

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0612912-9 A2**

(22) Data de Depósito: 28/04/2006  
(43) Data da Publicação: 07/12/2010  
(RPI 2083)



(51) *Int.Cl.:*  
C08L 67/02  
C08L 77/12  
C08L 33/08  
C08L 33/10

(54) Título: **COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA CURÁVEL E COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA PROCESSÁVEL POR FUSÃO**

(30) Prioridade Unionista: 02/05/2005 US 11/120,056, 30/08/2005 US 11/215,407, 02/05/2005 US 60/676,836, 02/05/2005 US 60/676,836, 02/05/2005 US 60/676,836, 30/08/2005 US 11/215,407

(73) Titular(es): E.I.Du Pont de Nemours And Company.

(72) Inventor(es): Chun Sing Wong, Hari Babu Sunkara, Herbert Vernon Bendler, Howard C. NG

(74) Procurador(es): Cristiane Araújo Rodrigues

(86) Pedido Internacional: PCT US2006016339 de 28/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/119059 de 09/11/2006

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA CURÁVEL E COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA PROCESSÁVEL POR FUSÃO. A presente invenção refere-se a misturas elastoméricas termoplásticas flexíveis, composições elastoméricas termoplásticas processáveis por fusão e artigos moldados, que fornecem excelente resistência ao envelhecimento térmico e boa resistência a substâncias, sua fabricação e seu uso em artigos de borracha moldados ou formados.

**“COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA CURÁVEL E  
COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA PROCESSÁVEL POR  
FUSÃO”**

**CAMPO DA INVENÇÃO**

5           A presente invenção refere-se a misturas elastoméricas termoplásticas processáveis por fusão, sua fabricação e seu uso em artigos de borracha moldados ou formados.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

          Para muitas aplicações nas indústrias de petróleo e automotiva,  
10       existe a necessidade de materiais elastoméricos com boa resistência a óleo sob temperaturas elevadas. Existe necessidade específica de materiais que sejam flexíveis e macio (com baixa dureza), com boa resistência ao calor e ajuste por compressão.

          Sabe-se de forma geral na técnica como empregar elastômeros de  
15       poliacrilato curáveis para fabricar partes de borracha com alto desempenho que possuem excelente resistência a óleos lubrificantes e graxas que são, portanto, úteis em aplicações automotivas selecionadas e similares. Vulcanizados de borracha de goma são elastômeros de poliacrilato derivados da copolimerização de monômeros de éster de ácido acrílico (tais como acrilato de etila, butila e  
20       metoxietila e podem incluir algum acetato de vinila), elastômero de polietileno e acrilato derivado da copolimerização de monômero de etileno e monômeros de éster de ácido acrílico (tais como etileno e acrilato de metila e podem incluir outros comonômeros e enxertos; vide, por exemplo, a patente US 2002/0004568 A1, incorporada ao presente como referência) ou elastômero de  
25       poliperfluoroalquil acrilato derivado da polimerização de monômero de éster acrílico fluoretado (tal como acrilato de 1,1-di-hidroperfluoro-n-butila). Os elastômeros de poliacrilato podem também ser funcionalizados por meio da incorporação de uma quantidade relativamente pequena de comonômero

adicional, tal como glicidil éster de acrilato, ácido maleico ou outro comonômero que contém grupo reativo que inclui ácido, hidroxila, epóxi, isocianato, amina, oxazolina, cloroacetato ou dieno. Estes elastômeros de poliacrilato funcionalizados podem ser curados em seguida utilizando coagente curativo que contém grupos funcionais que se unem covalentemente aos locais reativos funcionalizados do elastômero de poliacrilato.

Um problema associado aos elastômeros de poliacrilato curáveis do estado da técnica são as limitações reológicas inerentes de alta viscosidade e baixo fluxo de fusão do seu estado curado ou parcialmente curado. Conseqüentemente, a mistura física seguida por moldagem por compressão e cura subsequente normalmente é necessária para atingir propriedades aceitáveis, em vez de moldagem por injeção ou extrusão diretamente em parte terminada (conforme discutido acima). Entretanto, na EP 0337976B1 e US 4.981.908, são descritas composições elastoméricas termoplásticas que compreendem misturas de resina de poliéster (que incluem elastômeros de poliéster éster segmentados disponíveis comercialmente com a marca comercial HYTREL® (E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE ("DuPont"))) e borracha de acrilato covalentemente reticulado e vulcanizado dinamicamente (que inclui terpolímero de etileno e acrilato de metila que contém cerca de 1% molar de comonômero que contém ácido carboxílico, disponível comercialmente com a marca comercial VAMAC® (DuPont): A retícula covalente nestas descrições é atingida empregando-se elastômero de poliacrilato funcionalizado em combinação com agente reticulante difuncional reativo. Entretanto, quase todos esses agentes reticulantes difuncionais podem também reagir com as unidades éster dos polialquilenoftalatos (ou seja, grupo amina, hidroxila ou ácido carboxílico trocará com os grupos éster e grupos ácidos ou epóxi adicionarão aos grupos terminais hidroxila), o que gera alta viscosidade e falta de capacidade de reprodução.

Na US 2004/0115450 A1, é descrita uma mistura elastomérica termoplástica curável que compreende polímero ou copolímero de poliéster e polialquileno ftalatos e borracha vulcanizada de copolímero de poli(meta)acrilato ou etileno/(meta)acrilato reticulável em combinação com  
5 iniciador de radicais livres de peróxido e coagente multiolefinico orgânico para reticular a borracha durante a moldagem da mistura por injeção ou extrusão. Ensina-se ali que os blocos de segmentos rígidos de poliéster no copolímero deverão possuir altas temperaturas de fusão para obter misturas elastoméricas úteis para serviço em alta temperatura. Conclui-se geralmente, entretanto, que  
10 temperaturas de fusão altas de segmentos rígidos aumentam a dureza e reduzem a flexibilidade do polímero.

Elastômeros de poliéter éster amida de bloco são bem conhecidos e métodos de fabricação de elastômeros de poliéter éster amida de bloco apropriados para moldagem por injeção e fiação de fibras por fusão são  
15 descritos na US 5.387.651 e US 6.590.065. Misturas elastoméricas termoplásticas processáveis por fusão de elastômeros de poliéter éster amida, entretanto, não são conhecidas.

É objetivo da presente invenção fornecer misturas elastoméricas termoplásticas flexíveis que forneçam excelente resistência ao envelhecimento  
20 térmico e boa resistência a substâncias, processo de fabricação dessas misturas elastoméricas e artigos moldados ou formados fabricados com essas misturas.

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

Descobriu-se agora que composições elastoméricas termoplásticas curáveis podem ser fabricadas utilizando elastômero  
25 especificado, borracha de poli(meta)acrilato reticulável e sistema reticulante para reticular a borracha. As composições termoplásticas curáveis são propensas a retícula dinâmica durante a moldagem por extrusão ou injeção dos componentes iniciais, o que resulta em composições elastoméricas

termoplásticas processáveis por fusão que possuem borracha de poli(meta)acrilato reticulada como fase dispersa e o elastômero especificado como fase contínua.

5 Desta forma, em uma realização, a presente invenção é uma composição elastomérica termoplástica curável que compreende:

(a) elastômero selecionado a partir do grupo que consiste de elastômero de politrimetileno éter éster e elastômero de polialquileno éter éster amida;

(b) borracha de poli(meta)acrilato reticulável; e

10 (c) sistema reticulante para reticular a borracha.

