



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0900686-9 B1



(22) Data do Depósito: 26/02/2009

(45) Data de Concessão: 24/04/2019

(54) Título: COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÕES E DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, USO DE COMPOSIÇÕES E DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, MOLDES, REVESTIMENTOS DE CABO, ADESIVOS A QUENTE OU PELÍCULAS

(51) Int.Cl.: C08L 67/00; C08L 15/00; C08L 33/06.

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2008 DE 102008012516.4.

(73) Titular(es): ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH.

(72) Inventor(es): KAY VARNHORN; JÖRG MERTINKAT.

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÕES E DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, USO DE COMPOSIÇÕES E DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, MOLDES, REVESTIMENTOS DE CABO, ADESIVOS A QUENTE OU PELÍCULAS. Composições reticuláveis à base de pelo menos um copoilester como elastômero termoplástico e um copolímero de 244>-olefina-acetato de vinha com teor de acetato de vinha de 242> 40% em peso, contendo um peróxido como iniciador de reticulação. Além disso, a presente invenção refere-se à produção das composições reticuláveis segundo a invenção, o uso das composições reticuláveis segundo a invenção para a produção de elastômeros termoplásticos, um processo para a reticulação das composições segundo a invenção com a manutenção de um elastômero termoplástico bem como os próprios elastômeros termoplásticos e seu uso para a produção de moldes.

**COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE
COMPOSIÇÕES E DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, ELASTÔMEROS
TERMOPLÁSTICOS, USO DE COMPOSIÇÕES E DE ELASTÔMEROS
TERMOPLÁSTICOS, MOLDES, REVESTIMENTOS DE CABO, ADESIVOS A
5 QUENTE OU PELÍCULAS**

A presente invenção refere-se a composições reticuláveis à base de copoliésteres como elastômeros termoplásticos e copolímeros de α -olefina-acetato de vinila com teor de acetato de vinila de $\geq 40\%$ em peso, as quais contêm
10 um peróxido como iniciador de reticulação. Além disso, a presente invenção refere-se à produção das composições reticuláveis segundo a invenção, o uso das mesmas para a produção de elastômeros termoplásticos, um processo para a reticulação das composições segundo a invenção com a manutenção
15 de um elastômero termoplástico, bem como os próprios elastômeros termoplásticos e seu uso para a produção de moldes.

Tradicionalmente distinguem-se na indústria de plásticos três classes básicas de matéria-prima, a saber, termoplásticos, elastômeros e durômeros. Nos últimos anos,
20 outra classe de matérias-primas, os elastômeros termoplásticos, vêm cada vez mais encontrando novos usos. Os elastômeros termoplásticos combinam as características de processamento dos termoplásticos com as de uso dos elastômeros. Pelos versados na técnica são conhecidas diversas classes
25 dos (denominados) elastômeros termoplásticos. Desta forma, é possível distinguir duas categorias principais, ou seja, copolímeros em bloco (também copolímeros em blocos múltiplos) e ligas elastoméricas.

Os copolímeros em bloco são constituídos de uma fase
30 rígida e uma fase elástica. A maioria forma as fases moles a matriz e as fases rígidas ocorrem como fase dispersa, que atua como um material de enchimento reticulador/reforçador. As faixas de reticulação são formadas por ligações físicas entre

os segmentos rígidos. Os copolímeros em bloco se comportam nas temperaturas de serviço como os elastômeros reticulados, quando a temperatura de conversão dos segmentos rígidos ficam nitidamente acima e a dos segmentos moles nitidamente abaixo da temperatura de serviço, mantendo ainda as partes da mistura uma relação correta entre si.

Constituem ligas elastoméricas as misturas de polímeros, que contêm partes de termoplásticos e elastômeros. A produção se dá por mistura intensiva dos componentes iniciais, na qual podem ser acrescentados materiais reticuladores. Caso a fase mole seja (parcialmente) reticulada, fala-se de TPE-V (vulcanizados termoplásticos); sendo a fase mole não reticulada, fala-se de TPE-O.

A presente invenção refere-se a elastômeros termoplásticos do tipo TPE-V. Neste caso, como termoplástico é utilizado pelo menos um copoliéster como elastômero termoplástico.

Os TPE-V, que apresentam copoliésteres, são conhecidos no estado da técnica. A patente EP 1 767 577 A1 refere-se a composições elastoméricas termoplásticas contendo de 20 a 95% em peso de um poliéster (A) com uma taxa de fluidez de 4 g/10 min a < 20 g/10 min e 80 a 5% em peso de pelo menos uma borracha (B) escolhida a partir de borracha acrílica (B1), borracha nitrílica hidratada (B2) e borracha de poliéter (B3), sendo a borracha (B) reticulada dinamicamente. Os elastômeros termoplásticos segundo a patente EP 1 767 577 A1 devem se caracterizar por propriedades de alongamento muito boas, uma baixa deformação permanente por compressão e propriedades de fadiga predominantes. Dos exemplos resulta que especialmente a taxa de fluidez do poliéster (A) é fundamental para obter elastômeros formados a partir dos componentes segundo a patente EP 1 7 67 577 A1 com propriedades vantajosas. Elastômeros termoplásticos, contendo como componente borracha copolímeros

de α -olefina-acetato de vinila com teor de acetato de vinila de $> 40\%$ em peso, não são divulgados na patente EP 1 767 577 A1.

A patente EP 0 327 010 A2 refere-se a composições termoplásticas contendo de 20 a 99 partes por peso de um elastômero termoplástico de copoliéster de bloco múltiplo, que se funde acima de 100°C , e de 1 a 80 partes por peso de um elastômero de poliacrilato. As composições de acordo com a patente EP 0 327 010 A2 devem ser materiais moles, elastoméricos e termoplásticos que apresentem baixo grau de intumescimento em óleo e baixa deformação permanente por compressão. Os elastômeros termoplásticos que contêm copolímeros de α -olefina-acetato de vinila com teor de acetato de vinila de $\geq 40\%$ em peso, não são divulgados na patente EP 0 327 010 A2.

A patente DE 44 25 944 A1 refere-se a composições elastoméricas termoplásticas contendo (I) de 5 a 60% em peso de um ou mais termoplásticos escolhidos do grupo formado por policarbonato, poliestirolacrilonitrila, polimetilmetracrilato, polioximetileno, polibutilenotereftalato, poliamida e cloreto de polivinila e (II) de 40 a 95% em peso de um polimerizado misto de etileno-viniléster obtido por polimerização em emulsão de etileno e monômeros de viniléster com diversos comonômeros etilenicamente insaturados e, conforme o caso, com a posterior copolimerização por enxertia. A vantagem das composições elastoméricas termoplásticas segundo a patente DE 44 25 944 A1 reside, de acordo com a divulgação da mesma, no fato de que os elastômeros termoplásticos são colocados no mercado, produzidos por mistura termomecânica, sem uma etapa adicional de reticulação, ou de redução, possuindo uma estrutura de fase elastomérica termomecanicamente estável e bem definida, além de boas propriedades mecânicas em propriedades elásticas

aprimoradas em altas temperaturas. Elastômeros termoplásticos em que os copolímeros de α -olefina-acetato de vinila são reticulados na presença do termoplástico utilizado não são citados na patente DE 44 25 944 A1. A reticulação dinâmica, segundo a DE 44 25 944 A1, deve ser diretamente evitada.

