



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

(11) PI 0900769-5 B1



(22) Data do Depósito: 26/02/2009

(45) Data de Concessão: 24/04/2019

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

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C08L 77/00.

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2008 DE 10200801256.1.

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

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

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÕES E DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, USO DE COMPOSIÇÕES E DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, MOLDES, REVESTIMENTOS DE CABO, ADESIVOS A QUENTE OU PELÍCULAS. Composições reticuláveis à base de poliamida e 244->-olefina-acetato de vinila contendo um iniciador de reticulação bem como um co-reticulador, ou composições reticuláveis à base de poliamidas e 244->-olefina-acetato de vinila contendo um iniciador de reticulação e com quantidade de poliamida nas composições 30% em peso. Além disso, a presente invenção refere-se à produção das composições reticuláveis segundo a invenção, o uso das composições reticuláveis segundo a invenção para a produção de elastômeros termoplásticos, um processo para a reticulação das composições segundo a invenção com a manutenção de um elastômero termoplástico bem como os próprios elastômeros termoplásticos e seu uso para a produção de moldes.

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

5

A presente invenção refere-se a composições reticuláveis à base de poliamida e copolímeros de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila, as quais contêm um iniciador de reticulação bem como um co-reticulador, ou composições reticuláveis à base de poliamidas e  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila, as quais possuem um iniciador de reticulação, sendo a quantidade de poliamida nas compoqsições < 30% em peso. Além disso, a presente invenção refere-se à produção das composições reticuláveis segundo a invenção, o uso das mesmas para a produção de elastômeros termoplásticos, um processo para a reticulação das composições segundo a invenção com a manutenção de um elastômero termoplástico bem como os próprios elastômeros termoplásticos e seu uso para a produção de moldes.

Tradicionalmente distinguem-se na indústria de plásticos três classes básicas de matéria-prima, a saber, termoplásticos, elastômeros e durômeros. Nos últimos anos, outra classe de matérias-primas, os elastômeros termoplásticos, vêm cada vez mais encontrando novos usos. Os elastômeros termoplásticos combinam as características de processamento dos termoplásticos com as de uso dos elastômeros. Pelos versados na técnica são conhecidas diversas classes

dos (denominados) elastômeros  
termoplásticos. Desta forma, é possível distinguir duas categorias principais, ou seja, copolímeros em bloco (também copolímeros em blocos múltiplos) e ligas elastoméricas.

Os copolímeros em bloco são constituídos de uma fase rígida e uma fase elástica. A maioria forma as fases moles a matriz e as fases rígidas ocorrem como fase dispersa, que atua

como um material de enchimento reticulador/reforçador. As faixas de reticulação são formadas por ligações físicas entre os segmentos rígidos. Os copolímeros em bloco se comportam nas temperaturas de serviço como os elastômeros reticulados, 5 quando a temperatura de conversão dos segmentos rígidos ficam nitidamente acima e a dos segmentos moles nitidamente abaixo da temperatura de serviço, mantendo ainda as partes da mistura uma relação correta entre si.

Constituem ligas elastoméricas as misturas de 10 polímeros, que contêm partes de termoplásticos e elastômeros. A produção se dá por mistura intensiva dos componentes iniciais, na qual podem ser acrescentados materiais reticuladores. Caso a fase mole seja (parcialmente) reticulada, fala-se de TPE-V (vulcanizados termoplásticos); 15 sendo a fase mole não reticulada, fala-se de TPE-O.

A presente invenção refere-se a elastômeros termoplásticos do tipo TPE-V. Neste caso, como termoplástico é utilizada pelo menos uma poliamida.

