calcinierte) Aluminiumsilikate, besonders bevorzugt Ruß, Silica, calcinierte Aluminiumsilikate, und/oder calciniertes Kaolin.

- 5 Die erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Zusammensetzungen können auch noch einen oder mehrere Weichmacher, wie z.B. Dioctylsebacat, Dioctyladipat, Phosphorsäureester, TOTM etc. enthalten.

Als Füllstoffaktivatoren kommen z.B. organische Silane, wie Vinyltrimethyloxysilan, Vinyl-dimethoxymethylsilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxy-ethoxy)silan, N-Cyclo-  
10 hexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, Methyltrimethoxy-silan, Methyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Isooctyltrimethoxysilan, Isooctyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, (Octadecyl)methyl-  
15 dimethoxysilan und epoxygruppenhaltige Silane, wie z.B. 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan oder 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, in Betracht. Weitere Füllstoffaktivatoren stellen zum  
Beispiel grenzflächenaktive Substanzen wie Triethanolamin, Trimethylolpropan, Hexantriol und Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von 74 bis 10 000 g/mol dar. Die Menge an  
Füllstoffmodifikatoren beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-  
Teile des erfindungsgemäßen Copolymerisats.

Als Antioxidantien können den vulkanisierbaren Zusammensetzungen alle dem Fachmann  
20 bekannten zugesetzt werden, die üblicherweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt  
0,5 bis 3 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Copolymerisate  
eingesetzt werden. Bevorzugt werden CDPA und TMQ eingesetzt.

Als Verarbeitungshilfsmittel und/oder Formtrennmittel kommen z.B. gesättigte oder teilweise  
ungesättigte Fett- und Ölsäuren und deren Derivate (Fettsäureester, Fettsäuresalze,  
25 Fettalkohole, Fettsäureamide) in Betracht. Außerdem können Ozonschutzwachse  
(Handelsname z.B. Antilux®) in geringen Dosierungen als Verarbeitungshilfsmittel eingesetzt  
werden. Diese Mittel werden in Mengen von 0 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-  
Teile, besonders bevorzugt 0 bis 1 Gew.-Teil bezogen auf 100 Gew.-Teile des  
erfindungsgemäßen Copolymerisats eingesetzt. Zur weiteren Verbesserung der  
30 Entformbarkeit können zudem auf die Formoberfläche applizierbare Produkte, wie z.B.  
Produkte auf Basis von niedermolekularen Silikonverbindungen, Produkte auf Basis von  
Fluorpolymeren sowie Produkte auf Basis von Phenolharzen eingesetzt werden.

Als Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Produkten kann z.B. OBSH oder ADC  
eingesetzt werden.

Auch die Verstärkung mit Festigkeitsträgern (Fasern) aus Glas, nach der Lehre von US-A-4,826,721 ist möglich sowie die Verstärkung durch Corde, Gewebe, Fasern aus aliphatischen und aromatischen Polyamiden (Nylon®, Aramid®), Polyestern und Naturfaserprodukte.

- 5 Die erfindungsgemäße, vulkanisierbare Zusammensetzung wird vorzugsweise hergestellt, indem man erfindungsgemäße Copolymerisate mit dem Vernetzter, ggf. ein oder mehreren Coagentien und ggf. weiteren Chemikalien und Zuschlagstoffen, die gemeinhin in der Kautschukindustrie eingesetzt werden, wie z.B. den oben genannten mit Hilfe eines üblichen Mischaggregates, z.B. eines Walzwerks oder eines Innenmischers, mischt. Dabei können
- 10 sowohl ein- als auch mehrstufige Mischverfahren angewendet werden.