A presente invenção também fornece composição elastomérica termoplástica processável por fusão que compreende:

(a) fase contínua que compreende elastômero selecionado a partir do grupo que consiste de elastômero politrimetileno éter éster e elastômero polialquileno éter éster amida; e

(b) fase dispersa de borracha de poli(meta)acrilato reticulado.

A presente invenção também fornece processo de fabricação de composição elastomérica termoplástica processável por fusão que compreende as etapas de:

20 (a) fornecimento de borracha de poli(meta)acrilato reticulável;

(b) fornecimento de sistema reticulante em quantidade eficaz para reticular a borracha de poli(meta)acrilato;

(c) fornecimento de elastômero selecionado a partir do grupo que consiste de elastômero politrimetileno éter éster e elastômero polialquileno éter éster amida;

25 (d) formação de mistura da borracha de poli(meta)acrilato reticulável, elastômero e sistema reticulante;

(e) retícula da borracha de poli(meta)acrilato reticulável na

mistura utilizando o sistema reticulante; e

(f) recuperação de composição elastomérica termoplástica processável por fusão que compreende o elastômero como fase contínua e a borracha de poli(meta)acrilato reticulada como fase dispersa.

5 Preferencialmente, a retícula é conduzida durante moldagem por extrusão ou injeção da composição elastomérica termoplástica processável por fusão.

Preferencialmente, a mistura é conduzida sob temperatura de cerca de 80 a cerca de 130 °C. Preferencialmente, a retícula é conduzida sob temperatura de cerca de 180 a cerca de 275 °C.

10 Em ainda outra realização, a presente invenção também fornece artigo moldado (tal como artigo moldado ou extrudado) fabricado com composição elastomérica termoplástica processável por fusão que compreende:

(a) fase contínua que compreende elastômero selecionado a  
15 partir do grupo que consiste de elastômero polítrimetileno éter éster e elastômero polialquileno éter éster amida; e

(b) fase dispersa que compreende borracha de poli(meta)acrilato reticulada.

20 Preferencialmente, o artigo moldado é selecionado a partir do grupo que consiste de mangueiras, arruelas, filmes, cintas, camisas de cabos, vedações, engrenagens e mancais.

A presente invenção também se refere a processo de preparação de artigo moldado que compreende: (a) fornecimento de composição elastomérica termoplástica processável por fusão que compreende: (i)  
25 elastômero selecionado a partir do grupo que consiste de elastômero polítrimetileno éter éster e elastômero polialquileno éter éster amida; (ii) borracha de poli(meta)acrilato reticulável; e (iii) sistema reticulante para reticular a borracha; e (b) formação de artigo moldado por meio de extrusão ou

moldagem da composição elastomérica termoplástica processável por fusão.

Preferencialmente, a formação de artigo moldado é conduzida por meio de moldagem por extrusão ou injeção da composição elastomérica termoplástica processável por fusão.

5 As composições elastoméricas termoplásticas curáveis, composição elastomérica termoplástica processável por fusão e artigos moldados de acordo com a presente invenção, bem como processos de sua fabricação e uso, possuem uma série de vantagens sobre as composições, artigos e processos anteriores. A presente invenção fornece, por exemplo,  
10 composições elastoméricas termoplásticas flexíveis, composições elastoméricas termoplásticas processáveis por fusão e artigos moldados, que fornecem excelente resistência ao envelhecimento térmico e boa resistência a substâncias.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

Os depositantes incorporam especificamente o teor completo de  
15 todas as referências mencionadas no presente relatório descritivo. A menos que indicado em contrário, todos os percentuais, partes, razões etc. são em peso. As marcas comerciais são exibidas em caixa alta. Além disso, quando quantidade, concentração ou outro valor ou parâmetro for fornecido na forma de faixa, faixa preferida ou lista de valores preferíveis superiores e valores  
20 preferíveis inferiores, deve-se compreender como descrevendo especificamente todas as faixas formadas a partir de qualquer par de qualquer limite de faixa ou valor preferido superior e qualquer limite de faixa ou valor preferido inferior, independentemente de se as faixas são descritas separadamente. Quando uma série de valores numéricos for indicada no  
25 presente, a menos que indicado em contrário, a faixa destina-se a incluir as suas extremidades e todos os números inteiros e frações dentro da faixa. Não se pretende que o escopo da presente invenção seja limitado aos valores específicos indicados ao definir faixa.

Na descrição e/ou reivindicação da presente invenção, o termo "copolímero" é utilizado para indicar polímeros que contenham dois ou mais monômeros. O uso do termo "terpolímero" e/ou "termonômero" indica que o copolímero possui pelo menos três comonômeros diferentes. A expressão "ácido (meta)acrílico" indica ácido metacrílico e/ou ácido acrílico, inclusive. De forma similar, as expressões "(meta)acrilato" e "(meta)acrilato de alquila" são utilizadas de forma intercambiável no presente e indicam ésteres de acrilato e/ou metacrilato. "Poli(meta)acrilato" indica polímeros derivados da polimerização de mistura dos dois tipos de monômeros correspondentes. O termo "vulcanizado" e a expressão "borracha vulcanizada", da forma utilizada no presente, destinam-se a ser genéricos para a borracha curada ou parcialmente curada, reticulada ou reticulável, bem como precursores curáveis de borracha reticulada e, como tal, incluem elastômeros, borrachas de goma e os chamados vulcanizados flexíveis, conforme comumente reconhecido na técnica. O uso da expressão "coagente multiolefínico orgânico" destina-se a indicar coagentes orgânicos que contenham duas ou mais uniões duplas olefínicas. A expressão "fase de borracha" e "fase termoplástica", da forma utilizada no presente, indica e significa as fases morfológicas poliméricas presentes nas misturas elastoméricas termoplásticas resultantes derivadas da mistura e retícula dinâmica da borracha de (meta)acrilato reticulável e dos materiais de partida elastoméricos, segundo o método de acordo com a presente invenção. De forma similar, o termo "elastômero" é utilizado no presente para descrever não apenas materiais essencialmente amorfos, mas também materiais parcialmente cristalinos flexíveis, freqüentemente denominados plastômeros que, no caso de copolímeros de etileno, podem conter até 6,5% molar de comonômero.

As misturas elastoméricas termoplásticas curáveis de acordo com a presente invenção envolvem a mistura de elastômero e borracha de

poli(meta)acrilato na presença de sistema reticulante. O elastômero é misturado com borracha de copolímero de poli(meta)acrilato ou etileno/(meta)acrilato de alquila reticulável. A mistura de elastômero termoplástico curável também contém sistema reticulante. Mais especificamente, o sistema reticulante envolve preferencialmente a combinação de iniciador de radicais livres e coagente multiolefínico orgânico. O uso do iniciador de radicais livres e coagente multiolefínico resulta em mistura termoplástica curável que pode ser reticulada dinamicamente durante a mistura de fusão e/ou fabricação de fusão. Desta forma, a mistura de elastômero termoplástico curável é extrudada, moldada por injeção ou similar e o iniciador de radicais livres e coagente multiolefínico age como sistema/agente curativo, resultando em retícula da borracha, *in situ*, na mistura.

Preferencialmente, as composições de acordo com a presente invenção compreendem cerca de 15 a cerca de 75% em peso de elastômero e cerca de 25 a cerca de 85% em peso de borracha de poli(meta)acrilato.