A patente DE 100 17 149 A1 refere-se a composições elastoméricas termoplásticas compreendendo (i) de 30 a 90 partes por peso de um composto resinoso termoplástico, que contém pelo menos um tipo de elastômero termoplástico de copoliéster, e (ii) de 10 a 70 partes por peso de um composto de borracha contendo uma borracha que contém, um componente de etileno. O elastômero termoplástico de copoliéster apresenta um segmento rígido e um segmento mole, sendo a razão molar de um radical poliol no segmento rígido para um radical poliol no segmento mole de 1:1,5 a menos de 4,0. As composições elastoméricas termoplásticas de acordo com a patente DE 100 17 149 A1 devem apropriadas para luvas de juntas com melhor flexibilidade, melhor deformação permanente por compressão e propriedades aperfeiçoadas a baixas temperaturas sem afetar as excelentes propriedades mecânicas, resistência ao calor e a óleo de um composto elastomérico termoplástico. Como borracha contendo um componente de etileno, as composições elastoméricas termoplásticas podem conter uma borracha copolimérica de etileno-propileno, borracha copolimérica de etileno-propileno-dieno, borracha copolimérica de etileno-éster de ácido acrílico, borracha copolimérica de etileno-etilacrilato, polietileno clorossulfonado, polietileno clorado ou uma borracha copolimérica de etileno-acetato de vinila (EVA). O composto de borracha, de acordo com a patente DE 100 17 149 A1, pode ser não-reticulado ou pelo menos parcialmente reticulado. Na DE 100 17 149 A1 é dado um exemplo de composição elastomérica termoplástica que apresenta como mistura de borracha EVA e um elastômero termoplástico de copoliéster,

formado a partir de dimestiléster de ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e politetrametilenoglicol. A mistura de borracha deve conter um teor de até 40 partículas por peso e o elastômero termoplástico de copoliéster, um teor de até 60 partículas por peso na mistura. A mistura de borracha foi reticulada com 0,5 partícula por peso (relativamente a 100 partes por peso da mistura de borracha) de enxofre em pó. As composições que contêm, além de um copoliéster, copolímeros de α -olefina-acetato de vinila com teor de acetato de vinila de $\geq 40\%$ em peso, onde ocorre ainda pelo menos um peróxido como iniciador de reticulação de radicais e a quantidade do copoliéster (polímeros termoplásticos) é de 5 a 50% em peso, não são divulgados na patente DE 100 17 149 A1.

Constitui tarefa da presente invenção produzir elastômeros termoplásticos em comparação com os conhecidos no estado da técnica, que se distingam por um propriedade semelhante à da borracha. Isto significa que se devem produzir elastômeros termoplásticos ou composições para a produção de elastômeros termoplásticos que apresentem propriedades de assentamento muito boas, deformação permanente por tensão muito boa, uma boa deformação permanente por compressão, muito boa resistência à temperatura e resistências químicas e baixa faixa de dureza (dureza Shore A) . Os elastômeros termoplásticos devem ser usinados através de quaisquer técnicas de usinagem, como extrusão, moldagem por injeção, podendo também ser trabalhados moldes por sopro.

Com os elastômeros termoplásticos até então conhecidos, não é possível obter uma combinação de propriedades de baixa dureza, boas propriedades elásticas, assentamento rápido a resistência química e resistência a temperaturas simultâneas. Com os elastômeros termoplásticos até então conhecidos, não é possível obter nem uma boa característica elástica nem uma boa resistência à temperatura, onde as

resistências químicas (especialmente as resistências químicas a longo prazo) merecem aperfeiçoamento, ou boas resistências químicas, onde as resistências à temperatura merecem aperfeiçoamento. Os elastômeros termoplásticos que apresentam
5 alta resistência à temperatura e boas resistências químicas, por exemplo, TPE-A (polieteramida), TPE-E (polieteréster) e TPE-U (TPU, poliuretano), estão disponíveis apenas para aplicações na (alta) faixa de dureza Shore D em uma faixa de preço elevada e apresentam características elásticas
10 moderadas. Os materiais até então conhecidos da classe dos elastômeros termoplásticos (vulcanizados termoplásticos) TPE-V ainda não foram capazes de atender ao perfil de exigência mencionado no presente documento.

A tarefa é solucionada pela preparação de
15 composições reticuláveis contendo

a) 5 a 90% em peso, preferencialmente de 8 a 85% em peso, mais preferencialmente de 10 a 80% em peso, com preferência mais especial de 10 a 40% em peso, com preferência ainda mais especial de 10 a < 30% em peso de pelo menos um
20 copoliéster, como elastômero termoplástico, como componente A;

b) 10 a 95% em peso, preferencialmente de 14,5 a 91,5% em peso, mais preferencialmente de 19,5 a 89,5% em peso, com preferência especial de 40 a 89,5% em peso e com preferência ainda mais especial de >55 a 85% em peso de pelo
25 menos um copolímero de α -olefina-acetato de vinila, com teor de acetato de vinila de $\hat{=}$ 40% em peso, preferivelmente $\hat{=}$ 50% em peso, como componente B;

c) 0 a 30% em peso, preferencialmente 0,5 a 28% em peso, mais preferencialmente 0,5 a 25% em peso, com preferência
30 especial de 0,5 a 20% em peso e com preferência mais especial de 5 a 15% em peso de materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

onde a soma dos componentes A, B e C perfaz 100% em

peso,

e

d) 0,1 a 15 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de α -olefina-acetato de vinila (phr), preferencialmente 0,2 a 10 phr, com especial preferência 0,5 a 7 phr de pelo menos um peróxido como iniciador de reticulação de radical livre como componente D; e

As composições de acordo com a invenção são adequadas para a produção de elastômeros termoplásticos, que se distinguem especialmente, além de uma ótima resistência à temperatura e resistência química, por uma característica elástica muito boa em uma ampla faixa de dureza.

Composições de acordo com a invenção especialmente adequadas apresentam, por exemplo, um intumescimento em armazenamento por 24 h em óleo de motor de < 15%, nenhuma alteração das propriedades de tensão/flexibilidade após envelhecimento por ar quente a 150°C por 168 h e uma faixa de dureza (dureza Shore A) de 60 - 90 ShA (os métodos de medição apropriados, são citados nos exemplos a seguir).

Desta forma, nas composições chega-se ao fato de que os copolímeros de α -olefina-acetato de vinila com alto teor de acetato de vinila de $\geq 40\%$ em peso, preferencialmente $\geq 50\%$ em peso serem utilizados como componente B, sendo os mesmos reticulados dinamicamente como iniciadores de reticulação por meio de peróxidos.

Os elastômeros termoplásticos produzidos a partir das composições da invenção podem ser usinados por meio de extrusão, moldagem por injeção ou por sopro.

Componente A: pelo menos uma copoliéster como elastômero termoplástico.

O elastômero termoplástico é utilizado nas composições reticuláveis segundo a invenção em uma quantidade de 5 a 90% em peso, preferencialmente 8 a 85% em peso, com

especial preferência 10 a 80% em peso, com preferência mais especial 10 a 40% em peso, com preferência ainda mais especial 10 a < 30% em peso relativamente à soma dos componentes A, B (pelo menos um copolímero de α -olefina-acetato de vinila) e C (materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos).

Os copoliésteres adequados para representar o componente A são conhecidos aos versados na técnica, podendo geralmente ser copoliésteres sob a forma de copolímeros contendo componentes monoméricos na cadeia principal do polímero, os quais estão ligados através de grupos éster ($-C(=O)-O-$).

Os copoliésteres sob a forma de copolímeros são, de preferência, copoliésteres de blocos múltiplos formados por blocos rígidos (X) e blocos moles (Y). Os componentes monoméricos adequados para a formação dos blocos rígidos (X) e dos blocos moles (Y) em copoliésteres de blocos múltiplos são conhecidos dos versados na técnica e, por exemplo, na Enciclopédia de Ciência e Engenharia de Polímeros, Vol. 12, página 75 e seguintes (1988) e na literatura aí citada. Em uma modalidade preferida, os blocos rígidos (X) do copolímero de blocos múltiplos tomam por base dióis alifáticos e ácidos dicarboxílicos aromáticos. Os dióis alifáticos e ácidos dicarboxílicos aromáticos adequados são conhecidos aos versados na técnica, sendo os dióis alifáticos e ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos citados adiante.

