



Modalidade e n.º (1)	T D	Data do pedido: (2)	Classificação Internacional (5)
98.784 D			
Requerente (7): HIMONT Incorporated, uma sociedade organizada e existindo segundo as leis do Estado de Delaware, Estados Unidos da América, norte-americana, industrial, com sede em 2801 Centerville Road, P.O. Box 15439, Wilmington, Delaware 19850-5439, Estados Unidos da América			
Inventores (72): DOMINIC A. BERTA			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
28.08.1990	US	07/574,711	
Epigrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS DINAMICAMENTE PARCIALMENTE RETICULADOS CONTENDO POLIBUTENO-1"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) A invenção refere-se a um processo para a preparação de elastómeros termoplásticos dinamicamente parcialmente reticulados compreendendo buteno-1 de maneira a obter-se um produto elastomérico que contém um material polimérico de propileno, uma borracha de copolímero de etileno-propileno amorfo, um copolímero de etileno-propileno, essencialmente linear, de baixa densidade, semicristalino, e um polímero de polibuteno-1, que consiste em fazer reagir um sistema de cura à base de peróxido com a mistura e em submeter depois a condições de cura enquanto se tritura a mistura para se obter a cura dinâmica parcial desejada.			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS



Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (57)			<u>2</u>

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

(Dr. Jorge Garin)

4.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS
DINAMICAMENTE PARCIALMENTE RETICULADOS
CONTENDO POLIBUTENO-1"

A presente invenção refere-se a um elastômero termoplástico parcialmente reticulado de maneira dinâmica e a um processo para a preparação do mesmo.

Conhecem-se misturas de um polímero de polibuteno-1, uma poliolefina e uma borracha de copolímero de mono-olefina. A patente de invenção norte-americana U.S. 4 078 020 refere-se a uma composição que contém a) copolímero de etileno/alfa-olefina superior não reticulado, que contém opcionalmente até 5% de um dieno, b) polipropileno isotático cristalino e c) homopolímero de buteno-1 isotático cristalino. A composição desta referência não é reticulada.

São também conhecidas composições de polímero de 1-buteno e um elastômero termoplástico reticulado ou parcialmente reticulado. Por exemplo, a patente de invenção norte-americana U. S. 4 113 804 refere-se a composições que compreendem um polímero de buteno-1 e um elastômero termoplástico que compreende uma mistura substancialmente reticulada (80 a 90%) de 1) um interpolímero de etileno, polieno e pelo menos uma mono-olefina que tem pelo menos três átomos de carbono, EPDM, 2) polietileno e 3) opcionalmente pelo menos um polímero de uma mono-olefina que tem pelo menos três átomos de carbono, preferivelmente polipropileno. Na patente de invenção norte-americana U. S. 4 247 652, refere-se uma mistura de elastômero termoplástico que compreende A) uma composição elastomérica parcialmente reticulada de maneira dinâmica, que compreende: i) uma bor

4.

racha de copolímero de olefina endurecível por peróxido ,
ii) um plástico de olefina que se decompõe por peróxido, em
que a soma de i) e ii) é igual a 100 partes, e iii) um mater
rial com aspecto de borracha derivado de hidrocarboneto não
endurecível com peróxido e/ou iv) óleo mineral, e B) um plást
tico olefínico. Nestas duas patentes, o polímro de buteno
é misturado com uma composição de elastômero termoplástico
que foi endurecida ou parcialmente endurecida antes da adi-
ção do polímero de buteno-1.

A patente de invenção norte-americana U. S. 4 650 830
refere-se a composições elastoméricas termoplásticas parcial-
mente endurecidas de maneira dinâmica que compreendem A) um
copolímero amorfo de etileno/alfa-olefina e B) um polímero
escolhido de entre o grupo que consiste em i) um copolímero
cristalino inferior de propileno com uma alfa-olefina que
tem pelo menos quatro átomos de carbono, ii) um homopolímero
ou copolímero de 1-buteno ou iii) o polímero do componente i)
ou do componente ii) com um homopolímero ou um copolímero de
uma alfa-olefina que tem pelo menos três átomos de carbono.
Preferivelmente, a reticulação parcial efectua-se enxertando
um monômero polimerizável por radicais que têm pelo menos dois
grupos polimerizáveis.