O produto reticulado dinamicamente resultante de acordo com a presente invenção será por si próprio composição elastomérica termoplástica processável por fusão. Desta forma, o produto reticulado será termoformável e reciclável. Tipicamente, o elastômero termoplástico processável por fusão resultante será mais termoplástico que a sua fase de borracha componente na ausência da fase elastomérica e será mais elástico que a fase elastomérica na ausência da fase de borracha. Além disso, a composição elastomérica termoplástica processável por fusão resultante envolverá a presença do elastômero na forma de fase contínua, enquanto a borracha reticulada de copolímero de poli(meta)acrilato ou etileno e (meta)acrilato de alquila estará presente na forma de fase dispersa.

As composições de acordo com a presente invenção contêm sistema reticulante para reticular a borracha. O sistema reticulante (e seus

componentes) está presente em quantidade eficaz para reticular a borracha. Preferencialmente, o sistema reticulante é selecionado e utilizado em quantidades suficientes para atingir baixas velocidades de reação e alto tempo desejável correspondente em velocidade G' máxima (e pode ser quantificado para as realizações preferidas como o tempo na velocidade G' máxima maior ou igual a 3,9 minutos). A velocidade G' é descrita na US 2004/0115450 A1, que é incorporada ao presente como referência.

Preferencialmente, o sistema reticulante compreende iniciador de radicais livres de peróxido em combinação com coagente multiolefinico orgânico. Preferencialmente, o sistema reticulante compreende cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso, preferencialmente cerca de 1 a cerca de 5% em peso, de maior preferência cerca de 1,5 a cerca de 3% em peso de iniciador de radicais livres de peróxido em peso da borracha. Preferencialmente, o coagente é utilizado em quantidade de cerca de 0,5 a cerca de 8% em peso, preferencialmente cerca de 2 a cerca de 6% em peso, em peso da borracha.

Iniciadores de radicais livres preferidos para uso na presente invenção decompõem-se rapidamente à temperatura de reticula dinâmica, mas não à temperatura de fusão de mistura dos componentes. Estes incluem, por exemplo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxi)hexina-3, peroxibenzoato de t-butila, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxi)-2,5-dimetil hexano, peróxido de dicumila,  $\alpha,\alpha$ -bis(t-butilperóxi)-2,5-dimetil hexano e similares. Os iniciadores de radicais livres de maior preferência são 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxi)hexina-3, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxi)hexano e peroxibenzoato de t-butila.

Os coagentes multiolefinicos orgânicos são preferencialmente dienos orgânicos. O coagente pode ser, por exemplo, diacrilato de dietileno glicol, dimetacrilato de dietileno glicol, N,N'-m-fenileno dimaleimida, isocianurato de trialila, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetraaliloxietano, cianurato de trialila, diacrilato de tetrametileno, dimetacrilato de polietileno glicol e similares.

Preferencialmente, os coagentes são diacrilato de dietileno glicol, dimetacrilato de dietileno glicol, N,N'-m-fenileno dimaleimida e isocianurato de triálila.

As borrachas poliméricas reticuláveis úteis na presente invenção são borrachas do tipo acrilato. Tipicamente, essas borrachas são copolímeros lineares derivados da copolimerização de mais de um éster de ácido acrílico ou éster de ácido metacrílico ou suas misturas, ou são derivadas por meio da copolimerização de etileno e um ou mais ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico ou suas misturas. Quando a borracha de acrilato contiver quantidade importante de etileno, o acrilato pode ser de até 6,5% molar mas, para ajuste de compressão idealmente baixo, o acrilato deverá ser de mais de 20% molar.

Preferencialmente, a borracha de poli(meta)acrilato reticulável é selecionada a partir do grupo que consiste de borracha de poli(meta)acrilato de alquila, borracha de copolímero de etileno/alquila (meta)acrilato e borracha de poliperfluoroalquil acrilato e é, de maior preferência, borracha de copolímero de etileno e acrilato de alquila, em que o grupo alquila contém de um a quatro carbonos.

Para os propósitos de acordo com a presente invenção, esses poli(meta)acrilatos e copolímeros de etileno e (meta)acrilato não exigem a presença de termonômero funcionalizado. Contempla-se, entretanto, que a mera presença de pequenas quantidades de comonômero funcionalizado adicionado intencionalmente para propriedades de uso final específico encontra-se dentro do escopo da presente invenção, desde que essa funcionalidade não prejudique a velocidade de cura atingida durante a retícula dinâmica por meio de início de radicais livres. Além disso, contempla-se que, para os propósitos da presente invenção, certos polímeros do tipo poliperfluoroalquil acrilato (FPA) com base em monômeros tais como acrilato de 1,1-di-hidroperfluoro-n-butila e copolímeros fluoretados derivados de fluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno deverão ser considerados equivalentes às borrachas do tipo acrilato. De maior preferência, a borracha de acrilato

reticulável é copolímero de etileno e um ou mais alquil ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico ou suas misturas, em que a quantidade relativa de etileno copolimerizado com os ésteres de ácido acrílico (ou seja, o acrilato de alquila) é de menos de 80% em peso e o acrilato de alquila representa mais de 20% em peso do copolímero.

Copolímeros de etileno e éster de acrilato são bem conhecidos. Eles podem ser fabricados utilizando dois processos de radicais livres sob alta pressão: processos tubulares ou processos de autoclave. A diferença dos copolímeros de etileno e acrilato fabricados por meio dos dois processos é descrita, por exemplo, em *High Flexibility EMA Made from High Pressure Tubular Process*, Conferência Técnica Anual - Sociedade de Engenheiros Plásticos (2002), 60ª (vol. 2), 1832-1836.

Merecem observação copolímeros de etileno e acrilato de metila e copolímeros de etileno e acrilato de butila. Merecem observação específica copolímeros de etileno e acrilato de metila que contêm cerca de 25% em peso a cerca de 40% em peso de acrilato de metila. Também merecem observação específica os copolímeros de etileno e acrilato de butila que contêm cerca de 25% em peso a cerca de 40% em peso de acrilato de butila. Merecem observação especial os copolímeros preparados por meio de processos tubulares. Copolímeros de etileno e acrilato de alquila de processos tubulares são disponíveis comercialmente por meio da DuPont com o nome comercial ELVALOY® AC.

Também merecem observação copolímeros (terpolímeros) de etileno, acrilato de metila e segundo acrilato de alquila (tal como acrilato de butila). Realização específica fornece copolímero derivado da copolimerização de etileno, comonômero de acrilato de metila e comonômero de acrilato de n-butila em que o comonômero de acrilato de metila está presente no copolímero de limite inferior de cerca de 5% até limite superior que varia linearmente de

cerca de 45% em peso quando acrilato de n-butila está presente em cerca de 41% a cerca de 47,5% em peso quando acrilato de n-butila estiver presente em cerca de 15% em peso e em que o acrilato de n-butila está presente no mencionado copolímero a partir de limite inferior de cerca de 15% em peso quando acrilato de metila estiver presente na faixa de cerca de 23 a 47,5% em peso e a partir de limite inferior de cerca de 57% em peso quando acrilato de metila está presente em cerca de 5% em peso e a partir de limite inferior que varia linearmente entre o limite inferior a cerca de 5% em peso de acrilato de metila e o limite inferior de cerca de 23% em peso de acrilato de metila até limite superior de cerca de 41% em peso quando acrilato de metila estiver presente em cerca de 45% em peso e até limite superior de cerca de 80% em peso quando acrilato de metila estiver presente em cerca de 5% em peso e até limite superior que varia linearmente de cerca de 45 a 5% em peso de acrilato de metila, e o restante é etileno.