Os blocos moles (Y) baseiam-se preferencialmente em

- (i) pelo menos um poli (alquilenóxido)glicol, e/ou
- (ii) dióis alifáticos e ácidos, dicarboxílicos

alifáticos; e/ou

(iii) um copolímero de bloco triplo contendo, conforme o caso, um bloco de polialcadieno hidrogenado ou não e dois blocos de polialquilenóxido; e/ou

(iv) um carbonato alifático e, conforme o caso, um diol alifático e um ácido carboxílico alifático; ou uma lactona,

Os blocos (X) e (Y) são normalmente ligados, segundo os processos conhecidos aos versados na técnica, através de compostos bifuncionais. Em vez dos ora citados ácidos dicarboxílicos, é possível utilizar os correspondentzes ésteres de ácido dicarboxílico alternativamente ou na mistura com o mesmo.

Para a produção dos copoliésteres utilizados segundo a invenção, os dióis adequados são, por exemplo, etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, propilenoglicol, butilenoglicol, trimetilenoglicol e ciclohexanodimetanol.

Os ácidos dicarboxílicos aromáticos ou ésteres de ácido dicarboxílico adequados são, por exemplo, ácidos ftálico, tereftálico ou isoftálico ou os respectivos ésteres.

Os ácidos dicarboxílicos alifáticos adequados ou os ésteres respectivos são ácidos fumárico, adipínico ou os ésteres respectivos.

Nos blocos moles (Y), de acordo com o item (i), os poli(alquilenóxido)glicóis utilizados são, por exemplo, poli(alquilenóxido)glicóis de C₂ a C₁₀, preferencialmente poli(butilenóxido)glicol, poli(hexametilenóxido)glicol ou copolímeros dos alquilenóxidos citados como, por exemplo, copolímeros de etilenóxido e propilenóxido.

Dentre os copolímeros de blocos triplos utilizados como blocos moles (Y), de acordo com o item (iii), estão, por exemplo, os copolímeros de blocos triplos divulgados na patente WO 01/04174.

Os blocos moles (Y) apropriados, de acordo com o item (iv) são os citados na patente US 5.914.386.

De preferência, são utilizados como blocos moles (Y) aqueles baseados em pelo menos um poli(alquilenóxido)glicol.

Em uma modalidade preferida, o poliéster é um copoliéster de blocos múltiplos formado de blocos rígidos (X), com base em dióis alifáticos selecionados do grupo que compreende etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, propilenoglicol, butilenoglicol, trimetilenoglicol e ciclohexanodimetanol, preferencialmente butilenoglicol, e ácidos dicarboxílicos aromáticos selecionados do grupo que compreende ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, preferencialmente ácido tereftálico; e blocos moles (Y) baseados em pelo menos um poli(alquilenóxido)glicol, o qual é formado por poli(alquilenóxido)glicóis de C₂ a C₁₀, preferencialmente poli(etilenóxido)glicol, poli(propilenóxido)glicol, poli(butilenóxido)glicol, poli (hexametilenóxido)glicol ou copolímeros dos alquilenóxidos citados como, por exemplo, copolímeros de etilenóxido e propilenóxido.

Os copoliésteres utilizados com preferência segundo a invenção apresentam ponto de fusão ou de amolecimento em geral de 160 a 330°C, preferencialmente de 165 a 270°C, mais preferencialmente 170 a 220°C.

Nas composições reticuláveis de acordo com a invenção, o componente A pode ser um único elastômero termoplástico ou uma mistura de diversos elastômeros termoplásticos. Disto resulta, por exemplo, que diversos copoliésteres são empregados. Também é possível que, por exemplo, um copoliéster seja misturado com elastômeros termoplásticos.

Os copoliésteres adequados para representar o componente A nas composições de acordo com a invenção podem ser produzidos segundo os métodos conhecidos aos versados na técnica ou ser encontrados no mercado. Dentre os copoliésteres disponíveis no mercado encontram-se, por exemplo, tipos de Arnitel® da Royal DSM ou os tipos de Hytrel® da DuPont.

Componente B (copolímero de α -olefina-acetato de vinila)

O copolímero de α -olefina-acetato de vinila (componente B) é utilizado, nas composições reticuláveis segundo a invenção, em uma quantidade de 10 a 95% em peso, preferencialmente de 14,5 a 91,5% em peso, mais preferencialmente de 19,5 a 89,5% em peso, com preferência especial de 40 a 89,5% em peso e com preferência ainda mais especial de >55 a 85% em peso, relativamente à soma dos componentes A, B e C.

Os copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados como componente B podem geralmente apresentar teores de acetato de vinila de 20 a 98% em peso.

Os copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção em caráter preferencial distinguem-se por altos teores de acetato de vinila de $\geq 40\%$ em peso, relativamente ao peso total do copolímero de α -olefina-acetato de vinila, preferencialmente por teores de acetato de vinila de $\geq 50\%$ em peso, respectivamente quanto ao peso total dos copolímeros de α -olefina-acetato de vinila. Em geral, o teor de acetato de vinila dos copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção é de $\geq 40\%$ a 98% em peso, preferencialmente $\geq 50\%$ a 98% em peso e o teor de α -olefina é de 2% a $\leq 60\%$ em peso, preferencialmente 2% a $< 50\%$ em peso, sendo a quantidade total de acetato de vinila e α -olefina de 100% em peso.

O copolímero de α -olefina-acetato de vinila utilizado segundo a invenção pode apresentar, além das unidades monoméricas baseadas na α -olefina e no acetato de vinila, uma ou mais unidades comonoméricas adicionais (por exemplo, terpolímeros), por exemplo, com base em ésteres de vinila e/ou (met)acrilatos. As demais unidades comonoméricas ocorrem - se houver sobretudo outras unidades comonoméricas no copolímero

de α -olefina-acetato de vinila - em um teor de até 10% em peso, relativamente ao peso total do copolímero de α -olefina-acetato de vinila, sendo que o teor das unidades monoméricas baseadas na α -olefina se reduz de maneira correspondente. Dessa forma, por exemplo, é possível utilizar copolímeros de α -olefina-acetato de vinila compostos de $\geq 40\%$ a 98% em peso acetato de vinila, 2% a $\leq 60\%$ em peso de α -olefina e 0 a 10% em peso de pelo menos outro comonômero, onde a quantidade total de acetato de vinila, α -olefina e do outro comonômero perfaz 100% em peso.

Como α -olefinas podem ser empregadas nos copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção todas as α -olefinas conhecidas. Tem preferência a α -olefina selecionada dentre eteno, propeno, buteno, especialmente n-buteno e i-buteno, penteno, hexeno, especialmente 1-hexeno, hepteno, especialmente 1-hepteno, e octeno, especialmente 1-octeno. Também podem ser utilizados como α -olefina os homólogos maiores das α -olefinas citadas nos copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção. As α -olefinas podem ainda apresentar substituintes, especialmente radicais alquila de C_1 a C_5 . De preferência, as α -olefinas não apresentam substituintes. Além disso, é possível, nos copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção, empregar misturas de duas ou mais α -olefinas diferentes. Entretanto, é preferível não utilizar qualquer mistura de α -olefinas diferentes. As α -olefinas preferidas são eteno e propeno, onde o eteno é utilizado com especial preferência como α -olefina nos copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção. Desta forma, o copolímero de α -olefina-acetato de vinila utilizado preferencialmente nas composições reticuláveis segundo a invenção é um copolímero de etileno-acetato de vinila.

Os copolímeros de etileno-acetato de vinila especialmente preferidos apresentam um teor de acetato de

vinila de $\sim 40\%$ a 98% em peso, preferencialmente $\sim 50\%$ a 98% em peso e um teor de etileno de 2% a $\sim 60\%$ em peso, preferencialmente 2% a $\sim 50\%$ em peso, perfazendo a quantidade total de acetato de vinila e etileno 100% em peso.