A requerente descobriu que, adicionando polibuteno-1 a
composições de elastômeros termoplásticos e reticulando parcial-
mente de maneira dinâmica, se obtêm composições que têm me-
lhores propriedades de resistência à tracção, alongamento
e índice de fluidez e que são úteis na fabricação de artigos
moldados e obtidos por extrusão, tais como mangueiras indus-
triais, órgãos de automóveis e chapas.

4.

Por consequência, a presente invenção proporciona um elastômero termoplástico parcialmente endurecido de maneira dinâmica que compreende, em peso,

- a) 20 a 70 partes de um material polimérico de propileno,
- b) 20 a 60 partes de borracha de copolímero de etileno/propileno amorfo (EPR),
- c) 8 a 30 partes de copolímero de etileno/propileno essencialmente linear, de pequena densidade e semicristalino, em que a quantidade total de a) + b) + c) é igual a 100 partes e
- d) 2 a 20 partes de polibuteno-1 baseado em 100 partes de a) + b) + c), em que a proporção de polibuteno-1 para o componente b) é menor do que 0,5.

A menos que se especifique de outro modo, todas as partes e percentagens são expressas em peso.

O material de propileno polimérico utilizado de acordo com a presente invenção como componente a) inclui

- i) polipropileno cristalino que tem um índice isotático maior do que 90%, preferivelmente compreendido entre 95 e 98%; e
- ii) um copolímero aleatório de etileno/propileno que tem um teor de etileno de até 10%, preferivelmente compreendido entre cerca de 1% e cerca de 3% e é entre cerca de 90 e cerca de 94% insolúvel em xileno à temperatura ambiente.

O material de polímero de propileno está presente numa quantidade compreendida entre 20 e 70 partes e, preferivelmente,

4.

entre 30 e 50 partes.

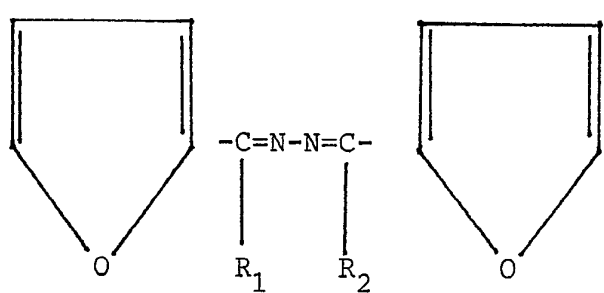
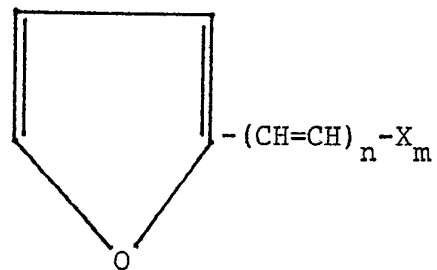
O componente b) de acordo com a presente invenção é uma borracha copolimérica de etileno/propileno amorfa que tem um teor de etileno compreendido entre 40 e 70%. A borracha de copolímero de etileno/propileno está presente numa quantidade compreendida entre 20 e 60 partes, preferivelmente entre 30 e 50 partes.

O copolímero de etileno/propileno essencialmente linear, de baixa densidade e semicristalino que constitui o componente c) consiste substancialmente em unidades de etileno numa proporção maior do que 90%, preferivelmente maior do que 95% e é insolúvel em xileno à temperatura ambiente. O termo "semicristalino", tal como é utilizado na presente memória descritiva, é definido como correspondendo a uma cristalinidade compreendida entre cerca de 20 e cerca de 60%, preferivelmente entre cerca de 25 e cerca de 50%, medida a partir do calor de fusão de c), que é determinado por calorimetria de varrimento diferencial em amostras de 5 a 10 miligramas de c) aquecido à velocidade de aquecimento igual a 20°C por minuto e supondo que o calor de fusão do polietileno cristalino a 100% e 400° K é igual a 293 J/g, como é referido por U. Gaur e B. Wunderlich em J. Phys. Chem. Ref. Data, 10(1), 119 (1981). A cristalinidade percentual é calculada dividindo o calor de fusão de c) pelo calor de fusão de polietileno 100% cristalino e multiplicando por 100. O componente c) está presente numa quantidade compreendida entre 8 e 30 partes, preferivelmente entre 10 e 20 partes.