De forma similar, em outra realização, acrilato de metila está presente no copolímero em cerca de 10 a 40% em peso e acrilato de n-butila está presente no copolímero a partir de limite inferior de cerca de 15% em peso, quando acrilato de metila está presente na faixa de cerca de 23 a 40% em peso, e a partir de limite inferior de cerca de 47% em peso, quando acrilato de metila está presente em cerca de 10% em peso, e a partir de limite inferior que varia linearmente entre o limite inferior em cerca de 10% em peso de acrilato de metila e o limite inferior em cerca de 23% em peso de acrilato de metila até limite superior de cerca de 35% em peso, quando acrilato de metila está presente em cerca de 40% em peso e até limite superior de cerca de 65% em peso, quando acrilato de metila está presente em cerca de 10% em peso, e até limite superior que varia linearmente de cerca de 40 a 10% em peso de acrilato de metila.

São especialmente notáveis terpolímeros em que acrilato de metila está presente no terpolímero em cerca de 15 a 30% em peso de acrilato

de n-butila está presente no copolímero a partir de limite inferior de cerca de 20% em peso, quando acrilato de metila está presente na faixa de cerca de 27 a 30% em peso e de limite inferior de cerca de 45% em peso, quando acrilato de metila estiver presente em cerca de 15% em peso, e de limite inferior que varia linearmente entre o limite inferior em cerca de 15% em peso de acrilato de metila e o limite inferior em cerca de 25% em peso de acrilato de metila até limite superior de cerca de 45% em peso, quando acrilato de metila estiver presente em cerca de 30% em peso, e até limite superior de cerca de 60% em peso, quando acrilato de metila estiver presente em cerca de 15% em peso, e até limite superior que varia linearmente de cerca de 30 a 15% em peso de acrilato de metila. Estes terpolímeros são descritos com mais detalhes em US 2005/0020775 A1, cujo relatório descritivo é incorporado ao presente como referência para todos os propósitos como se fosse totalmente descrito.

Alternativamente, a borracha de acrilato reticulável pode compreender mistura de dois ou mais copolímeros diferentes de etileno e acrilato de alquila. Mistura de dois ou mais copolímeros de etileno e acrilato de alquila pode ser utilizada na presente invenção no lugar de um único copolímero, desde que os valores médios para o teor de comonômero estejam dentro da faixa indicada acima. Propriedades particularmente úteis podem ser obtidas quando dois copolímeros de etileno e acrilato de alquila adequadamente selecionados são utilizados em misturas de acordo com a presente invenção. A borracha de acrilato reticulável pode compreender, por exemplo, copolímero de etileno e acrilato de metila misturado com copolímero de etileno com acrilato de alquila diferente (tal como acrilato de butila). Os diferentes copolímeros de polietileno e acrilato de alquila podem ser ambos preparados utilizando processos de autoclave, podem ser ambos preparados utilizando processos tubulares ou um pode ser preparado utilizando processo de autoclave e o outro utilizando processo tubular.

O elastômero de politrimetileno éter éster para uso na presente invenção é preferencialmente copolímero de bloco, que consiste preferencialmente de segmento rígido de polialquilenoftalato equivalente e segmento flexível de poliéter éster com base em politrimetileno éter glicóis de cadeia longa. Os blocos de segmento rígido de alta fusão podem cristalizar-se em temperaturas de serviço úteis para fornecer retículas físicas no elastômero enquanto a baixa temperatura de transição em vidro e o baixo ponto de fusão do bloco flexível fornecem características elastoméricas. O ponto de fusão do segmento rígido ( $T_m$ ) do elastômero de poliéter éster (antes da mistura) é preferencialmente de 200 °C ou mais, com base no pico de fusão principal, conforme determinado utilizando o método descrito abaixo nos exemplos. Com a presente invenção, determinou-se que, quanto mais alta a  $T_m$ , mais alta a temperatura de serviço.  $T_m$  pode ser de 250 °C ou superior.

O elastômero de politrimetileno éter éster compreende preferencialmente cerca de 10 a cerca de 90% em peso, de maior preferência cerca de 30 a cerca de 90% em peso e, de preferência ainda maior, cerca de 30 a cerca de 70% em peso de segmento flexível de tereftalato de poli(trimetileno éter) e cerca de 90 a cerca de 10% em peso, de maior preferência cerca de 90 a cerca de 30% em peso, de maior preferência cerca de 70 a cerca de 30% em peso de segmento rígido de ftalato de polialquilenoftalato (em peso do elastômero de politrimetileno éter éster). Os elastômeros de politrimetileno éter éster desta composição e os métodos de sua preparação são descritos na US 6.599.625, US 6.590.065 e US 2005/082966 A1, todas as quais são incorporadas ao presente como referência.

O elastômero de politrimetileno éter éster possui preferencialmente dureza Shore D de cerca de 50 ou menos, preferencialmente cerca de 45 ou menos. Dureza Shore D pode ser de até cerca de 20. O produto processado por fusão (tal como produto moldado injetado) possui

preferencialmente dureza Shore A de cerca de 30 a cerca de 90.

As expressões "segmento flexível de politrimetileno éter éster" e "segmento flexível" são utilizadas no presente para designar o produto de reação de éter glicol polimérico e ácido dicarboxílico equivalente que forma conexão éster, em que pelo menos 40% em peso do éter glicol polimérico utilizado para formar o segmento flexível são politrimetileno éter glicol. Preferencialmente, pelo menos 45% em peso, de maior preferência pelo menos 50% em peso, de preferência ainda maior pelo menos 85% em peso e, de preferência superior, cerca de 95 a 100% em peso, do éter glicol polimérico utilizado para formar o segmento flexível são politrimetileno éter glicol.

Até 50% em peso do segmento flexível, preferencialmente não mais de 10% em peso, podem compreender éter glicol polimérico diferente de politrimetileno éter glicol. São preferidos os selecionados a partir do grupo que consiste de polietileno éter glicol, polipropileno éter glicol, politetrametileno éter glicol, polihexametileno éter glicol e copolímeros de tetraidrofuran e 3-alkil tetraidrofuran. Estes outros éter glicóis poliméricos possuem preferencialmente peso molecular numérico médio de pelo menos cerca de 1000, de maior preferência pelo menos cerca de 1500 e, preferencialmente, até cerca de 5000, de maior preferência até cerca de 3500.

Pode-se utilizar ampla faixa de pesos moleculares do politrimetileno éter glicol. Preferencialmente, o politrimetileno éter glicol possui peso molecular numérico médio ( $M_n$ ) de pelo menos cerca de 1000, de maior preferência pelo menos cerca de 1500 e, de preferência superior, pelo menos cerca de 2000. O  $M_n$  é preferencialmente de menos de cerca de 5000, de maior preferência menos de cerca de 4000 e, de preferência superior, menos de cerca de 3500. Politrimeitileno éter glicóis úteis para a presente invenção são descritos na US 2002/0007043 A1 e US 2002/0010374 A1, que são incorporados ao presente como referência.

Os métodos de preparação de politrimetileno éter glicol para uso na preparação dos poliéter ésteres de acordo com a presente invenção são descritos na US 2.520.733, US 3.326.985, US 6.720.459, US 2002/0007043 A1, US 2004/0225162 A1, US 2004/0225163 A1, US 2004/0225107 A1, US 2004/0152925 A1, US 2005/0020805 A1 e em US 2005/0283028 A1, todas as  
5 quais são incorporadas ao presente como referência.