5 O copolímero de α -olefina-acetato de vinila utilizado segundo a invenção, preferencialmente copolímero de etileno- acetato de vinila, é produzido preferencialmente segundo um processo de polimerização em solução a uma pressão de 100 a 700 bar, preferencialmente a uma pressão de 100 a 400
10 bar. O processo de polimerização em solução é realizado preferencialmente a temperaturas de 50 a 150°C , sendo utilizados em geral iniciadores radicais.

Tipicamente, os copolímeros de etileno-acetato de vinila utilizados segundo a invenção em caráter preferencial
15 com altos teores de acetato de vinila são chamados de copolímeros EVA, onde "A" significa o eixo central saturado das cadeias principais de metileno do EVA.

Processos de produção adequados para os copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção
20 são, por exemplo, nas patentes EP-A 0 341 499, EPA 0 510 478 e DE-A 38 25 450.

Os copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção em caráter preferencial com altos teores de acetato de vinila, produzidos segundo o processo de
25 polimerização em solução a uma pressão de 100 a 700 bar, distinguem-se especialmente por baixos graus de ramificação e baixas viscosidades. Além disso, os copolímeros de α -olefina-acetato' de vinila utilizados segundo a invenção apresentam uma distribuição estatisticamente uniforme dos seus
30 componentes (α -olefina e acetato de vinila).

Os copolímeros de α -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção, preferencialmente os 'copolímeros de etileno-acetato de vinila, apresentam em geral

valores de MFI (g/10 min), medidos segundo ISO 1133 a 190°C e uma carga de 21,1 N, de 1 a 40, preferencialmente de 1 a 10, com especial preferência de 2 a 6.

5 As viscosidades Mooney segundo a norma DIN 53 523 ML 1+4 a 100°C comportam em geral de 3 a 50, preferencialmente de 4 a 35, unidades Mooney.

Nas composições reticuláveis segundo a invenção são utilizados com preferência especial os copolímeros de etileno-acetato de vinila encontrados no mercado, por exemplo, sob as
10 marcas Levapren® ou Levamelt®, da empresa Lanxess Deutschland GmbH.

Dentre os copolimerizados de α -olefina utilizados com preferência especial estão os copolímeros de etileno-acetato de vinila Levamelt® 400, Levamelt® 450, Levamelt® 452,
15 Levamelt® 456, Levamelt® 500, Levamelt® 600, Levamelt® 700, Levamelt® 800 e Levamelt® 900 com 60 \pm 1,5% em peso de acetato de vinila, 70 \pm 1,5% em peso de acetato de vinila, 80 \pm 2% em peso de acetato de vinila ou 90 \pm 2% em peso de acetato de vinila, ou os correspondentes tipos de Levapren®.

20 Nas composições reticuláveis segundo a invenção, pod[^]-se utilizar como componente B um copolímero de α -olefina-acetato de vinila, embora também seja possível, empregar misturas de dois ou mais copolímeros de α -olefina-acetato de vinila.

25 Componente C (materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos)

As composições reticuláveis segundo a invenção podem conter, como componente C, de 0 a 40% em peso, preferencialmente de 0,5 a 30% em peso, com especial
30 preferência de 5 a 20% em peso, relativamente à soma dos componentes A, B e C, materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos.

Os materiais de enchimento, plastificantes, agentes

aditivos e/ou aditivos adequados são essencialmente conhecidos pelos versados na técnica. São exemplos de materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e aditivos adequados os que seguem abaixo:

5 Materiais de enchimento

São materiais de enchimento adequados, por exemplo, negro de fumo, giz (carbonato de cálcio), caulim, sílica, talco (silicato de magnésio), hidrato de óxido de alumínio, silicato de alumínio, carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, 10 silicato de cálcio, silicato de magnésio, sulfato de bário, carbonato de zinco, caulim calcinado (por exemplo, Polestar® 200 P) , óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de titânio, óxido de alumínio, óxido de zinco, caulins sinalizados, silicato sinalizado, giz revestido, caulins tratados, ácidos 15 silícicos pirogênicos, ácidos silícicos pirogênicos hidrofobizados (por exemplo, Aerosil® 972) , ácidos silícicos de precipitação sintéticos amorfos (sílica), negro de fumo industrial, grafite, materiais de enchimento nanométricos como nanofibrilas de carbono, nanopartículas sob a forma de 20 plaquetas ou hidratos de dióxido de silício nanométricos e minerais.

Plastificantes

Dentre os plastificantes adequados estão, por exemplo, plastificantes de éster, por exemplo, ésteres de ácido 25 ftálico como dioctilftalato, diisooctilftalato, dinonilftalato, diisodecilftalato, ésteres alifáticos como ésteres de dioctil-ácido adipínico, ésteres de dioctil-ácido sebácico; ésteres de ácido fosfórico, como éster de tricresila-ácido fosfórico, éster de ácido 30 difenilcresílico, trioctilfosforato; poliésteres como poliéster de ácido ftálico, poliéster de ácido adipínico, poliesteréter (por exemplo, ADK Cizer RZ-700, ADK Cizer RZ-750) e trimelitato (por exemplo, BISOFLEX® T810T) .

Agentes aditivos e aditivos

Dentre os agentes aditivos e aditivos adequados estão, por exemplo, substâncias auxiliares da usinagem, sabões metálicos, ácidos graxos e derivados de ácidos graxos, faktis (material semelhante à borracha que, por exemplo, é obtido pela ação de enxofre ou cloreto de enxofre sobre óleos secantes; serve para o estiramento da borracha), antioxidantes, agentes de proteção contra UV ou antiozonizantes como ceras antiozonizantes, antioxidantes, por exemplo, polycarbodiimida (por exemplo, RhenogranOPCD- 50), fenóis substituídos, bifenóis substituídos, dihidroquinolina, difenilamina, fenil-naftilamina, parafenilenodiamina, benzimidazole, ceras parafínicas, ceras microcristalinas, pigmentos, corantes como dióxido de titânio, litopone, óxido de zinco, óxido de ferro, azul ultramarino, óxido de cromo, sulfeto de antimônio; estabilizadores como estabilizadores de calor, estabilizadores conta a exposição às intempéries; antioxidantes, por exemplo, p-dicumildifenilamina (por exemplo, Naugard® 445), difenilamina estiolizada (por exemplo, Vulcanox® DDA), sal de zinco de metilmercaptobenzimidazol (por exemplo, Vulcanox® ZMB2), 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada (por exemplo, Vulcanox® HS), tiodietileno-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)hidrocinamato, tiodietileno-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] (por exemplo, Irganox® 1035), lubrificantes, desenformantes, agentes anti-chamas (anti-chamas), adesivos, marcadores, minerais, bem como aceleradores e retardantes de cristalização.

Componente D (iniciador de reticulação de radical livre)

As composições reticuláveis segundo a invenção contêm ainda de 0,2 a 10 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de α -olefina-acetato de vinila (componente

B) (phr), preferencialmente 1 a 6 phr, com especial preferência 1,5 a 6 phr de pelo menos um iniciador de reticulação de radical livre como componente D.

5 Para uma reticulação de radical, que promova as características elásticas de borracha desejadas dos elastômeros termoplásticos obtidos a partir das composições segundo a invenção, têm preferência copolímeros de etilenoacetato de vinila total ou parcialmente reticulados.

10 Elastômeros termoplásticos segundo a invenção com propriedades elásticas particularmente boas devem então ser obtidos quando se utilizam peróxidos como iniciadores de reticulação de radical nas quantidades ora citadas.