A quantidade total de a) + b) + c) presente da composição de acordo com a presente invenção é igual a 100 partes.

O polibuteno-1 que constitui o componente d) é um polibuteno isotático cristalino que tem uma massa volúmica compreendida entre 0,914 e 0,919 g/cm³, com um índice de fluidez compreendido entre 1 e 100 g/10 minutos. O polibuteno-1 encontra-se presente nas composições de acordo com a presente invenção numa quantidade compreendida entre 2 e 20 partes, preferivelmente entre 4 e 15 partes, com base em 100 partes de a) + b) + c). A proporção de polibuteno-1 para o componente b) deve ser menor do que 0,5, preferivelmente compreendida entre 0,1 e 0,3.

A reticulação parcial da composição realiza-se utilizando um sistema de endurecimento com peróxido que compreende um peróxido orgânico e pelo menos um agente auxiliar de reticulação escolhido de entre derivados de 1,2-polibutadieno e de furano de uma das fórmulas gerais:



4.

em que o símbolo X representa um radical de uma das fórmulas -CHO, -COOH, -CHONH₂, -CN, -NO₂, -CH₂COCH₂COOR, -CH(COOR)₂, em que o símbolo R representa um radical arilo contendo seis a oito átomos de carbono ou um radical alquilo contendo um a quatro átomos de carbono; o símbolo n representa o número 1 ou 2; o símbolo m representa um número igual à valência livre de X; os símbolos R₁ e R₂, iguais ou diferentes, representam átomos de hidrogênio ou grupos alquilo contendo um a quatro átomos de carbono ou cicloalquilo contendo cinco a oito átomos de carbono.

O agente de reticulação de peróxido deve ter um período de semitransformação compreendido entre 3,3 e 20 minutos, preferivelmente entre 7 e 18 minutos, a 160°C, em borracha de monômero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Exemplos de peróxido apropriados utilizados nas composições de acordo com a presente invenção incluem 1,1'-bis-(t-butil-peroxi-di-isopropil)-benzeno, peróxido de dicumilo, n-butil-4,4'-bis-(t-butil-peroxi)-valerato e 2,5-di-(t-butil-peroxi)-2,5-dimetil hexano. O peróxido encontra-se presente numa quantidade com base em 100 partes de a) + b) + c), compreendida entre 0,5 e 3 partes preferivelmente entre 1 e 2,5 partes, sob a forma líquida ou sólida suportada e são comercialmente disponíveis.

O 1,2-polibutadieno tem uma massa molecular compreendida entre pelo menos 1 300 e cerca de 13 000, preferivelmente pelo menos 2 400 e 13 000. O teor de 1,2-vinilo é pelo menos igual a 50% e, preferivelmente, está compreendido entre 50 e 90% e, mais preferivelmente ainda, entre 70 e 90%. A quantidade de 1,2-polibutadieno presente está compreendida entre 2 e 20 partes, preferivelmente entre 4 e 12 partes, com base

em 100 partes de a) + b) + c). O 1,2-polibutadieno pode ser utilizado sob a forma de líquido ou de sólido suportado e é comercialmente disponível em ambas as formas.

Os derivados de furano da fórmula descrita antes que podem ser utilizados de acordo com a presente invenção são conhecidos na técnica e podem preparar-se de acordo com o método descrito na patente de invenção norte-americana U. S. 2 738 338, que se incorpora na presente memória descritiva como referência. Exemplos apropriados incluem 1,5-difurfuril-1,4-pentadieno-3-ona, difurfural-aldezeno, beta-(alfa-furil)-acroléina, 5-(alfa-furil)-pentadienal, alfa-furil-acrilamida, alfa-furil-acrilonitrilo, ácido beta-(alfa-furil)-acrílico e os seus ésteres, ésteres de furfurilideno e semelhantes. Os derivados de furano são utilizados numa quantidade compreendida entre 0,15 e 3, preferivelmente entre 0,17 e 2 partes, com base em 100 partes de a) + b) + c).