Beispielhaft sind nachfolgend zwei Varianten dargestellt, wie die Erfindung ausgeführt werden kann:

Verfahren A: Herstellung im Innenmischer

- Zum Startzeitpunkt erfolgt die Beschickung des Innenmischers (bevorzugt ein Innenmischer mit sogenannter „ineinandergreifender“ Rotorgeometrie) mit den erfindungsgemäßen Copolymerisaten und es kommt zur Zerkleinerung des Materials. Nach einem geeigneten Mischzeitraum erfolgt die Zugabe der Füllstoffe und Additive. Das Mischen erfolgt unter Kontrolle der Temperatur mit der Maßgabe, dass das Mischgut für eine geeignete Zeit bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 150 °C verbleibt. Nach einem weiteren geeigneten
- 15 Mischzeitraum erfolgt die Zugabe der weiteren Mischungsbestandteile wie optional Stearinsäure, Coagentien, Antioxidantien, Weichmacher, Weißpigmente (beispielsweise Titandioxid), Farbstoffen und sonstigen Verarbeitungswirkstoffen. Nach einem weiteren geeigneten Mischzeitraum wird der Innenmischer gelüftet und der Schacht gereinigt. Nach einem weiteren geeigneten Zeitraum wird der Vernetzter zugegeben. Dabei ist die
- 20 Mischungstemperatur sorgfältig zu kontrollieren um eine Anvulkanisation im Mischer zu verhindern. Ggf. muss die Drehzahl des Rotors verringert werden um die Mischungstemperatur abzusenken. Nach einem weiteren geeigneten Zeitraum wird der Innenmischer unter Erhalt der vulkanisierbaren Mischung entleert. Unter geeigneten Zeiträumen sind einige Sekunden bis einige Minuten zu verstehen. Die so hergestellten
- 25 vulkanisierbaren Mischungen können in üblicher Weise, etwa durch die Mooney-Viskosität, durch Mooney-Scorch oder durch einen Rheometertest beurteilt werden. Alternativ kann die Mischung ohne Zugabe des Vernetzers ausgeworfen werden und der Vernetzer auf einem Walzwerk eingemischt werden.
- 30

Verfahren B: Herstellung auf der Walze

Die Reihenfolge bei der Zudosierung kann in analoger Weise zu obigem Verfahren A erfolgen.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Copolymerisate bzw. der diese enthaltenden vulkanisierbaren Zusammensetzungen erfolgt typischerweise bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 140 bis 220 °C, besonders bevorzugt von 160 bis 200 °C. Bei Bedarf kann im Anschluss an die Vulkanisation eine Temperung bei einer Temperatur von etwa 150 bis 200 °C während 1 bis 24 Stunden durchgeführt werden um die Endprodukteigenschaften zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung sind auch die durch besagte Vulkanisation erhältlichen Vulkanisate. Darunter sind somit vulkanisierte erfindungsgemäße Copolymere und vulkanisierte Zusammensetzungen enthaltend die erfindungsgemäßen Copolymere und vorzugsweise ein oder mehrere Vernetzer zu verstehen. Solche Vulkanisate zeigen sehr gute Werte im Druckverformungstest bei Raumtemperatur und 150 °C, hohe Zugspannungen und gute Bruchdehnungen, sowie eine sehr gute Kombination aus niedriger Ölquellung und niedriger Glasübergangstemperatur.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate, bzw. daraus hergestellten vulkanisierbaren Mischungen und/oder Vulkanisate können zur Herstellung von ungeschäumten oder geschäumten Formteilen, sowie zur Herstellung von Folien und Überzügen aller Art verwendet werden, insbesondere zur Herstellung von Kabelleitlagen, Kabelmänteln, Dichtungen, Transportbändern, Faltenbälgen, Schläuchen, Zylinderkopfdeckeldichtungen und O-Ringen. Die Erfindung umfaßt somit auch die obigen Formteile, welche die erfindungsgemäßen Vulkanisate enthalten. Die erfindungsgemäßen Vulkanisate können zudem in Kunststoffe gemischt werden, wo sie als nichtflüchtiges Antistatikum dienen. Daher ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate zur Antistatichausrüstung von Polymeren bzw. antistatisch ausgerüstete Kunststoffe enthaltend die erfindungsgemäßen Vulkanisate ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Zudem können die erfindungsgemäßen Copolymerisaten als elastomere Phase in thermoplastischen Vulkanisaten verwendet werden, sowie als Blendkomponente in Kunststoffen oder Kautschuken, vorzugsweise PVC, Polyamid, Polyester und/oder HNBR.