Equivalentes de ácido dicarboxílico utilizados para a preparação do segmento flexível dos elastômeros de poliéter éster incluem ácidos dicarboxílicos, diésteres de ácidos dicarboxílicos e derivados formadores de diéster tais como haletos ácidos (por exemplo, cloretos ácidos) e anidridos. São  
10 especialmente preferidos os equivalentes de ácido dicarboxílico selecionados a partir do grupo que consiste de ácidos dicarboxílicos e diésteres de ácidos dicarboxílicos. São de maior preferência os dimetil ésteres de ácidos dicarboxílicos.

São preferidos os ácidos dicarboxílicos aromáticos ou diésteres por si próprios ou com pequenas quantidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos ou cicloalifáticos ou diésteres. São de maior preferência os dimetil ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos.  
15

Os ácidos dicarboxílicos aromáticos representativos úteis na presente invenção incluem ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido bibenzóico, ácido naftálico, compostos dicarboxílicos substituídos com núcleos benzenos tais como bis(p-carboxifenil)metano, ácido 1,5-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,7-naftaleno dicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonil dibenzóico etc., e alquila C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> e outros derivados de substituição de anéis  
20 tais como derivados halo, alcóxi ou arila. Ácidos hidróxi tais como ácido p-(hidroxietóxi)benzóico podem também ser utilizados, desde que ácido dicarboxílico aromático também esteja presente. Ácidos dicarboxílicos alifáticos e cicloalifáticos representativos úteis na presente invenção são ácido sebácico,  
25

ácido 1,3 ou 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido adípico, ácido dodecanodióico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido azelaico, ácido dietilmalônico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido alilmalonato, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato, ácido pimélico, ácido subérico, ácido 2,5-dietiladípico, ácido 2-etilsubérico, ácido 2,2,3,3-tetrametil succínico, ácido ciclopentanodicarboxílico, ácido decaidro-1,5-(ou 2,6-)naftaleno dicarboxílico, ácido 4,4'-biciclohexil dicarboxílico, ácido (4,4'-metilenobis)ciclohexilcarboxílico, dicarboxilato de 3,4-furan e dicarboxilato de 1,1-ciclobutano. Os equivalentes de ácido dicarboxílico na forma de diésteres, haletos ácidos e anidridos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos mencionados acima também são úteis para fornecer o poliéter éster de acordo com a presente invenção. Diésteres aromáticos representativos incluem tereftalato, bibenzoato, isoftalato, ftalato e naftalato de dimetila.

Dentre os acima, são preferidos ácido tereftálico, bibenzóico, isoftálico e naftálico; tereftalato, bibenzoato, isoftalato, naftalato e ftalato de dimetila; e suas misturas. Equivalentes de ácido dicarboxílico particularmente preferidos são os equivalentes de ácidos fenileno dicarboxílicos (ácidos ftálicos), especialmente os selecionados a partir do grupo que consiste de ácido tereftálico e isoftálico e seus diésteres, especialmente os dimetil ésteres, tereftalato de dimetila e isoftalato de dimetila. Além disso, dois ou mais equivalentes de ácido dicarboxílico podem ser utilizados. Ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila, por exemplo, podem ser utilizados com pequenas quantidades dos outros equivalentes de ácido dicarboxílico.

Em realização preferida, pelo menos 50% molar (de maior preferência, pelo menos 70% molar, de preferência ainda maior pelo menos 85% molar e, de preferência superior, cerca de 95 a 100% molar) do ácido dicarboxílico, éster, cloreto ácido ou anidrido ácido são selecionados a partir do grupo que consiste de ácido tereftálico e tereftalato de dimetila.

Os segmentos rígidos dos elastômeros de poliéter éster compreendem poliéster, que é o produto de reação de equivalente de ácido ftálico conforme descrito acima, e pelo menos um dentre etileno glicol, 1,3-propanodiol ou 1,4-butanodiol. Exemplos de ácidos ftálicos são ácido ftálico, 5 ácido isoftálico e ácido tereftálico. Ácido tereftálico ou seu equivalente é preferido e os segmentos rígidos de polialquileno ftalato são selecionados a partir do grupo que consiste de tereftalato de (poli)etileno, tereftalato de (poli)trimetileno, tereftalato de (poli)butileno e seus copolímeros e misturas.

Segmentos rígidos de poliéster preparados a partir de um ou uma 10 mistura desses dióis e ácido tereftálico ou seus equivalentes possuem o ponto de fusão preferido de pelo menos cerca de 200 °C.

O segmento rígido pode também ser preparado com até 50% molar (preferencialmente até 25% molar, de maior preferência até 15% molar) de dióis diferentes de etileno glicol, 1,3-propanodiol ou 1,4-butanodiol. Estes 15 dióis possuem preferencialmente peso molecular menor que cerca de 400. Eles são preferencialmente dióis alifáticos e podem ser acíclicos ou cíclicos. São preferidos dióis com cinco a quinze átomos de carbono tais como pentametileno, 2,2-dimetiltrimetileno, 2-metiltrimetileno, hexametileno e decametileno glicóis, di-hidróxi ciclohexano, ciclohexano dimetanol, 20 hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter. São especialmente preferidos dióis alifáticos que contêm de cinco a oito átomos de carbono.

Em realização preferida, o elastômero de politrimetileno éter éster é preparado por meio do fornecimento e reação de (a) politrimetileno éter glicol, (b) diol que compreende membro do grupo que consiste de 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol e 25 etileno glicol e (c) ácido tereftálico, éster, haleto ácido ou anidrido ácido.

Em realização preferida, o elastômero de politrimetileno éter éster é preparado por meio de policondensação produzida pela policondensação de diol que compreende de 50 a 100% em peso, preferencialmente de 75 a 100%

em peso, de maior preferência de 98 a 100% em peso (tal como 100% em peso) de 1,3-propanodiol e de 50 a 0% em peso, preferencialmente de 25 a 0% em peso, de maior preferência de 2 a 0% em peso (tal como 0% em peso) de outros dióis que contêm de dois a doze átomos de carbono. Preferencialmente,  
5 os outros dióis são selecionados a partir do grupo que consiste de 1,4-butanodiol e etileno glicol.

Em realização preferida, o elastômero de politrimetileno éter éter é copolímero de bloco de segmentos de segmentos flexíveis de tereftalato de poli(trimetileno éter) e segmentos rígidos de tereftalato de (poli)butileno. Em  
10 outra realização preferida, o elastômero de poliéter éter é copolímero de bloco de segmentos de segmentos flexíveis de tereftalato de poli(trimetileno éter) e segmentos rígidos de tereftalato de (poli)etileno. Em ainda outra realização preferida, o elastômero de poliéter éter é copolímero de bloco de segmentos de segmentos flexíveis de tereftalato de poli(trimetileno éter) e segmentos  
15 rígidos de tereftalato de (poli)trimetileno.

Elastômeros de polialquilenos éter éter amida preferidos são os fabricados com poli C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> metileno éter glicóis, que incluem copolímeros e suas misturas. São preferidos os elaborados com polietileno éter glicol, polipropileno éter glicol, politrimetileno éter glicol, politetrametileno éter glicol,  
20 poli(óxido de 1,2-butileno)glicol, polipentaetileno éter glicol, polihexametileno éter glicol, poliheptametileno éter glicol, polioctametileno éter glicol, polinonametileno éter glicol e polidecametileno éter glicol. É de maior preferência elastômero de politrimetileno éter éter amida.