Os elastómeros termoplásticos parcialmente endurecidos de maneira dinâmica de acordo com a presente invenção são obtidos adicionando o sistema de endurecimento de peróxido a uma mistura dos componentes a), b), c) e d) e submetendo a referida mistura a condições de endurecimento enquanto se realiza a masticação da mistura para provocar o endurecimento parcial dinâmico pretendido.

Os componentes a), b) e c) formam uma mistura homogênea preparada polimerizando em primeiro lugar o propileno para formar o componente a) e, em seguida, polimerizando propileno e etileno na presença do componente a) para formar os componentes b) e c) num único reactor ou numa série de reactores em fase líquida ou gasosa ou em fase líquida-gasosa em pe

lo menos dois andares. Como variante, os componentes a), b) e c) podem, cada um, ser preparados separadamente e em seguida misturados por amassamento da massa fundida.

A expressão "parcialmente endurecido", como se refere na presente memória descritiva, significa que o grau de endurecimento em termos do teor de gel é pelo menos igual a 80% e não maior do que 94% em ciclo-hexano, de acordo com o ensaio descrito na presente memória descritiva mais adiante. Preferivelmente, o teor de gel está compreendido entre 85 e 92%.

A temperatura na operação de mistura e/ou de masticação está compreendida entre 160° e 225°C, preferivelmente entre 180° e 215°C, durante um intervalo de tempo de cerca de dois a trinta minutos, preferivelmente entre três e vinte minutos, para produzir um elastômero termoplástico parcialmente endurecido de maneira dinâmica de acordo com a presente invenção. Nas condições de endurecimento acima referidas, pelo menos 97% do agente de endurecimento reage, geralmente entre 98 e 99%, com base no tempo de semitransformação teórico a 160°C em EPDM. O processo de masticação ou de mistura com corte pode realizar-se num rolo aberto, num misturador interno (por exemplo, misturador de Banbury ou Haake) e em máquinas de extrusão de parafuso único ou de parafuso duplo.

Na preparação do elastômero termoplástico de acordo com a presente invenção, prepara-se uma mistura homogênea dos componentes a), b) e c) em dois andares, como se descreveu antes, em que o primeiro andar se realiza no seio de propileno líquido e o segundo andar se realiza em fase gasosa, utilizando um catalisador e uma maneira de proceder como se descreve no pedido

4.

de patente de invenção norte-americana com o número de série 515 936, depositado em 27 de Abril de 1990, cuja descrição se incorpora na presente memória descritiva como referência. A mistura homogênea assim obtida é adicionada ao componente d) e misturada até formar uma mistura homogênea. O agente auxiliar de reticulação, um derivado de furano como se descreveu antes ou 1,2-polibutadieno é em seguida adicionado e continua-se a mistura durante aproximadamente um a dois minutos. O 1,2-polibutadieno pode ser utilizado sob a forma líquida ou sólida. Quando se adiciona 1,2-polibutadieno sob a forma líquida, é geralmente adicionado em pequenos incrementos de 25 a 50% durante um intervalo de tempo compreendido entre dois e seis minutos e, quando adicionado sob a forma sólida, é geralmente adicionado todo de uma só vez. Seguidamente, adiciona-se o peróxido e mistura-se até que não haja variação de viscosidade, durante cerca de cinco a sete minutos, indicando que substancialmente todo o peróxido foi utilizado. Continua-se então a masticação durante mais 1 a 2 minutos.

Preferivelmente, o elastômero termoplástico de acordo com a presente invenção é preparado misturando previamente todos os componentes. De acordo com este processo, todos os componentes são previamente misturados por mistura em tambor, por exemplo num moinho de Henschel ou num misturador V. Carrega-se então a pré-mistura para a câmara de um misturador de elevada intensidade, mistura-se até se obter uma viscosidade menor e constante, aproximadamente durante um a três minutos e continua-se a masticação durante um a dois minutos adicionais.