Weitere Einsatzmöglichkeiten bestehen in der Verwendung von erfindungsgemäßen Copolymerisaten als nicht-flüchtigen Weichmachern und/oder Schlagzähmodifizierern in Kunststoffen vorzugsweise PVC, Polyamid und/oder Polyester.

Daher sind auch thermoplastische Vulkanisate enthaltend die erfindungsgemäßen Vulkanisate als elastomere Phase, sowie Kunststoffe und Kautschuke enthaltend die erfindungsgemäßen Vulkanisate, insbesondere als nicht-flüchtige Weichmacher und Kunststoffe enthaltend die erfindungsgemäßen Vulkanisate als Schlagzähmodifizierer  
5 weitere Gegenstände der Erfindung.

Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung liegt darin, dass die erfindungsgemäßen Vulkanisate erstmalig eine gute Kombination aus niedriger Glasktemperatur und guter Ölbeständigkeit aufweisen.

## 10 Beispiele:

### Messmethoden:

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) erfolgt mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) nach EN ISO 11357-1:2009 und EN ISO 11357-2:2014, als Inertgas wird Helium verwendet, die  
15 Glasübergangstemperatur wird nach dem Wendepunktverfahren bestimmt. Die Temperaturabtastrate beträgt im Falle der Copolymerisate 20K/min, im Falle der Vulkanisate 10K/min.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymerisate erfolgte mittels  $^1\text{H}$  NMR (Gerät: Bruker DPX400 mit Software XWIN-NMR 3.1, Messfrequenz 400 MHz).

20 Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde gemäß DIN 55672-1, Gelpermeationschromatographie (GPC) Teil 1: Tetrahydrofuran (THF) als Eluationsmittel, mit einem Zusatz von 0,5 Gew.-% Triethylamin durchgeführt. Als Standard diente Polystyrol.

Die Bestimmung der Werte für die Mooney-Viskosität ( $ML(1+4)_{100^\circ\text{C}}$ ) erfolgt jeweils mittels eines Scherscheibenviskosimeters gem. ISO 289 bei 100 °C.

25 Die Platten für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden in einer Vulkanisierpresse der Firma Werner & Pfleiderer zwischen Teflon-Folien unter den angegebenen Bedingungen vulkanisiert.

Die Härte nach Shore A wurde nach ASTM-D2240-81 gemessen.

Die Zugversuche zur Bestimmung der Spannung in Abhängigkeit von der Deformation  
30 wurden nach DIN 53504 bzw. ASTM D412-80 durchgeführt.

Die Heißluftalterung erfolgte nach DIN 53508 / 2000. Es wurde das Verfahren 4.1.1 "Lagerung im Wärmeschrank mit zwangsläufiger Durchlüftung" angewandt.

Die Öl- und Wasserlagerung erfolgte nach DIN ISO 1817.

5 Mit Handelsnamen bezeichnete Substanzen:

	VAMAC GLS	AEM der Firma DuPont: 62,7 Gew.-% Methylacrylat, 33,4 Gew.-% Ethylen, 3,9 Gew.-% Fumarsäuremonoethylester, T <sub>G</sub> -25,6 °C.
10	VAMAC DP	AEM der Firma DuPont: 59,0 Gew.-% Methylacrylat, 41,0 Gew.-% Ethylen, T <sub>G</sub> -29 °C.
	SR550	Methoxypolyethyleneglycolmethacrylat (M <sub>w</sub> der PEG-Einheit 350 g/mol), der Fa. Sartomer Europe
15	SR552	Methoxypolyethyleneglycolmethacrylat Methoxypolyethyleneglycolmethacrylat (M <sub>w</sub> der PEG-Einheit ca. 553 g/mol), der Fa. Sartomer Europe Antilux 110 Paraffinwachs der Rheinchemie Rheinau GmbH
	Rhenofit TAC/S	Triallylcyanurat 70 % auf 30 % Kieselsäure der Rheinchemie Rheinau GmbH
20	Rhenofit DDA	Alterungsschutzmittel (Diphenylaminderivat) der Rheinchemie Rheinau GmbH
	Perkadox 14-40 B-PD	Geträgertes Di-(tert-butylperoxyisopropyl)benzol der AkzoNobel N.V.
25	Corax <sup>®</sup> N550/30	Ruß der Orion Engineered Carbons GmbH