Os TPE-V, que apresentam pelo menos uma poliamida 20 como termoplástico, são conhecidos no estado da técnica. Assim, a patente EP .1 801 162 Al refere-se a misturas de poliamida-EVA contendo de 30 a 80% em peso de uma poliamida como matriz termoplástica e uma fase elastomérica reticulada dispersa ligada à matriz termoplástica contendo de 10 a 69% em peso de 25 um copolímero de etileno, além de 1 a 10% em peso de um compatibilizador escolhido a partir de compostos contendo os ácidos mono ou dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturados ou seus derivados por meio de enxerto em uma estrutura principal de copolímero de etileno, respectivamente referentes 30 ao material de moldagem. Segundo a patente EP 1 801 162 Al, devem ser preparados materiais de moldagem termoplásticos que apresentem boas características quanto às características físicas, especialmente no que diz respeito ao intumescimento

por óleo, sem influência prejudicial da força de impacto, tensão de ruptura, módulo E e alongamento de ruptura do material de moldagem. Isto é obtido, segundo a patente EP 1 801 162 A1, pelo fato de que se utiliza de 1 a 10% em peso de um compatibilizador especial. Da patente EP 1 801 162 A1 depreende-se que são produzidos materiais de moldagem termoplásticos novos que apresentam um alto teor de poliamida, mais precisamente de 30 a 80% em peso, preferencialmente de 40 a 60% em peso e, com especial preferência, de 45 a 55% em peso.

Características elásticas reversíveis, como o assentamento após o alongamento ou a deformação permanente por compressão, decisivas para materiais elastoméricos, não são descritas.

A patente US 4.197.379 refere-se a composições elastoplásticas constituída de uma borracha e poliamida. As composições apresentam até 50% em peso de uma poliamida cristalina termoplástica e até 80% em peso de uma borracha, preferencialmente uma borracha nitrílica. De acordo com a patente US 4.197.379, é fundamental que se produzam elastômeros termoplásticos essencialmente livres de plastificantes à base de fenol com baixo peso molecular. O uso de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila como componente elastomérico não é mencionado em US 4.197.379.

A patente US 5.270.377 refere-se a poliamida misturada com um elastômero especial de poliolefina enxertado parcialmente reticulado. Segundo a patente US 5.270.377, devem ser produzidas composições que apresentem uma boa resistência a óleo, resistência mecânica e ao calor no caso de o componente elastomérico ser o componente principal, bem como uma ótima força de impacto, rigidez e resistência à tração quando o componente de poliamida é o componente principal. O uso de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila como componente elastomérico não é mencionado na US 5.270.377.

A patente DE 44 25 944 refere-se a composições

elastoméricas termoplásticas com 5 a 60% em peso de uma fase termoplástica, podendo o termoplástico ser, dentre outros, uma poliamida, e 40 a 95% em peso de um polimerizado de éster de etileno-vinila reticulado ou de um copolimerizado de éster de etileno-vinila reticulado enxertado. De acordo com a patente DE 44 25 944, as composições elastoméricas termoplásticas são produzidas misturando-se o termoplástico com polimerizado de éster de etileno-vinila já reticulado.

Não ocorre qualquer reticulação dinâmica do componente elastomérico durante a mistura com o componente termoplástico.

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

Com os elastômeros termoplásticos até então conhecidos, não é possível obter uma combinação de propriedades de baixa dureza, boas propriedades elásticas, assentamento rápido a resistência química e resistência à temperatura simultâneas. Com os elastômeros termoplásticos até então conhecidos, não é possível obter nem uma boa característica elástica nem uma boa resistência à temperatura, onde as resistências químicas (especialmente as resistências químicas a longo prazo) merecem aperfeiçoamento, ou boas resistências

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

A tarefa é solucionada pela preparação de composições reticuláveis de acordo com a modalidade 1 contendo

15 a) 5 a 50% em peso, preferencialmente 10 a 40% em peso, com especial preferência 10 a < 30% em peso de pelo menos uma poliamida como componente A;

20 b) 20 a 95% em peso, preferencialmente 40 a 89,5% em peso, com especial preferência > 55 a 85% em peso de pelo menos um copolímero de α-olefina-acetato de vinila como componente B;

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

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

30 d) 0,2 a 10 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de α-olefina-acetato de vinila (phr) , preferencialmente 1 a 6 phr, com especial preferência 1,5 a 6 phr de pelo menos um iniciador de reticulação de radical como componente D; e

e) 0,2 a 10 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de α-olefina-acetato de vinila (phr),

preferencialmente 1 a 6 phr de pelo menos um co-reticulador como componente E.