Os peróxidos adequados para figurarem como iniciadores de reticulação de radicais são de conhecimento dos versados na técnica. São exemplos os peróxidos orgânicos, por exemplo, peróxidos de alquila e arila, alquil-éster de perácido, aril-éster de perácido, peróxido de diacila, peróxidos polivalentes como 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexin- 3, (por exemplo, Trigonox® 145-E85, 20 Trigonox® 145-45B), peróxido de di-terc-butila (por exemplo, Trigonox® B) , 2,5- dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexina (por exemplo, Trigonox® 101), peróxido de terc-butil-cumila (por exemplo, Trigonox® T), di(terc-butilperoxiisopropil)benzol (por exemplo, Perkadox® 14-40), 25 peróxido de dicumila (por exemplo, Perkadox® BC 40), peróxido de benzoila, 2,2'-bis(terc- butilperoxi) diisopropilbenzol (por exemplo, Vulcup®40 AE) , 2,3,5-trimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano e (2,5-bis (terc- butilperoxi) 2,5-dimetilhexano, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4- trioxepano (por 30 exemplo, Trigonox® 311).

Uma característica importante dos iniciadores de reticulação de radicais, especialmente os peróxidos reticuladores, é a formação de radicais livres, descritos em

termos gerais pela meia-vida $[t_{1/2}]$. A meia-vida é o tempo em que ainda há 50% da concentração original de um iniciador de reticulação de radical livre a determinada temperatura.

As meias-vidas são determinadas pelas curvas de vulcanização. Quanto maior a temperatura, menor a meia-vida. Preferencialmente são utilizados os peróxidos que possuam uma meia-vida suficientemente longa acima da temperatura de fusão ou amolecimento do componente A, a fim de ainda poder ser incorporada ao material polimérico fundido ainda de forma homogênea. São utilizados preferencialmente os peróxidos cuja meia-vida se encontra abaixo do tempo de retenção no correspondente agregado de mistura, a fim de que os radicais formados possam ser totalmente utilizados para a reticulação.

Devido à alta temperatura de fusão ou amolecimento do copoliéster utilizado como componente A segundo a invenção, a reticulação da fase elastomérica para a produção dos elastômeros termoplásticos obtidos a partir das composições segundo a invenção ocorre em um material fundido correspondentemente quente. Isto requer - em uma modalidade preferida - o uso de iniciadores de reticulação de radicais, preferencialmente peróxidos, dotados de meia-vida suficientemente longa. Iniciadores de reticulação de radicais, preferencialmente peróxidos, com meias-vidas curtas a temperaturas baixas, se decompõem já ao primeiro contato com o material polimérico fundido, não se misturam de forma homogênea nem reticulam a fase elastomérica de maneira suficiente ou heterogênea. Portanto, com especial preferência são utilizados os iniciadores de reticulação de radicais segundo a invenção, preferencialmente peróxidos, que apresentam meias-vidas suficientemente longas a $> 175^{\circ}\text{C}$, de preferência $\geq 180^{\circ}\text{C}$, com especial preferência $\geq 185^{\circ}\text{C}$, com preferência mais especial $\geq 190^{\circ}\text{C}$ e, com preferência ainda mais especial, $\geq 200^{\circ}\text{C}$. Com especial preferência utiliza nas

composições reticuláveis segundo a invenção 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano, encontrado no mercado, por exemplo, sob a marca Trigonox® 311.

Componente E (co-reticulador)

5 Em uma modalidade preferida, as composições segundo a invenção contêm ainda um co-reticulador como componente E. O co-reticulador é empregado nas composições segundo a invenção em uma quantidade de geralmente 0 a 10 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de α -olefina-acetato de vinila
10 (phi), preferencialmente 1 a 6 phi.

Surpreendentemente descobriu-se que as características elásticas, especialmente a deformação permanente por compressão, de elastômeros termoplásticos produzidos a partir das composições reticuláveis segundo a
15 invenção, podem ser melhoradas pela adição de um co-reticulador nas composições reticuláveis sem afetar as características elásticas ora citadas nem as resistências à temperatura e química.

Especialmente a deformação permanente por compressão
20 pode ser melhorada de maneira significativa, no campo tecnicamente relevante, pela adição de um co-reticulador nas composições reticuláveis segundo a invenção. O estado da técnica não fornece qualquer indicação de que o uso de um co-reticulador nas composições reticuláveis de acordo com a
25 presente invenção promova a melhora das características elásticas, especialmente da deformação permanente por compressão. Além disso, é possível, pela adição de um co-reticulador, reduzir a quantidade de reticulador em comparação com aquela normalmente utilizada, sem afetar a propriedade dos
30 produtos obtidos.

Os co-reticuladores adequados são, por ¹ exemplo, selecionados do grupo formado por triálilisocianurato (TAIL), por exemplo, encontrado no mercado sob a marca DIAK7, da

DuPont, N,N'-m-fenilenodimaleimida, por exemplo, encontrado no mercado sob a marca HVA-2® (DuPont Dow), trialilcianurato (TAC), polibutadieno líquido, por exemplo, encontrado no mercado Ricon® D153, da Ricon Resins, trimetilolpropano-N,N'-m-fenilenomaleimida, N-metil-N,N'-m-enilenodimaleimida, divinilbenzol, monômeros de metacrilato polifuncionais como etilenoglicoldimetacrilato, dietilenoglicoldimetacrilato, polietilenoglicoldimetacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato e alilmetacrilato, e monômeros vinílico polifuncionais, como butirato de vinila e estearato de vinila.

Os co-reticuladores com uso preferencial são selecionados do grupo formado por trialilisocianurato (TAIC), N, N'-m-fenilenodimaleimida, trialilcianurato (TAC) e polibutadieno líquido. Para uso como co-reticulador dá-se especial preferência ao trialilisocianurato (TAIC).

É possível, nas composições- reticuláveis segundo a invenção, utilizar um co-reticulador ou dois ou mais co-reticuladores juntos.

Componente F (compatibilizador)

Além dos componentes A a E ora citados, alguns dos quais opcionais, as composições reticuláveis segundo a invenção podem ainda conter pelo menos um compatibilizador como componente F. O compatibilizador melhora em geral a conexão do copolímero de α -olefina-acetato de vinila (componente B) com o polímero termoplástico (componente A). Compatibilizadores adequados são conhecidos, dos versados na técnica. A título de exemplo, são adequados como compatibilizadores poliolefinas funcionalizadas ou copolímeros de poliolefina. Grupos- funcionais adequados de poliolefinas funcionalizadas ou copolímeros de poliolefina são os grupos carboxila, carbonila, átomos de halogênio, grupos amino, hidróxi ou oxazolina. Têm preferência as poliolefinas ou os copolímeros de poliolefina com grupos

carboxila funcionalizados. Os processos de produção para poliolefinas adequadas funcionalizadas com grupos carboxila são, por exemplo, divulgados na patente DE 41 23 963 e na literatura nela citada.

5 De preferência, o compatibilizador nas composições de acordo com a presente invenção é um copolímero à base de um copolímero de α -olefina-acetato de vinila como eixo principal de polímero, que é funcionalizado com grupos carboxila, grupos carboxila, átomos de halogênio, grupos amino, grupos hidróxi
10 ou grupos oxazolina, preferencialmente com grupos carboxila. Com especial preferência, utiliza-se nas composições segundo a invenção um compatibilizador obtido por meio de enxerto de ácidos mono ou dicarboxílicos a, (3- etilenicamente insaturados ou seus derivados em uma estrutura principal de
15 copolímero de α -olefina-acetato de vinila. Processos adequados para a produção do compatibilizador especialmente preferido são conhecidos pelos versados na técnica e, por exemplo, citados na patente EP 1 801 162 A1. Portanto, as composições de acordo com a invenção apresentam especialmente uma
20 propriedade de intumescimento por óleo especialmente boa, quando os copolímeros de α -olefina-acetato de vinila, especialmente copolímeros de etileno-acetato de vinila, com especial preferência EVM, são enxertados com altos teores de acetato de vinila de 60% em peso em geral.

25 Nas composições reticuláveis segundo a invenção, o ora mencionado compatibilizador, se existente, é utilizado em uma quantidade de 0 a 50% em peso, relativamente à quantidade total dos componentes A, B e C, preferencialmente 3 a 40% em peso, com especial preferência 5 a 30% em peso.