Herstellung von Copolymerisaten:M1

Die Herstellung des Polymers erfolgte in einem 5 L Rührautoklaven. Hierzu wurden 1492 g einer Lösung bestehend aus 1490,0 g tert-Butanol und 2,0 g Methylacrylat sowie 252,5 g einer Aktivatorlösung bestehend aus 2,5 g AIBN (Azo-bis-(isobutyronitril), und 250,0 g tert-Butanol Lösung nacheinander bei 30 °C in den 5 L Reaktor eingezogen. Der Reaktor wurde mit Stickstoff beaufschlagt und anschließend wurden 960,0 g Ethylen aufgedrückt. Die Temperatur wurde auf 70 °C erhöht, wobei sich ein Druck von ca. 380 bar einstellt. Anschließend wurde eine Lösung bestehend aus 200,0 g Methylacrylat und 50,0 g SR550 mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,46 g/min innerhalb von 9h zur Reaktionsmischung dosiert. Während der ganzen Polymerisation wurde der Druck durch Aufdrücken von Ethylen bei 380 bar ± 10 bar gehalten.

Nach einer Reaktionszeit von 10 h wurde die Ethylenzudosierung gestoppt und die Polymerlösung wurde langsam aus dem 5 L Reaktor in einen Abstopppautoklav gedrückt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und der Restmonomere erhielt man 312,0 g eines SR550-Ethylen-Methylacrylat-Copolymeren.

$M_n = 48880 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 109106 \text{ g/mol}$ ,  $M_z = 183890 \text{ g/mol}$

Ethylen = 36,1 Gew.-%, Methylacrylat = 48,2 Gew.-%, SR550= 15,7 Gew.-%

ML(1+4) 100°C = < 10;  $T_g = -34 \text{ °C}$

20

M2

In einem Vierhalskolben, ausgestattet mit Teflonrührer und Intensivkühler, wurden unter Stickstoff 75 g Wasser, 5,5 g Natriumdodecylsulfat, 62 g Ethylacrylat, 24 g Butylacrylat, 12 g SR552 und 2 g Fumarsäuremonoethylester gegeben. Anschließend wurde 0,002 g Natriumformaldehydsulfoxylat und 0,005 g Butylhydroperoxid hinzugegeben. Nach dem Start der Polymerisation stieg die Temperatur auf 30 °C. Nach einer Polymerisationsdauer von 0,5 h wurde das Polymer mit 20 %iger wässriger NaCl-Lösung gefällt. Das Polymer wurde anschließend mit Wasser gewaschen und bei 75 °C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 85 g eines Acrylatkautschuks mit folgender Zusammensetzung:

Ethylacrylat: 62 Gew.-%, Butylacrylat: 24,0 Gew.-%, SR552: 12 Gew.-%, Fumarsäuremonoethylester: 2,0 Gew.-%

$T_g = -31 \text{ °C}$ .

### Herstellung der vulkanisierbaren Mischungen und Vulkanisate

Die Polymere wurden gemäß den in der nachfolgenden Tabelle 1 gezeigten Rezepturen nach Methode B auf der Walze hergestellt.