Politrimetileno éter éter amidas úteis na presente invenção são  
25 descritas na US 6.590.065 e US 5.387.651, que são incorporadas ao presente como referência.

O segmento de poliamida possui preferencialmente massa molar média de pelo menos cerca de 300, de maior preferência pelo menos cerca de

400. Sua massa molar média é de preferencialmente até cerca de 5000, de maior preferência até cerca de 4000 e, de maior preferência, até cerca de 3000.

O segmento de politrimetileno éter possui massa molar média de pelo menos cerca de 800, de maior preferência pelo menos cerca de 1000 e,  
5 de maior preferência, pelo menos cerca de 1500. Sua massa molar média é de preferencialmente até cerca de 5000, de maior preferência até cerca de 4000 e, de preferência superior, até cerca de 3500.

A politrimetileno éter éster amida compreende preferencialmente de um a média de até cerca de sessenta unidades de repetição de polialquileno éter éster amida. Preferencialmente, a sua média é de pelo menos cerca de  
10 cinco, de maior preferência pelo menos cerca de seis unidades de repetição de polialquileno éter éster amida. Preferencialmente, a sua média é de até cerca de trinta, de maior preferência até cerca de 25 unidades de repetição de polialquileno éter éster amida.

15 Pelo menos 40% em peso das unidades de repetição de polialquileno éter são unidades de repetição de politrimetileno éter. Preferencialmente, pelo menos 50% em peso, de maior preferência pelo menos cerca de 75% em peso e, de maior preferência, cerca de 85 a 100% em peso do poliéter glicol utilizado para formar o segmento flexível são politrimetileno éter glicol.

20 O percentual em peso de segmento de poliamida, às vezes também denominado segmento rígido, é de preferencialmente pelo menos cerca de 10% em peso e, de maior preferência, pelo menos cerca de 15% em peso e é de preferencialmente até cerca de 60% em peso, de maior preferência até cerca de 40% em peso e, de preferência superior, até cerca de 30% em peso. O percentual em  
25 peso de segmento de politrimetileno éter, às vezes também denominado segmento flexível, é de preferencialmente até cerca de 90% em peso, de maior preferência até cerca de 85% em peso, preferencialmente pelo menos cerca de 40% em peso, de maior preferência pelo menos cerca de 60% em peso e, de preferência superior, pelo

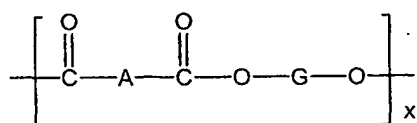
menos cerca de 70% em peso.

O elastômero de politrimetileno éter éster amida compreende segmentos rígidos de poliamida unidos por ligações éster a segmentos flexíveis de politrimetileno éter e é preparado por meio de reação de poliamida carboxil-  
5 terminada ou anidrido diácido, cloreto diácido ou seus equivalentes de ácido diéster e poliéter glicol sob condições tais que sejam formadas ligações éster. Preferencialmente, é preparada por meio de reação de poliamida carboxil terminada e poliéter glicol que compreende pelo menos 50% em peso, de maior preferência pelo menos 75% em peso e, de preferência superior, cerca  
10 de 85 a 100% em peso de politrimetileno éter glicol.

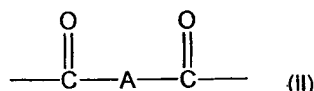
Em realização preferida, a poliamida carboxil terminada é o produto de policondensação de lactama, aminoácido ou sua combinação com ácido dicarboxílico. Preferencialmente, a poliamida carboxil terminada é o produto de policondensação de lactama  $C_4$ - $C_{14}$  com ácido dicarboxílico  $C_4$ - $C_{14}$ . De maior  
15 preferência, a poliamida carboxil terminada é o produto de policondensação de lactama selecionada a partir do grupo que consiste de lauril lactama, caprolactama, undecanolactama e suas misturas com ácido dicarboxílico selecionado a partir do grupo que consiste de ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodióico, ácido dodecanodióico, ácido tereftálico, ácido  
20 isoftálico e suas misturas. Alternativamente, a poliamida carboxil terminada é o produto de policondensação de aminoácido com ácido dicarboxílico, preferencialmente aminoácido  $C_4$ - $C_{14}$  e, preferencialmente, ácido dicarboxílico  $C_4$ - $C_{14}$ . De maior preferência, a poliamida carboxil terminada é o produto de policondensação de aminoácido selecionado a partir do grupo que consiste de ácido 11-amino-  
25 undecanóico, ácido 12-aminododecanóico e suas misturas, com ácido dicarboxílico selecionado a partir do grupo que consiste de ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodióico, ácido dodecanodióico, ácido tereftálico, ácido isoftálico e suas misturas.

Em outra realização preferida, a poliamida carboxil terminada é o produto de condensação de ácido dicarboxílico e diamina. Preferencialmente, a poliamida carboxil terminada é o produto de condensação de ácido dicarboxílico alquila C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> e diamina C<sub>4</sub>-14. De maior preferência, a poliamida é selecionada a partir do grupo que consiste de nylon 6-6, 6-9, 6-10, 6-12 e 9-6.

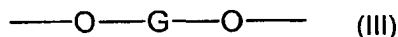
Preferencialmente, a politrimetileno éter éster amida possui estrutura geral representada pela fórmula (I) a seguir:



em que:



representa segmento de poliamida que contém grupos carboxila terminais ou seus equivalentes ácidos; e



é segmento de poliéter e X é 1 até média de cerca de 60 e em que pelo menos 40% em peso dos segmentos de poliéter compreendem unidades de politrimetileno éter. A e G são utilizados para ilustrar partes dos segmentos que são determinadas por meio da descrição da politrimetileno éter éster amida e materiais de partida.

Preferencialmente, a politrimetileno éter éster amida possui a estrutura geral representada pela fórmula (I) acima, em que (II) representa segmento de poliamida que contém grupos carboxila terminais ou seus equivalentes ácidos, (III) é segmento politrimetileno éter e X é de 1 até média de cerca de 60.

O produto processado por fusão (tal como produto moldado injetado) possui preferencialmente dureza Shore A de cerca de 30 a cerca de 90.

Preferencialmente, a T<sub>m</sub> do segmento rígido é de cerca de 150 a cerca de 250 °C, preferencialmente pelo menos 200 °C, antes da mistura. A temperatura de

fusão ( $T_m$ ) do segmento rígido de componente elastomérico e mistura é determinada utilizando o procedimento da Sociedade Norte-Americana de Materiais de Teste ASTM D-3418 (1988) utilizando Instrumento DSC DuPont Modelo 2100 DuPont, de acordo com as instruções do fabricante. As velocidades de aquecimento e de resfriamento foram de 10 °C por minuto. Amostras de polímero são aquecidas em primeiro lugar, depois resfriadas e novamente aquecidas. Os valores relatados de  $T_m$  são para o segundo aquecimento. Sempre que o polímero exibir mais de um pico de fusão, o valor de  $T_m$  relatado é para o pico de fusão principal.