Além disso, o sistema de reticulação pode ainda conter

4.

outros co-agentes, tais como fenileno-bis-maleimida e/ou doadores de enxofre, tais como mercapto-benzotiazol, dissulfureto de benzotiazilo, monossulfureto de tetrametiltiurame, dissulfureto de tetrametil-tiurame, hexa-sulfureto de dipentametileno-tiurame, N,N'-dietil-tio-ureia, dissulfureto de alquil-fenol e dibutil-ditiocarbamato de zinco. A quantidade de co-agente utilizado está compreendida dentro do intervalo entre 0,5 e 3 partes, preferivelmente entre 1 e 2,5 partes, e a quantidade de doador de enxofre está compreendida dentro do intervalo de cerca de 0,15 a 3, preferivelmente de 0,17 a 2 partes, com base em 100 partes de a) + b) + c). Os agentes doadores de enxofre e a fenileno-bis-maleimida utilizados de acordo com a presente invenção são comercialmente disponíveis.

Quando o sistema de reticulação contém um co-agente e/ou um agente doador de enxofre adicionais, o co-agente é geralmente adicionado juntamente com o 1,2-polibutadieno e o agente doador de enxofre é geralmente adicionado em combinação com o peróxido.

Além dos componentes principais mencionados antes, um agente antioxidante encontra-se geralmente presente no elastômero termoplastioagente anti-oxidante numa quantidade compreendida entre 0,1 e 0,9 parte, com base em 100 partes de a) + b) + c). Os exemplos de agentes antioxidantes apropriados úteis de acordo com a presente invenção são tiofenóis, 4,4'-tio-bis-(6-t-butil-m-cresol); fosfitos, tris-nonil-fenil-fosfito; ésteres fenólicos, tetráquis-metileno-3-(3,5'-di-t-butil-4'-hidroxil-propionato)-metano; tiodiopropionatos, dilauril-tiopropionatos; hidroquinonas, 2,5-di-tércio-butil-hidroquinonas; e quinolinas, 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroqui-

4

nolina, todos comercialmente disponíveis.

O elastômero termoplástico de acordo com a presente invenção pode também conter outros aditivos convencionais, por exemplo, óleos de diluição, tais como óleos parafínicos e naf-tênicos, numa quantidade compreendida entre 10 e 100 partes, preferivelmente entre 25 e 60 partes e, mais preferivelmen-te, entre 25 e 50 partes, com base em 100 partes de borracha de etileno/propileno; ou óxido de zinco, numa quantidade com-preendida entre 2 e 6 partes, com base em 100 partes de a) + + b) + c).

O agente anti-oxidante, bem como quaisquer outros adi-tivos convencionais, tais como óxido de zinco ou anti-oxidan-tes adicionais, são adicionados antes de se adicionar o perô-xido . Quando se prepara o elastômero termoplástico pelo mé-todo da mistura prévia, o óleo de diluição é geralmente adi-cionado depois de a pré-mistura ter sido carregada no mistura-dor e ter começado a mistura dos ingredientes.

A presente invenção é ilustrada com um maior pormenor com referência aos Exemplos da presente invenção descritos mais adiante. As propriedades físicas dos seguintes Exemplos da invenção e dos Exemplos Comparativos são medidas de acordo com as seguintes maneiras de proceder.

Resistência à tracção	ASTMAD-412 25
Alongamento à ruptura	ASTM D-412
Módulo a 100%	ASTM D-412
Módulo a 200%	ASTM D-412
Dureza Shore D	ASTM D-412
Endurecimento de compressão	ASTM D-395, Método B 30
Índice de fluidez I ₁₀	ASTM D-1283 a 230 ^o C , 10 kg

de peso



O teor percentual de gel é determinado embebendo uma amostra de ensaio pesada com 3,81 centímetros por 1,9 centímetros por 0,20 cm, em cerca de 100 ml de ciclo-hexano a cerca de 23°C durante quarenta e oito horas, retirando a amostra e secando-a até peso constante (cerca de setenta e duas horas) numa estufa de vácuo a 80°C. A percentagem de gel calcula-se de acordo com a seguinte expressão.

$$\% \text{ de gel} = \frac{\text{peso inicial de borracha} - \text{peso de borracha extraída}}{\text{peso inicial da borracha (na amostra)}} \times 100\%$$

EXEMPLOS

Exemplo 1

Este exemplo ilustra o elastômero termoplástico parcialmente endurecido de acordo com a presente invenção e um processo para a sua preparação.