30 *Produção das composições reticuláveis segundo a invenção e reticulação em elastômeros termoplásticos (TPE-V)*

As composições reticuláveis segundo a invenção podem ser produzidas pela mistura dos componentes A, B, C, D, E e F

- desde que presentes nas composições. A mistura pode assim ocorrer com o uso de sistemas de mistura conhecidos na tecnologia das borrachas, tais como misturadores internos, por exemplo, os dotados de geometria de rotor com fixação interna ou tangencial, bem como em aparelhos de misturas contínua como extrusores de mistura, por exemplo, extrusores de mistura com de 2 a 4 eixos helicoidais.

Ao se realizar o processo de acordo com a invenção, cumpre atentar para que a temperatura de mistura esteja elevada o suficiente para que o componente A se converta sem danos no estado plástico. Isto é garantido quando se escolhe uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A. Com especial preferência, a mistura dos componentes A, B, C, D, E e F - desde que presentes nas composições - é realizada a uma temperatura na faixa de 150 a 350°C em geral, preferencialmente 150 a 280°C.

Basicamente, são possíveis diversas variedades para a mistura dos componentes individuais.

Em uma primeira variante, os componentes A e B, bem como C e F, dependendo do caso, desde que presentes composições segundo a invenção, são produzidos e misturados a temperaturas acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A profundamente. Em seguida, os componentes D e E (desde que o componente E esteja presente nas composições segundo a invenção) são adicionados sob a continuação da mistura e a manutenção da temperatura de mistura supracitada.

Em uma segunda modalidade do processo de acordo com a invenção, o componente B é produzido e aquecido a uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura de fusão ou amolecimento do componente A. Em seguida, o componente A é adicionado, a temperatura é aumentada a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A e somente depois que os componentes B e A, conforme o caso

juntamente com os componentes C e F, na hipótese de estes componentes existirem, serem misturadas completamente, os componentes D e, conforme o caso, E (se existente) é adicionado com a continuação da mistura e mantendo-se a temperatura de
5 mistura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A.

Em uma terceira variante, o componente A é produzido e aquecido a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A; em seguida, o componente
10 B é adicionado e os componentes A e B são misturados completamente, conforme o caso junto com os componentes C e F, se existentes. Para finalizar, os componentes D e, conforme o caso, E (se houver) são adicionados continuando-se a mistura e mantendo-se a temperatura de mistura acima da temperatura
15 máxima de fusão ou amolecimento do componente A.

Em uma quarta variante, todos os componentes A, B, C, D, E e, conforme o caso, F - contanto que existentes nas composições - podem ser produzidos simultaneamente a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou
20 amolecimento do(s) polímero(s) termoplástico(s) e em seguida misturados completamente.

Uma distribuição particularmente eficaz do componente elastomérico B no componente termoplástico A é obtida quando o processo é realizado de acordo com uma quinta
25 variante, especialmente preferida. Nele, o componente B é misturado com

os componentes D e, conforme o caso, E (se houver) a uma temperatura abaixo da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A. A temperatura abaixo da
30 temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A depende do componente A utilizado. De preferência, a temperatura abaixo da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A varia de 30 a 180°C, com especial

preferência 50 a 150°C. A mistura obtida é em seguida incorporada em uma mistura do componente A com os componentes C e F desde que estes dois ocorram nas composições segundo a invenção -, que foram aquecidos a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A.

Em seguida, todos os componentes são misturados completamente a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A.

Por meio das variantes de processo ora citadas, especialmente pela variante 5, obtém-se que o componente A e o componente B passam por uma filamentação a mais fina e uniforme possível antes de uma reticulação da fase elastomérica. Tipicamente, o tamanho das partículas elastoméricas é de < 5 µm antes da reticulação.

A temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A, supra e doravante citada, depende do componente utilizado A. De preferência, a temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A varia de 150°C a 350°C, com especial preferência 200°C a 300°C.

O tempo de adição, a temperatura, a forma e a quantidade dos componentes D e E devem ainda ser selecionados de forma a garantir uma boa distribuição dos componentes D e, conforme o caso, E, na fase elastomérica, a fase elastomérica e termoplástica no estado supracitado e, somente quando ocorrer a reticulação da fase elastomérica, que ocorra uma reversão de fase ou uma estrutura de fase co-contínua dos elastômeros e da fase termoplástica ou que o elastômero esteja presente dispersado na fase termoplástica com partículas < 5 µm.

As composições reticuláveis segundo a invenção são indicadas otimamente para a preparação de elastômeros termoplásticos com propriedades balanceadas, especialmente com resistências à temperatura e química muito boas a propriedades

elásticas ao mesmo tempo muito boas em uma ampla faixa de dureza.

Portanto, constitui outro objeto da presente invenção um processo para a produção de elastômeros termoplásticos compreendendo a reticulação das composições segundo a invenção ou de composições produzidas de acordo com o processo segundo a invenção. Para tanto, as composições reticuláveis segundo a invenção são submetidas a um processo de mistura realizado a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A utilizado. As temperaturas preferidas acima da temperatura de fusão ou amolecimento do componente A são ora citadas.

De acordo com a presente invenção, ocorre uma reticulação dinâmica. A reticulação da fase elastomérica dispersa se dá, portanto, durante a mistura dos componentes A a F (desde que existentes na mistura). Ela tem início quando o processo de acordo com a invenção para produzir as composições reticuláveis segundo a invenção, especialmente um processo de acordo com as variantes de processo 1 a 5, com especial preferência durante a variante de processo 5, é continuado a uma temperatura acima da temperatura de fusão ou amolecimento do componente A na presença dos componentes D e conforme o caso E.

No processo de mistura dos componentes A, B, C, D, E e F desde que existentes - para a produção da composição reticulável segundo a invenção atinge-se um ponto de processo em que a entrada no agregado de mistura adota um valor constante. O processo de mistura para a produção da composição reticulável está restrita a esse momento, e a composição reticulável ocorre. Se necessário, o processo de mistura pode ser encerrado neste ponto e as composições reticuláveis podem ser mantidas por resfriamento, isto é, por uma queda na temperatura, e - se desejado - isoladas. Sendo retomado o processo de mistura, seja imediatamente ou após a interrupção descrita, ocorre a reticulação pelos componentes D e, conforme o caso B, que se reconhece pelo fato de haver um

aumento da entrada do agregado de mistura. Trata-se aqui de uma reticulação dinâmica do componente elastomérico B.

Depois da reversão de fase ou da formação de uma fase co-continua, o produto reticulado obtido, isto é, o elastômero termoplástico, é em geral resfriado a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão ou amolecimento do(s) polímero(s) termoplástico(s).

Constituem outro objeto da presente invenção elastômeros termoplásticos obtidos mediante reticulação das composições reticuláveis segundo a invenção. Processos de reticulação adequados para a produção dos elastômeros segundo a invenção bem como composições reticuláveis adequadas são ora citados.

Outro objeto da presente invenção diz respeito a elastômeros termoplásticos contendo

a) 5 a 90% em peso, preferencialmente de 8 a 85% em peso, mais preferencialmente de 10 a 80% em peso, com preferência mais especial de 10 a 40% em peso, com preferência ainda mais especial de 10 a < 30% em peso de pelo menos um copoliéster, como elastômero termoplástico, como componente A';

b) 10 a 95% em peso, preferencialmente de 14,5 a 91,5% em peso, mais preferencialmente de 19,5 a 89,5% em peso, com preferência especial de 40 a 89,5% em peso e com preferência ainda mais especial de > 55 a 85% em peso de pelo menos um copolímero de α -olefina-acetato de vinila, com teor de acetato de vinila de \geq 40% em peso, preferivelmente \geq 50% em peso, como componente B' ;

c) 0 a 30% em peso, preferencialmente 0,5 a 28% em peso, mais preferencialmente 0,5 a 25% em peso, com preferência especial de 0,5 a 20% em peso e com preferência mais especial de 5 a 15% em peso de materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

onde a soma dos componentes A, B e C perfaz 100% em

peso.