O 1,3-propanodiol empregado para o preparo dos elastômeros de polítrimetileno éter éster e elastômeros de polítrimetileno éter éster amida podem ser obtidos por meio de qualquer dos diversos processos químicos ou de vias de transformação bioquímica. Vias preferidas são descritas na US 5.015.789, US 5.276.201, US 5.284.979, US 5.334.778, US 5.364.984, US 5.364.987, US 5.633.362, US 5.686.276, US 5.821.092, US 5.962.745, US 6.140.543, US 6.232.511, US 6.235.948, US 6.277.289, US 6.297.408, US 6.331.264, US 6.342.646, US 2004/0225161 A1, US 2004/0260125 A1 e US 2004/0225162 A1, todas as quais são integralmente incorporadas ao presente como referência. O 1,3-propanodiol de maior preferência é preparado por meio de processo de fermentação utilizando fonte biológica renovável. Preferencialmente, o 1,3-propanodiol utilizado como reagente ou como componente do reagente possuirá pureza de mais de cerca de 99% em peso conforme determinado por meio de análise cromatográfica de gás.

A mistura real de componentes e a subsequente retícula dinâmica podem ser realizadas em modo de bateladas ou em modo contínuo, utilizando equipamento de mistura de fusão convencional conforme geralmente praticado na técnica. Preferencialmente, o processo é realizado continuamente em extrusor de fusão ou aparelho de moldagem por injeção. A consideração crítica é a realização das etapas de tal forma que se utilize a baixa velocidade de cura

em baixas temperaturas, de forma a atingir mistura e dispersão significativas antes da retícula. Desta forma, a temperatura mais alta subsequente reticulará a fase de borracha após atingir-se nível mais alto de dispersão. Utilizando estes processos, pode-se produzir uma série de artigos moldados ou formados a partir das composições de acordo com a presente invenção. Exemplos desses artigos incluem, mas sem restringir-se a mangueiras, arruelas, filmes, correias, camisas de cabos, vedações, engrenagens e mancais.

As composições elastoméricas termoplásticas reticuladas dinamicamente de acordo com a presente invenção podem ser convenientemente modificadas por meio da adição de vários tipos de cargas, pigmentos, estabilizantes de calor e de UV, antioxidantes, agentes de liberação de moldes, agentes de ramificação e similares, conforme geralmente conhecido na técnica. Preferencialmente, a composição elastomérica termoplástica processável por fusão é estabilizada com combinação de poliamida e antioxidante, conforme ensinado na US 3.896.078, incorporada ao presente como referência.

Exemplos de carga incluem carbonato de cálcio, silicato de cálcio, argila, caulim, talco, sílica, terra diatomácea, mica em pó, amianto, alumina, sulfato de bário, sulfato de alumínio, sulfato de cálcio, carbonato de magnésio básico, dissulfeto de molibdênio, grafite, negro de carvão, fibra de carbono e similares. A carga preferida é negro de carvão. A quantidade de carga não deverá dificultar a fluidez e as resistências mecânicas da composição. A quantidade preferida de carga encontra-se na faixa de 0,1 a 10% em peso da composição total.

#### EXEMPLOS

Os exemplos a seguir são apresentados para ilustrar a presente invenção e não se destinam a ser limitadores. Todos os percentuais, partes etc. são em peso, a menos que indicado em contrário.

A dureza Shore D foi determinada para elastômeros de poliéter

éster e a dureza Shore A foi determinada para misturas processáveis por fusão de acordo com ASTM D 2240-5. O ajuste de compressão para misturas foi testado de acordo com ASTM D395-89, Método de Teste B - *Compression Set Under Constant Deflection in Air*.

5           A temperatura de transição em vidro do segmento flexível ( $T_g$ ), a temperatura de fusão do segmento rígido ( $T_m$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) de elastômero de poliéter éster e sua mistura de elastômeros foram determinadas utilizando o procedimento da Sociedade Norte-Americana de Materiais de Teste ASTM D-3418 (1988) utilizando Instrumento DuPont DSC Modelo 2100 DuPont,  
10 conforme as instruções do fabricante. As velocidades de aquecimento e de resfriamento foram de 10 °C por minuto. Todas as amostras de polímero foram aquecidas em primeiro lugar, depois resfriadas e novamente aquecidas. Os valores relatados para  $T_c$  são de primeiro resfriamento e os valores relatados para  $T_g$  e  $T_m$  são de segundo aquecimento. Sempre que o polímero possuir mais de um pico de  
15 fusão, o valor de  $T_m$  relatado é para pico de fusão principal.

### EXEMPLO 1

O presente Exemplo ilustra a preparação de elastômero de poli(trimetileno éter-tetrametileno tereftalato).

O polímero foi preparado utilizando processo de bateladas a partir  
20 de tereftalato de dimetila, 1,4-butanodiol e politrimetileno éter glicol. Reator com autoclave equipado com agitador, jatos de vácuo e parada de destilação foi carregado com 14,7 kg de tereftalato de dimetila, 17,2 kg de 1,4-butanodiol e 15,0 kg de politrimetileno éter glicol com peso molecular numérico médio de 2000. Catalisador de polimerização titanato de tetraisopropila (50,3 g) e antioxidante  
25 ETHANOX (93,8 g) também foram carregados a este reator. A temperatura do reator foi gradualmente elevada para 210 °C e cerca de 4,5 kg de destilado de metanol foram recuperados. A reação prosseguiu adicionalmente a 250 °C e sob pressão reduzida por três horas para aumentar o peso molecular. O polímero

resultante foi extrudado do reator e convertido em pelotas. As pelotas foram secas a 80-90 °C sob pressão reduzida por uma noite antes do uso. As propriedades deste elastômero são relatadas na Tabela 1.

### EXEMPLO 2

5                    Poli(trimetileno éter-tereftalato de tetrametileno) foi preparado conforme descrito para o Exemplo 1, com exceção do peso molecular numérico médio do politrimetileno éter glicol utilizado, que foi de 2390. As quantidades de ingredientes utilizados foram: tereftalato de dimetila, 12,52 kg; 1,4-butanodiol, 14,90 kg; politrimetileno éter glicol, 13,0 kg; titanato de tetraisopropila, 43,3 g; e  
10    ETHANOX, 80,8 g. As propriedades do elastômero são relatadas na Tabela 1.

Para comparação, a Tabela 1 também contém dados para dois polímeros termoplásticos HYTREL® comerciais (DuPont). Os polímeros termoplásticos HYTREL® são copolímeros de bloco que consistem de segmento rígido (cristalino) de tereftalato de polibutileno e segmento flexível  
15    (amorfo) com base em poliéter glicóis de cadeia longa.

**TABELA 1**

#### **PROPRIEDADES DO ELASTÔMERO**

| Ex. | Elastômero de poliéter éster                        | Dureza Shore D | Tg do segmento flexível (°C) | Tm do segmento rígido (°C) | Tc do segmento rígido (°C) |
|-----|-----------------------------------------------------|----------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1   | Poli(trimetileno éter-tereftalato de tetrametileno) | 40             | -66,0                        | 204,5                      | 154,2                      |
| 2   | Poli(trimetileno éter-tereftalato de tetrametileno) | 42             | -69,1                        | 210,9                      | 156,4                      |
| C1  | Polímero termoplástico HYTREL® 4056                 | 40             | -55,4                        | 148,0                      | 68,4                       |
| C2  | Polímero termoplástico HYTREL® 5556                 | 55             | -50,4                        | 199,6                      | 139,9                      |

$T_g$  = temperatura de transição em vidro

$T_m$  = temperatura de fusão

$T_c$  = temperatura de cristalização

O bloco de segmento rígido elastomérico possui picos de fusão maiores e menores, em que o pico menor funde-se levemente acima da temperatura do maior.