A uma mistura constituída por cerca de 40 partes de polipropileno cristalino tendo um índice isotático igual a cerca de 92, adicionam-se cerca de 40 partes de borracha de copolímero de etileno/propileno que tem um teor de etileno igual a cerca de 50% e 20 partes de copolímero de etileno/propileno essencialmente linear, de pequena densidade e semicristalino, que é insolúvel em xileno à temperatura ambiente e que tem um teor de etileno igual a 96%, preparado como se descreveu antes na presente memória descritiva, num moinho de Henschel, adicionam-se 6 partes de polibuteno, 5,5 partes de 1,2-polibutadieno, 4,2 partes de 1,1'-bis-(térccio butil-peroxi)-di-isopropil-benzeno, 6 partes de óxido de zinco, 0,7 parte de mercapto-benzo-

4.

tiazol, 2 partes de N,N'-fenileno-bis-melamida e 0,3 parte de 4,4'-tio-bis-(6-térccio-butyl-m-cresol) e os ingredientes são misturados por rotação do tambor durante aproximadamente quinze a trinta segundos. A mistura assim obtida por operação de mistura por rolamento é seguidamente carregada numa cabeça de mistura interna de Haake (modelo 600E) que foi regulada à temperatura de 182°C e misturou-se durante aproximadamente um a três minutos à referida temperatura. Adicionam-se 5 partes de óleo e continua-se a mistura durante trinta a sessenta segundos; em seguida, adicionam-se as 5 partes restantes do óleo. Continua-se a mistura durante quarenta e cinco a setenta segundos adicionais e adiciona-se 0,4 parte de tetráquis-[metileno-(3,5-di-térccio-butyl-4-hidroxi-hidrocinamato)]-metano. Continua-se a operação de mistura até se obter uma mistura homogênea.

Em seguida, transfere-se a mistura para a placa inferior de um molde, cobre-se com uma chapa superior e molda-se a 215°C durante dois minutos a 10,5 Mpa. Retiram-se as chapas da prensa de prensagem a quente e colocam-se numa prensa à temperatura ambiente e arrefece-se sob 10,5 Mpa durante cerca de quinze minutos e depois retira-se para ensaio.

As propriedades físicas estão indicadas no Quadro 1.

Exemplo Comparativo 1

Introduzem-se num misturador interno de Haake 30 partes de polipropileno, 60 partes de borracha de etileno/propileno/etilideno-norborneno contendo 55% de etileno, 4,4% de dieno e com uma viscosidade bruta de Mooney igual a 70, co-

4.

mercialmente disponível, e 10 partes de polietileno linear de pequena densidade tendo uma densidade igual a 0,930 e um índice de fluidez igual a 1,0, comercialmente disponível, e mistura-se durante aproximadamente dois minutos até amolecer a 187°C a 193°C. Adicionam-se 1,25 partes de peróxido de dicumilo e continua-se a misturar durante aproximadamente seis minutos. Em seguida, adiciona-se 0,1 parte de 4,4'-tio-bis-(6-térccio-butyl-m-cresol) e mistura-se durante um a dois minutos adicionais. O elastômero termoplástico reticulado parcialmente assim obtido tem um teor de gel igual a 94,7%.

Adicionam-se 100 partes de elastômero termoplástico parcialmente reticulado obtido antes a 25 partes de polibuteno-1 e mistura-se durante aproximadamente dois a três minutos, à temperatura de 190°C.

Preparam-se amostras por moldação sob compressão de acordo com a maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 1. As propriedades físicas obtidas estão indicadas no Quadro 1 seguinte.