Os elastômeros termoplásticos de acordo com a presente invenção se caracterizam pelo fato de o componente elastomérico B ocorrer em forma in finamente distribuída no componente termoplástico A. Os elastômeros termoplásticos de acordo com a presente invenção distinguem-se por uma resistência à temperatura e uma resistência química muito boa em propriedades elásticas simultaneamente muito boas em uma * baixa faixa de dureza (dureza Shore A). Eles possuem ainda a altas temperaturas nitidamente superiores a 150°C, necessárias sobretudo na construção de automóveis, excelentes propriedades físicas e dinâmicas, por exemplo, uma ótima deformação permanente por compressão. Somente depois da fusão da fase termoplástica é que todo o sistema pode ser trabalhado termoplasticamente e atende, assim, às exigências necessárias para um elastômero termoplástico.

Portanto, constitui outro objeto da presente invenção o uso das composições segundo a invenção para a produção de elastômeros termoplásticos, bem como o uso dos elastômeros termoplásticos de acordo com a invenção para a produção de moldes, preferencialmente correias, vedações, luvas, mangueiras, membrana, abafadores, perfis, ou revestimentos de cabos, adesivos a quente, películas ou para coextrusão de plástico-borracha, ou para a co-moldagem por sopro.

Além disso, a presente invenção refere-se a moldes, revestimentos de cabos, adesivos a quente ou películas contendo os elastômeros termoplásticos segundo a invenção.

Componentes adequados das composições reticuláveis segundo a invenção e dos elastômeros termoplásticos segundo a invenção, bem como processos de produção adequados para a confecção das composições reticuláveis segundo a invenção, além de para a produção dos elastômeros termoplásticos segundo a invenção são ora citados.

Os moldes obtidos distinguem-se por ótimas

propriedades físicas, especialmente ótimas elasticidades em uma ampla, especialmente e uma baixa, faixa de dureza, bem como resistência às altas temperaturas e às intempéries, especialmente resistência a óleo. Essas propriedades são especialmente importantes para mangueiras, correias, membranas, vedações, foles, revestimentos de cabos, adesivos a quente, películas, bem como luvas, por exemplo, para aplicação na indústria automotiva e outras indústrias. Os moldes podem, por exemplo, ser produzidos de maneira simples em um processo de etapa única.

Os exemplos a seguir esclarecem adicionalmente a invenção.

Exemplos

Norma geral de processo para a produção dos elastômeros termoplásticos

Um misturador interno com volume de mistura 1,5 l da empresa Werner und Pfleiderer é pré-aquecido a uma temperatura de câmara de 180°C. A borracha (copolímero de etileno-acetato de vinila) e todos os agentes aditivos inclusive o co-reticulador - caso este seja utilizado - mas fora do sistema de reticulação, peróxido, é produzido e misturado por 1 min no misturador interno com um torque de 100 upm. O termoplástico utilizado de acordo com os exemplos a seguir com um ponto de fusão de 210°C - 220°C é ingressado agora no misturador interno. A um torque de 130-150 upm a temperatura no misturador interno aumenta em 2 min a uma temperatura de 230°C a 250°C. Essa temperatura fica acima da temperatura do ponto de fusão do termoplástico. O termoplástico é totalmente fundido. Mediante uma nova mistura de 3 min a essa temperatura, os componentes borracha e termoplástico são misturados completamente no fundido. Nesta etapa da mistura o tamanho de partícula desejado de < 5 µm, atinge uma distribuição homogênea de ambos os componentes e uma morfologia de fase co-contínua. Passados os 3 min, ocorre a adição do sistema de reticulação. Nos peróxidos apropriados com alta temperatura de

reticulação, ou diretamente ou, de modo alternativo, em um pré-composto, enquanto o peróxido é pré-misturado em uma pequena quantidade de borracha em um cilindro antes da adição no misturador interno. Durante o tempo de mistura de 3 min a uma temperatura de 230°C a 250°C e um torque de 150 upm ocorre a reticulação dinâmica da fase de borracha no misturador interno. O conteúdo do misturador interno é retirado e enrolado em uma pele o mais rápido possível ainda quente em um cilindro. Em seguida, dele são cortadas placas de teste pressionados a temperaturas de 250°C acima do ponto de fusão do TPEs de 220°C por 10 min. As placas de teste possuem uma resistência de 2 mm ou 6 mm dependendo dos ensaios a seguir. Todos os testes seguintes são realizados nessas placas. Alongamento e tensão são testados em placas de 2 mm e o Compression Set em placas de 6 mm.

Os componentes termoplásticos, borracha, agentes aditivos e co-reticulador utilizados nos exemplos constam das tabelas adiante. As quantidades empregadas são indicadas nas tabelas a seguir em partes por peso, salvo menção em contrário.

Na Tabela 1, as propriedades físicas de cinco elastômeros termoplásticos segundo a invenção são reunidas:

Tabela 1

Composição (partes por peso)		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Borracha EVA	Levapren 600 ^{1>}	100	100	100	90	90
Compatibilizador	MAH_g_Lev 600 ^{2>}				10	10
COPE 1 ^{3>}	Arnitel [®] C ^{3>}				40 (27% em peso)	40 (27% em peso)
COPE 2 ^{4>}	Arnitel [®] EM 550 ^{4>}	40 (27% em peso)	50 (32% em peso)	50 (32% em peso)		
Peróxido	Trigonox 311 ^{5>}	2	2	2	1	1
Co-reticulador	TAIC ^{6>}			1		0,5
Aditivos	Maglite [®] DE ^{7>}	2	2	2	2	2
	Rhenogran PCD 50 ^{8>}	3	3	3	3	3
Propriedades	Flexão (%) (ISSO 37)	638	692	370	473	398
	Tensão (MPa) (ISO 37)	4	4	3,7	3,3	5
	Dureza Shore A (DIN 53505, ISO 868)	57	66	64	61	64
	Compression set (125°C, 24 h, 25%) (ISO 815)	77	81	66	75	60
	Compression set (150°C, 24 h, 25%) (ISO 815)	72	84	71	82	68

^{1>} Levapren[®] 600: copolímero de etileno-acetato de vinila com 60 ± 1,5% em peso acetato de vinila da empresa Lanxess Deutschland GmbH

^{2>} MAH_g_Lev 600: Levapren[®] 600, enxertado com anidrido de ácido maléico; fabricação em analogia ao Exemplo 1 (etapa de processo na patente EP 1 801 162 A1)

^{3>} COPE 1: copoliéster 1, Arnitel[®]C; TPE-E da empresa Royal DSM

^{4>} COPE 2: copoliéster 2, Arnitel[®]EM 550; TPE-E da empresa Royal DSM

^{5>} Trigonox[®] 311: 3,3,5,7,7-pentametil-1,2, 4-trioxepano da empresa Akzo Nobel Chemicals

^{6>} TAIC: triálilisocianurato-DTAK 7 da empresa DuPont

^{7>} Maglite[®] DE: óxido de magnésio da empresa CP

Hall Co

⁸⁾ Rhenogran PCD' 50: polycarbodiimida da empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH

Comparando-se os resultados mostrados na Tabela 1, tem-se que todos os elastômeros termoplásticos segundo a invenção atendem à propriedade desejada. Comparando-se os Exemplos 1 e 2 segundo a invenção, tem-se que a deformação permanente por compressão (Compression Set) e a dureza (Shore A) nos elastômeros termoplásticos da invenção segundo o Exemplo 1, onde o teor do copoliéster é menos de 30% em peso, são menores do que nos elastômeros termoplásticos segundo o Exemplo 2.

A comparação dos Exemplos 2 e 3 segundo a invenção, bem como os Exemplos 4 e 5, mostra que a deformação permanente por compressão (Compression Set) pode ser reduzida com a adição de um co-reticulador (TAIC).