- 5 Die Vulkanisation erfolgte in der Presse bei 180 °C (10 min für 2 mm dicke Platten / Prüfkörper, 12 min für 6 mm dicke Platten / Prüfkörper). Nach der Vulkanisation wurden die Platten bzw. Prüfkörper 4 h bei 175 °C getempert.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich weisen die aus erfindungsgemäßen Polymeren hergestellten Vulkanisate vergleichbarer Ölquellung deutlich verringerte Glasübergangstemperaturen auf.

- 10 Tabelle 1. Rezepturen der Mischversuche, Mengenangaben in phr

Beispiel Nr.	M1	M2	VM1	VM2
Beispiel 1	100			
Beispiel 2		100		
Vamac DP			100	
Vamac GLS				100
Corax N550	55	55	55	55
Antilux 110	1,0		1,0	1,0
Rhenofit DDA	1,4		1,4	1,4
Luvomaxx CDPA		2		
DIAK No 1		0,9		
Rhenofit TAC/S	2		2	2
Perkadox 14-40	5		5	5
Summe	164,4		164,4	164,4

Tabelle 2. Ergebnisse der Mischversuche

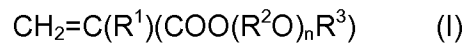
Beispiel-Nr.		M1	M2	VM1	VM2
Ethylengehalt im Copolymerisat	Gew.-%	36,1	-	41,0	33,4
ML(1+4)100°C	MU	6		38	41
S' min (MDR 180°C)	dNm	0,2	2,6	0,5	0,5
S' max (MDR 180°C)	dNm	8,3	11,5	15,8	11,2
S' max-S' min	dNm	8,1	8,9	15,3	10,7
T95 (MDR 180°C)	s	501	418	433	484
<b>Vulkanisation in der Presse bei 180 °C; Temperung 4 h bei 175 °C</b>					
Härte	ShA	66	60	68	72
Reißdehnung	%	238	112	213	268
Tg (DSC)	°C	-33	-31	-29	-22
<b>Lagerung 70 h / 150 °C IRM 903</b>					
Massenänderung	%	29	12	35	23
Volumenänderung	%	42	16	49	32
Härte	ShA	41	55	50	50
Reißdehnung	%	181	98	149	218

Das erfindungsgemäße Beispiel M1 zeigt gegenüber VM1 und VM2 eine deutlich niedrigere Glastemperatur bei sonst dem Ethylengehalt entsprechenden physikalischen Eigenschaften, wie Reißdehnung, Ölquellung etc. Die überraschend niedere Mooney-Viskosität beim Ausführungsbeispiel M1 würde sogar eine Erhöhung der zur Vulkanisation verwendeten Peroxidmenge erlauben, durch die eine weitere Verringerung der Ölquellung ermöglicht würde, ohne eine Erhöhung der Glastemperatur zu bewirken.

**Ansprüche**

1. Verwendung von Copolymerisaten enthaltend

- 5 i) 49 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-% Wiederholungseinheiten abgeleitet von mindestens einem Alkylacrylat welches von den Wiederholungseinheiten ii) verschieden ist,
- ii) 1 bis 51 Gew.-% Wiederholungseinheiten abgeleitet von mindestens einem Monomer der allgemeinen Formel (I)



worin

10  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder Methyl,

$\text{R}^2$  jeweils unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_6$ -Alkylengruppe

$\text{R}^3$  für Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  Alkyl substituiertes Phenyl, eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  Alkylgruppe oder  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^4$ ,

15  $\text{R}^4$  für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  Alkylgruppe und

$n$  für eine Zahl von 2 bis 30 steht, und

- iii) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 45 Gew.-% Wiederholungseinheiten abgeleitet von Ethylen,

20 wobei die Mengen jeweils bezogen sind auf die Gesamtmenge der Wiederholungseinheiten i) bis iii),

zur Herstellung von vulkanisierbaren Zusammensetzungen und Vulkanisaten.

2. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1, wobei die Alkylacrylate einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und vorzugsweise ausgewählt sind aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 3-Propylheptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat, sowie Mischungen dieser Acrylate, besonders bevorzugt Methylacrylat, Ethylacrylat und n-Butylacrylat, sowie Mischungen dieser Acrylate.