QUADRO 1

<u>Ingredientes</u>	<u>Ex. 1</u>	<u>Exemplo Comparativo 1</u>
Polipropileno	40	30
Borracha de copolímero de etileno-propileno	40	60
Copolímero de etileno-propileno	20	-
Polietileno linear de pequena densidade	-	10
Polibuteno ⁻¹	6	25
Peróxido (1)	4,2	-
Peróxido (2)	-	1,25
1,2-Polibutadieno	5,5	-
ZnO	6,0	-
N,N'-Fenileno-bis-melamida	2,0	-
4,4'-tio-bis-(6-térccio butil-m-cresol)	0,3	0,1
Mercapto-benzotiazol	0,7	-
Tetráquis-[metileno-(3,5-di-térccio-butil-4-hidroxi-hidrocinaamato)]-metano	0,4	-
SUNPAR 2280 (3)	10	-
<u>Propriedades</u>		
Módulo a 100% MPa	6,8	5,4
Resistência à tracção MPa	11,0	10,3
Alongamento, %	340	450
Dureza, A	89	88
% de cedência à compressão a 110°C/22 horas	52	70

4.

QUADRO 1 (cont.)

<u>Propriedades</u>	<u>Exemplo 1</u>	<u>Exemplo Comparativo 1</u>
I ₁₀ a 230°C	14	10
% de gel	88,3	94,9
Proporção de PBR/Borracha	0,16	0,42

(1) - 1,1'-Bis-(Térciobutil-peroxi)-di-isopropil-benzeno, co
mercialmente disponível.

(2) - Peróxido de dicumilo, comercialmente disponível.

(3) - Óleo hidrocarbonado de petróleo.

Exemplo 2

Prepara-se um elastômero termoplástico parcialmente endurecido de maneira dinâmica procedendo de acordo com a ma
neira de proceder e utilizando os ingredientes do exemplo 1, com a exceção de se ter utilizado 5 partes adicionais de polipropileno, 4 partes de polibuteno-1 em vez de 6 partes de polibuteno-1 e se adicionar tetrâquis-[metileno-(3,5-di-têrcio-butil-4-hidroxi-hidrocina~~mat~~o)]-metano durante o mesmo tempo ou durante aproximadamente o mesmo tempo que o polibute
no-1 em vez de depois da última adição de óleo.

As propriedades físicas estão indicadas no Quadro 2.

4.

Exemplo 3

Prepara-se um elastômero termoplástico parcialmente endurecido de maneira dinâmica procedendo de acordo com a maneira de proceder e utilizando os ingredientes do exemplo 2, com a exceção de se terem utilizado 6 partes de polibuteno-1.

As propriedades físicas obtidas estão indicadas no Quadro 2.

Exemplo Comparativo 2

Prepara-se um elastômero termoplástico parcialmente endurecido de maneira dinâmica de acordo com a maneira de proceder e utilizando os ingredientes do Exemplo 2, com a exceção de não se ter utilizado polibuteno-1.

As propriedades físicas estão reunidas no Quadro 2.

4.

QUADRO 2

<u>Ingredientes</u>	<u>Exemplo 2</u>	<u>Exemplo 3</u>	<u>Exemplo Comparativo 2</u>
Polipropileno	40	40	40
Borracha de copolímero de etileno-propileno	40	40	40
Copolímero de etileno-propileno	20	20	20
Polibuteno-1	4	6	-
Profax 6501	5	5	5
Peróxido	4,2	4,2	4,2
1,2-Polibutadieno	5,5	5,5	5,5
ZnO	6	6	6
N,N'-Fenileno-bis-melamida	2,3	2,3	2,3
4,4'-tio-bis-(6-tércio-butil-m-cresol)	0,3	0,3	0,3
Mercapto-benzotiazol	0,7	0,7	0,7
Tetrâquis-[metileno-(3,5-di-tércio-butil-4-hidroxihidrocinamato)]-metano	0,4	0,4	0,4
SUNPAR 2280**	10	10	10
<u>Propriedades</u>			
Módulo a 100%, MPa	8,0	7,9	8,3
Resistência à tracção, MPa	12,9	14,0	12,4
Alongamento, %	331	357	330
Dureza Shore A	38	38	38
% de cedência à compressão 100°C/22 horas	55	56	56

4.

QUADRO 2 (Cont.)