Os agentes aditivos citados nos presentes exemplos não são forçosamente necessários elastômeros termoplásticos e servem para a melhor usinabilidade dos elastômeros termoplásticos. Eles não possuem qualquer influencia significativa sobre as propriedades físicas citadas na Tabela 1.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS, **caracterizadas** por conterem

a) 5 a 90% em peso, preferencialmente de 8 a 85% em peso, mais preferencialmente de 10 a 80% em peso, com preferência mais especial de 10 a 40% em peso, com preferência ainda mais especial de 10 a < 30% em peso de pelo menos um copoliéster, como elastômero termoplástico, como componente A; sendo que o copoliéster apresenta unidades monoméricas na cadeia principal do polímero ligadas pelos grupos éster ($-C(=O)-O-$);

b) 10 a 95% em peso, preferencialmente de 14,5 a 91,5% em peso, mais preferencialmente de 19,5 a 89,5% em peso, com preferência especial de 40 a 89,5% em peso e com preferência ainda mais especial de >55 a 85% em peso de pelo menos um copolímero de α -olefina-acetato de vinila, com teor de acetato de vinila de $\geq 40\%$ em peso, preferivelmente $> 50\%$ em peso, como componente B;

c) 0 a 30% em peso, preferencialmente 0,5 a 28% em peso, mais preferencialmente 0,5 a 25% em peso, com preferência especial de 0,5 a 20% em peso e com preferência mais especial de 5 a 15% em peso de materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

onde a soma dos componentes A, B e C perfaz 100% em peso,

e

d) 0,1 a 15 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de α -olefina-acetato de vinila {phr}, preferencialmente 0,2 a 10 phr, com especial preferência 0,5 a 7 phr de pelo menos um peróxido como iniciador de reticulação de radical livre como componente D.

2. COMPOSIÇÕES, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas** pelo copoliéster sob a forma de copolímero ser

um copoliéster de blocos múltiplos formado de blocos rígidos (X) baseados em dióis alifáticos e ácidos dicarboxílicos aromáticos, conectado a blocos moles (Y) baseados em

(i) pelo menos um poli(alquilenóxido)glicol, e/ou

5 (ii) dióis alifáticos e ácidos dicarboxílicos alifáticos; e/ou

(iii) um copolímero de bloco triplo contendo, conforme o caso, um bloco de polialcadieno hidrogenado ou não e dois blocos de polialquilenóxido; e/ou

10 (iv) um carbonato alifático e, conforme o caso, um diol alifático e um ácido carboxílico alifático; ou uma lactona,

onde a conexão dos blocos (X) e (Y) ocorre através de compostos bifuncionais.

15 3. COMPOSIÇÕES, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizadas** pelo copoliéster ser um copoliéster de blocos múltiplos formado por blocos rígidos (X) baseados em dióis alifáticos selecionados do grupo que compreende etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, propilenoglicol, butilenoglicol, trimetilenoglicol e ciclohexanodimetanol, preferencialmente butilenoglicol, e ácidos dicarboxílicos aromáticos selecionados do grupo que compreende ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, preferencialmente ácido tereftálico; e blocos moles (Y) baseados em pelo menos um

20 poli(alquilenóxido)glicol, o qual é formado por poli(alquilenóxido)glicóis de C₂ a C₁₀, preferencialmente poli(etilenóxido)glicol, poli(propilenóxido)glicol, poli(butilenóxido)glicol, poli(hexametilenóxido)glicol ou copolímeros dos alquilenóxidos citados como, por exemplo,

25 copolímeros de etilenóxido e propilenóxido.

30

4. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizadas** pelo copolímero de α -olefina-acetato de vinila ser um copolímero de etileno-acetato

de vinila.

5. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizadas** por serem utilizados peróxidos com temperaturas de reticulação de $\geq 175^{\circ}\text{C}$, com especial preferência $\geq 180^{\circ}\text{C}$, com preferência mais especial $\geq 185^{\circ}\text{C}$, muito especialmente com $\geq 190^{\circ}\text{C}$ e, com preferência ainda mais especial, $\geq 200^{\circ}\text{C}$.

6. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizadas** por conterem pelo menos um co-reticulador como Componente E, selecionado preferivelmente do grupo formado por trialilisocianurato, N,N'-m- fenilenodimaleimida, trialilcianurato, polibutadieno líquido, trimetilol-propano-N, N'-fenilenomaleimida, N-metil-N, N' -m- fenilenodimaleimida, divinilbenzeno, monômeros de metacrilato polifuncionais como etilenoglicoldimetacrilato, dietilenoglicoldimetacrilato, polietilenoglicoldimetacrilato, trimetilolpropano-trimetacrilato e alilmetacrilato, e monômeros vinílicos polifuncionais como butirato de vinila e estearato de vinila, sendo trialilisocianurato utilizado preferencialmente como co-reticulador.

7. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizadas** por conterem como componente F ainda pelo menos um compatibilizador, o qual é preferencialmente um copolímero à base de um copolímero α -olefina-acetato de vinila como estrutura principal de polímero, a qual é funcionalizada com grupos carboxila, carbonila, átomos de halogênio, grupos amino, grupos hidróxi ou grupos oxazolina, preferencialmente grupos carboxila, sendo que o compatibilizador é obtido com especial preferência por meio de enxerto de ácidos mono ou dicarboxílicos α,β -etilenicamente insaturados ou seus derivados em um copolímero de α -olefina-acetato de vinila de estrutura principal.

8. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÕES, conforme

definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pela mistura dos componentes A, B, C, D, E e F, quando convenientes nas composições.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que primeiro o componente B é misturado com os componentes D e, se for adequado, E, em temperaturas abaixo da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A e a mistura obtida é posteriormente misturada a uma mistura do componente A, 10 aquecida a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A, mistura esta que, conforme o caso, contém o componente C ou F.

10. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, **caracterizado** por compreender a reticulação de 15 composições conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, ou produzidas conforme definindo em qualquer uma das reivindicações 8 ou 9, a temperaturas acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A.

20 11. ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, **caracterizados** por serem obtidos por reticulação de composições conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

12. ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, **caracterizados** por conterem:

25 a) 5 a 90% em peso, preferencialmente de 8 a 85% em peso, mais preferencialmente de 10 a 80% em peso, com preferência mais especial de 10 a 40% em peso, com preferência ainda mais especial de 10 a < 30% em peso de pelo menos um copoliéster, como elastômero termoplástico, como componente 30 A'; sendo que o copoliéster apresenta unidades monoméricas na cadeia principal do polímero ligadas pelos grupos éster ($-C(=O)-O-$);

b) 10 a 95% em peso, preferencialmente de 14,5 a

91,5% em peso, mais preferencialmente de 19,5 a 89,5% em peso, com preferência especial de 40 a 89,5% em peso e com preferência ainda mais especial de >55 a 85% em peso de pelo menos um copolímero de α -olefina-acetato de vinila, com teor

5 de acetato de vinila de $\geq 40\%$ em peso, preferivelmente $\geq 50\%$ em peso, que foi reticulado com pelo menos um peróxido como iniciador de reticulação de radical livre, como componente B';

c) 0 a 30% em peso, preferencialmente 0,5 a 28% em peso, mais preferencialmente 0,5 a 25% em peso, com preferência

10 especial de 0,5 a 20% em peso e com preferência mais especial de 5 a 15% em peso de materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C,

onde a soma dos componentes A, B e C perfaz 100% em peso.

15 13. USO DE COMPOSIÇÕES, conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** por se destinar à produção de elastômeros termoplásticos.

14. USO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 11 ou 12,

20 **caracterizado** por se destinar à produção de moldes, preferencialmente correias, vedações, luvas, mangueiras, membranas, abafadores, perfis, ou revestimentos de cabos, adesivos a quente, películas ou para a coextrusão plástico-borracha ou para co-moldagem por sopro.

25 15. MOLDES, revestimentos de cabo, adesivos a quente ou películas, **caracterizados** por conterem elastômeros termoplásticos conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 11 ou 12.