Conforme exibido na Tabela 1, concluiu-se que os elastômeros de politrimetileno éter éster possuem combinação exclusiva e desejada de propriedades. Eles possuem dureza significativamente mais baixa e os blocos de segmentos rígidos possuem temperatura de fusão mais alta que qualquer dos controles comerciais. O bloco de segmento rígido do elastômero também possui temperatura de cristalização mais alta, propriedade desejável para uso em alta temperatura de serviço. O bloco de segmento flexível possui temperatura de transição em vidro significativamente mais baixa e, desta forma, fornece melhores características elastoméricas.

#### **EXEMPLOS 3 E 4**

As composições vulcanizadas relacionadas abaixo na Tabela 2 foram elaboradas em processo contínuo em extrusor de roscas gêmeas. Substâncias reticulantes foram misturadas com a borracha de copolímero de etileno e acrilato de metila (37% em peso de etileno/63% em peso de acrilato de metila, índice de fusão de cerca de 15 g/10 min a 190 °C) sob temperatura suficientemente baixa (cerca de 100 °C) para que não houvesse reação. O poliéter éster (Exemplo 1) foi disperso em seguida e a temperatura aumentou gradualmente para cerca de 250 °C através de uma série de blocos de amassamento no extrusor e o copolímero de poli(etileno/acrilato de metila) foi reticulado durante o processo de mistura utilizando 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperóxi), hexina-3 (DYBP) e sistema de cura de coagente dimetacrilato de dietileno glicol (DEGDM) (vulcanização dinâmica). O poliéter éster tornou-se a fase contínua e o copolímero de polietileno e acrilato de metila, a fase de borracha dispersa reticulada. O produto resultante possuía propriedades similares a

borracha, mas pôde ser moldado e extrudado como termoplástico.

Amostras foram moldadas por injeção utilizando temperaturas de cilindro de cerca de 225 °C. Placas (3,2 cm) foram elaboradas para testes de ajuste de compressão e barras de microtensão (3,2 cm) para avaliação das propriedades de tensão.

As misturas dos Exemplos Comparativos 5 e 6 foram obtidas utilizando o polímero termoplástico HYTREL® 5556 disponível comercialmente (disponível por meio da DuPont) e o copolímero de etileno e acrilato de metila descrito acima nos Exemplos 3 e 4.

**TABELA 2**

**COMPOSIÇÕES DE MISTURA**

| Ex. | Elastômero de poliéter éster        | % em peso de elastômero | % em peso de fase dispersa | DEGDM (% em peso) | DYBP (% em peso) |
|-----|-------------------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------|------------------|
| 3   | Produto do Exemplo 1                | 50                      | 45,5                       | 4,5               | 2,5              |
| 4   | Produto do Exemplo 1                | 25                      | 71,5                       | 4,5               | 2,5              |
| C3  | Polímero termoplástico HYTREL® 5556 | 50                      | 45,5                       | 4,5               | 2,5              |
| C4  | Polímero termoplástico HYTREL® 5556 | 25                      | 71,5                       | 4,5               | 2,5              |

**TABELA 3**

**PROPRIEDADES DO PRODUTO MOLDADO POR INJEÇÃO**

| Ex. | Dureza Shore A | Tg do segm. flexível (°C) | Tm do segm. rígido (°C) | Tc do segm. rígido (°C) | Tensão na carga máxima (psi) | Tensão a 100% (psi) | Tensão máx. (%) | Ajuste de compr. moldado (%) |
|-----|----------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------|
| 3   | 73             | -33,1                     | 207,6                   | 174,5                   | 745                          | 595                 | 222             | 63                           |
| 4   | 52             | -30,5                     | 209,5                   | 173,1                   | 378                          | 292                 | 235             | 40                           |
| C3  | 85             | -29,9                     | 203,9                   | 172,8                   | 1060                         | 988                 | 168             | 65                           |
| C4  | 61             | -28,2                     | 205                     | 170,0                   | 478                          | 396                 | 196             | 44                           |

Os dados da Tabela 3 indicam que as misturas de acordo com a presente invenção (Exemplos 3 e 4) fornecem elastômeros muito mais flexíveis (dureza Shore A de 73 e 52 para os Exemplos 3 e 4, respectivamente, em comparação com 85 e 61 para os Exemplos Comparativos 3 e 4) com ajuste de compressão aprimorado (63% e 40% para os Exemplos 3 e 4, respectivamente, em comparação com 65% e 44% para os Exemplos Comparativos 3 e 4). Além disso, comparação dos produtos do Exemplo 3 e Exemplo Comparativo 4 indica que a mistura de acordo com a presente invenção possui melhores propriedades elásticas (estiramento máximo de 222% para o Exemplo 3 em comparação com 196% para o Exemplo Comparativo 4) em vez de dureza mais alta. Pode-se observar, portanto, que as composições elastoméricas termoplásticas de acordo com a presente invenção possuem a combinação exclusiva e inesperada de dureza mais baixa (maior maciez), maior elasticidade e podem ser utilizadas em temperaturas mais altas em comparação com polímeros termoplásticos HYTREL® que contêm outros segmentos flexíveis.

### REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA CURÁVEL, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) elastômero selecionado a partir do grupo que consiste de elastômero de politrimetileno éter éster e elastômero de polialquileno éter éster amida;

(b) borracha de poli(meta)acrilato reticulável; e

(c) sistema reticulante para reticular a borracha.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição compreende elastômero de politrimetileno éter éster.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o elastômero de politrimetileno éter éster compreende segmento flexível de politrimetileno éter éster e segmento rígido de polialquileno ftalato.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o elastômero de politrimetileno éter éster é preparado por meio do fornecimento e reação de (a) politrimetileno éter glicol, (b), diol que compreende membro do grupo que consiste de 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol e etileno glicol e (c) ácido tereftálico, éster, haleto ácido ou anidrido ácido.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição compreende elastômero de polialquileno éter éster amida.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o elastômero de polialquileno éter éster amida compreende unidades de repetição de poliamida unidas por ligações éster a unidades de repetição de polialquileno éter e em que pelo menos 50% em peso

das unidades de repetição do polialquileno éter são unidades de repetição de politrimetileno éter.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a composição compreende cerca de 15 a 5 cerca de 75% em peso de elastômero e cerca de 25 a cerca de 85% em peso de borracha de poli(meta)acrilato.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a borracha de poli(meta)acrilato reticulável é selecionada a partir do grupo que consiste a borracha de poli(meta) acrilato de 10 alquila, borracha de copolímero de etileno/alquila (meta)acrilato e borracha de poliperfluoroalquil acrilato.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o sistema reticulante compreende iniciador de radicais livres de peróxido em combinação com coagente multiolefínico 15 orgânico.

10. COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA PROCESSÁVEL POR FUSÃO, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) fase contínua que compreende elastômero selecionado a partir do grupo que consiste de elastômero de politrimetileno éter éster e 20 elastômero de polialquileno éter éster amida; e

(b) fase dispersa de borracha de poli(meta)acrilato reticulado; obtida a partir da composição elastomérica termoplástica curável conforme uma das reivindicações 1 a 9.

**RESUMO****“COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA CURÁVEL E  
COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA PROCESSÁVEL POR  
FUSÃO”**

5

A presente invenção refere-se a misturas elastoméricas termoplásticas flexíveis, composições elastoméricas termoplásticas processáveis por fusão e artigos moldados, que fornecem excelente resistência ao envelhecimento térmico e boa resistência a substâncias, sua fabricação e seu uso em artigos de borracha moldados ou formados.