<u>Ingredientes</u>	<u>Exemplo 2</u>	<u>Exemplo 3</u>	<u>Exemplo Comparativo 2</u>
I ₁₀ a 230°C	8,7	8,2	3,8
% de Gel	93,3	91,4	91,9
Proporção de PBR/Borracha	0,11	0,17	-

* 1,1'-Bis-(térccio-butil-peroxi)-di-isopropil-benzeno, dispersão a 40%, comercialmente disponível.

** Óleo hidrocarbonado de petróleo.

Outras propriedades características, vantagens e formas de realização da presente invenção descrita na presente memória descritiva serão facilmente evidentes para os peritos no assunto depois de lerem a descrição antes feita. A este respeito, embora tenham sido descritas formas de realização específicas da presente invenção com considerável pormenor, é possível efectuar-se variações e modificações destas formas de realização sem afastamento do espírito e do âmbito da invenção tal como se descreve e se reivindica.

U.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de elastómeros termoplásticos dinamicamente parcialmente reticulados contendo polibuteno-1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir um sistema de cura à base de peróxido com uma mistura de:

a) 20 a 70 partes em peso de material polimérico de propileno escolhido do grupo que consiste em

i) polipropileno cristalino tendo um índice isotático maior do que 90%; e

ii) um copolímero aleatório de etileno-propileno

L4.

tendo uma proporção de etileno máxima igual a cerca de 10%;

b) 20 a 60 partes em peso de borracha de copolímero de etileno-propileno amorfo;

c) 8 a 30 partes em peso de copolímero de etileno-propileno essencialmente linear, de baixa densidade, semicristalino, insolúvel em xileno à temperatura ambiente; de tal maneira que a quantidade total de a) + b) + c) é igual a 100 partes em peso; e

d) 2 a 20 partes em peso de polibuteno-1 com base em 100 partes em peso de a) + b) + c), em que a proporção em peso de polibuteno-1 para borracha é menor do que 0,5, e de se submeter a referida mistura a condições de cura enquanto se tritura a mistura para se obter a cura dinâmica parcial desejada.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem 30 a 50 partes em peso de material polimérico de propileno.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o referido material polimérico de propileno ser polipropileno.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem 30 a 50 partes em peso de

borracha de copolímero de etileno-propileno amorfo.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem 10 a 20 partes em peso de copolímero de etileno-propileno essencialmente linear, de baixa densidade, semicristalino.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem 4 a 15 partes em peso de polibuteno-1.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem

a) 30 a 50 partes em peso de polipropileno;

b) 30 a 50 partes em peso de borracha de copolímero de etileno-propileno amorfo;

c) 10 a 18 partes em peso de copolímero de etileno-propileno essencialmente linear, de baixa densidade, semicristalino; e

d) 4 a 15 partes em peso de polibuteno-1, com base em 100 partes em peso de a) + b) + c).

8.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem:

a) 40 partes em peso de polipropileno;

Lp.

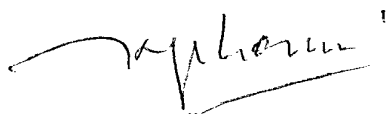
b) 40 partes em peso de borracha de copolímero de etileno-propileno amorfo;

c) 20 partes em peso de copolímero de etileno-propileno essencialmente linear, de baixa densidade, semicristalino; e

d) 2 a 6 partes em peso de polibuteno-1, com base em 100 partes de a) + b) + c).

Lisboa, 27 Agosto de 1991

o Agente Oficial da Propriedade Industrial



4.

R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS DINAMICAMENTE PARCIALMENTE RETICULADOS CONTENDO POLIBUTENO-1"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de elastómeros termoplásticos dinamicamente parcialmente reticulados compreendendo buteno-1 de maneira a obter-se um produto elastomérico que contém um material polimérico de propileno, uma borracha de copolímero de etileno-propileno amorfo, um copolímero de etileno-propileno, essencialmente linear, de baixa densidade, semicristalino, e um polímero de polibuteno-1, que consiste em fazer reagir um sistema de cura à base de peróxido com a mistura e em submeter depois a condições de cura enquanto se tritura a mistura para se obter a cura dinâmica parcial desejada.

Lisboa, 27 de Agosto de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