25

3. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Copolymerisate 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-% Monomere der allgemeinen Formel (I), jeweils bezogen auf die Summe der Wiederholungseinheiten i) bis iii) enthalten.
- 5 4. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Reste  $R^2$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl, Butan-1,4-diyl, Butan-1,3-diyl, Pentan-1,3-diyl, Pentan-1,4-diyl, Pentan-1,5-diyl und 2-Methylbutan-1,4-diyl, vorzugsweise aus Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl und Butan-1,4-diyl, besonders bevorzugt aus Ethan-1,2-diyl und Propan-1,2-diyl.  
10
5. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Reste  $R^3$  ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H,  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$ ,  $CH_2CH_2CH_3$ ,  $CH_2CH_2CH_2CH_3$ , CHO,  $COCH_3$ ,  $COCH_2CH_3$ ,  $COCH_2CH_2CH_3$  und  $COCH_2CH_2CH_2CH_3$ , bevorzugt aus H,  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$  und  $COCH_3$  und besonders bevorzugt aus  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$  und  $COCH_3$ .  
15
6. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Copolymerisate ein oder mehrere weitere copolymerisierte Monomere (iv) in einer Gesamtmenge von weniger als 25 Gew.-%, bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, noch weiter bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% aufweisen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Wiederholungseinheiten i) bis iii) und ein oder mehreren weiteren copolymerisierten Monomeren.  
20
7. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 6, wobei die weiteren copolymerisierten Monomere (iv) ausgewählt sind aus epoxygruppenhaltigen Acrylaten, epoxygruppenhaltigen Methacrylaten, Alkoxyalkylacrylaten mit einer Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Vinylketonen, vinylaromatische Verbindungen, konjugierten Dienen,  $\alpha$ -Monoolefinen, Vinylmonomeren mit einer Hydroxylgruppe, Chlorvinylacetat, Maleinsäuremonoalkylester, Fumarsäuremonoalkylester, Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Tetrachlorethylen, Vinylchlorid, ungesättigten Amidmonomeren, Kohlenmonoxid und Mischungen dieser Monomere, vorzugsweise aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat, Glycidylmethacrylat, Divinyladipat, Methylvinylketon, Ethylvinylketon, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol,  
25  
30

- Butadien, Isopren, Propylen, 1-Buten,  $\beta$ -Hydroxyethylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 3-Cyanoethylacrylat, Acrylamid, N-Methylmethacrylamid, 2-Methoxyethylacrylat, Chlorvinylacetat, Maleinsäuremonoalkylester, Fumarsäuremonoalkylester Kohlenmonoxid und Mischungen dieser Monomere und besonders bevorzugt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Methoxyethylacrylat, Glycidylmethacrylat, Chlorvinylacetat, Maleinsäuremonoalkylester, Fumarsäuremonoalkylester, Kohlenmonoxid und Mischungen dieser Monomere.
- 5
8. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Copolymerisate Wiederholungseinheiten abgeleitet von Ethylen, Methylacrylat und polyalkylenglycolhaltigen (Meth)acrylaten mit 2 bis 20 Ethylenglycol- und/oder Propylenglycol-Wiederholungseinheiten enthalten, vorzugsweise zusammen mit Wiederholungseinheiten abgeleitet von Butylacrylat, Maleinsäuremonoalkylester und/oder Fumarsäuremonoalkylester.
- 10
9. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Copolymerisate Wiederholungseinheiten abgeleitet von mindestens zwei Alkylacrylaten, vorzugsweise Ethyl- und Butylacrylat, und polyalkylenglycolhaltigen (Meth)acrylaten mit 2 bis 20 Ethylenglycol- und/oder Propylenglycol-Wiederholungseinheiten enthalten.
- 15
10. Verfahren zur Herstellung von vulkanisierbaren Zusammensetzungen durch Mischen von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einem oder mehreren Vernetzern.
- 20
11. Vulkanisierbare Zusammensetzungen enthaltend Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, ein oder mehrere Vernetzer, und ggf. Coagentien zur Erhöhung der Vernetzungsausbeute.
12. Verfahren zur Herstellung von Vulkanisaten durch Vernetzung von vulkanisierbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch 11.
- 25
13. Vulkanisate erhältlich aus Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, vulkanisierbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch 11 und/oder durch ein Verfahren gemäß Anspruch 12.
14. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von ungeschäumten oder geschäumten Formteilen, vorzugsweise Kabelleitlagen, Kabelmänteln, Dichtungen, Transportbändern, Faltenbälgen, Schläuchen, Zylinderkopfdeckeldichtungen und O-Ringen.
- 30

15. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als nicht-flüchtiger Weichmacher und/oder Schlagzähmodifizierer in Kunststoffen vorzugsweise PVC, Polyamid und/oder Polyester.
- 5 16. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als Blendkomponente in Kunststoffen oder Kautschuken, vorzugsweise PVC, Polyamid, Polyester und/oder HNBR.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/059613

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08F265/06 C08F220/14 C08F220/18 C08K3/04  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 42 301 A1 (BASF AG [DE]) 8 March 2001 (2001-03-08) page 2, line 1 - line 34; claims 1-3 -----	1-16
A	FR 2 961 513 A1 (SEPPIC SA [FR]) 23 December 2011 (2011-12-23) claims 1-5; examples 1-2 -----	1-16
A	US 4 323 666 A (SHIRINIAN VRAM T ET AL) 6 April 1982 (1982-04-06) the whole document -----	1-16
A	DE 29 53 631 A (PAVLYUCHENKO V; MNATSAKANOV S; SHIRINYAN V; GROMOV V; ROZENBERG M; IVA) 28 January 1982 (1982-01-28) the whole document -----	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
  
7 July 2016

Date of mailing of the international search report  
  
31/08/2016

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
Höfler, Thomas

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/059613

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19942301	A1	08-03-2001	AU 5505900 A
			DE 19942301 A1
			EP 1086934 A2
			ES 2254082 T3
			JP 4638581 B2
			JP 2001122652 A
			US 6489381 B1
-----			
FR 2961513	A1	23-12-2011	CN 103080159 A
			EP 2585504 A1
			FR 2961513 A1
			KR 20130135728 A
			US 2013079420 A1
			US 2015094440 A1
			WO 2011161349 A1
-----			
US 4323666	A	06-04-1982	NONE
-----			
DE 2953631	A	28-01-1982	-----

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/059613

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08F265/06 C08F220/14 C08F220/18 C08K3/04  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08F C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 42 301 A1 (BASF AG [DE]) 8. März 2001 (2001-03-08) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34; Ansprüche 1-3 -----	1-16
A	FR 2 961 513 A1 (SEPPIC SA [FR]) 23. Dezember 2011 (2011-12-23) Ansprüche 1-5; Beispiele 1-2 -----	1-16
A	US 4 323 666 A (SHIRINIAN VRAM T ET AL) 6. April 1982 (1982-04-06) das ganze Dokument -----	1-16
A	DE 29 53 631 A (PAVLYUCHENKO V; MNATSAKANOV S; SHIRINYAN V; GROMOV V; ROZENBERG M; IVA) 28. Januar 1982 (1982-01-28) das ganze Dokument -----	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. Juli 2016	31/08/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Höfler, Thomas
--	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/059613

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19942301	A1	08-03-2001	AU 5505900 A
			DE 19942301 A1
			EP 1086934 A2
			ES 2254082 T3
			JP 4638581 B2
			JP 2001122652 A
			US 6489381 B1
-----			
FR 2961513	A1	23-12-2011	CN 103080159 A
			EP 2585504 A1
			FR 2961513 A1
			KR 20130135728 A
			US 2013079420 A1
			US 2015094440 A1
			WO 2011161349 A1
-----			
US 4323666	A	06-04-1982	KEINE
-----			
DE 2953631	A	28-01-1982	-----