As composições reticuláveis alternativas segundo a invenção de acordo com a modalidade 2 contêm:

5 a) 10 a < 30% em peso, preferencialmente 10 a 25% em peso de pelo menos uma poliamida como componente A;

b) > 50 a 90% em peso, preferencialmente 60 a 89,5% em peso de pelo menos um copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila como componente B;

10 c) 0 a 20% em peso, preferencialmente 0,5 a 15% em peso materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

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

15 d) 0,2 a 10 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (phr), preferencialmente 1 a 6 phr, com especial preferência 1,5 a 6 phr de pelo menos um iniciador de reticulação de radical como componente D; e

20 e) 0 a 10 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (phr), preferencialmente 1 a 6 phr de pelo menos um co-reticulador como componente E.

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

Composições de acordo com a invenção especialmente adequadas apresentam, por exemplo, uma deformação permanente por tensão à temperatura ambiente; alongamento (100%) de < 40%, um deformação permanente por tensão a 100°C; alongamento (50%) de < 80%; uma expansão por umidade por 24h de

armazenamento em óleo de motor de < 10% e uma faixa de dureza (dureza Shore A) de 50- 90 (os métodos de medição adequados são citados nos exemplos a seguir).

Nas primeiras composições mencionadas (modalidade 1) 5 , isto é especialmente alcançado pelo fato de as mesmas conterem, além do iniciador de reticulação de radical utilizado como componente D, onde se utiliza preferencialmente um iniciador de reticulação de radical apropriado para altas temperaturas de reticulação, pelo menos um co-reticulador como 10 componente E. Desta forma, as características elásticas, em especial a deformação permanente por compressão dos elastômeros termoplásticos produzidos a partir das composições são melhoradas significativamente em comparação com as composições que não contêm co-reticulador.

15 Nas últimas composições reticuláveis (modalidade 2) citadas, é fundamental que as mesmas apresentem um alto teor do copolimero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (componente B) em relação a pelo menos uma poliamida (componente A) . Portanto, essas composições se distinguem - a exemplo das primeiras 20 composições citadas - por uma resistência à temperatura e uma resistência química muito boas, bem como, especialmente, por ótimas características elásticas reversíveis em uma baixa faixa de dureza (dureza Shore A) .

Os elastômeros termoplásticos produzidos a partir 25 das composições de acordo com a invenção podem ser usinados por meio de extrusão, moldagem por injeção ou moldagem por sopro.

*Componente A: pelo menos uma poliamida.*

A pelo menos uma poliamida é utilizada em uma 30 primeira modalidade nas composições reticuláveis segundo a invenção em uma quantidade de 5 a 50% em peso, preferencialmente 10 a 40% em peso, com especial preferência 10 a < 30% em peso, relativamente à soma dos componentes A, B

(pelo menos um copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila) e C (materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos). Na segunda modalidade de acordo com a presente invenção, as composições reticuláveis segundo a invenção contém 10 a < 30% em peso, preferencialmente 10 a 25% em peso de pelo menos uma poliamida como componente A, relativamente à soma dos componentes A, B e C.

As poliamidas adequadas para representar o componente A são homo ou copolímeros, contendo componentes monoméricos na cadeia principal do polímero, os quais estão ligados através de ligações de amida (-C(=O)-NH-). De preferência, são utilizadas poliamidas com base em lactamas de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> ou ácidos co-aminocarboxílicos com 4 a 18 átomos de carbono, preferencialmente 6 a 12 átomos de carbono, ou um policondensado, obtidos a partir da policondensação de pelo menos uma diamina do grupo formado por diaminas alifáticas com 4 a 18 átomos de carbono e ciclodiaminas alifáticas com 7 a 22 átomos de carbono, com pelo menos um ácido dicarboxílico selecionado do grupo formado por ácidos dicarboxílicos alifáticos com 4 a 44 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos com 8 a 24 átomos de carbono e ácidos dicarboxílicos aromáticos com 8 a 20 átomos de carbono.

Como ácidos u-aminocarboxílicos ou lactamas são adequados ácido  $\epsilon$ -aminocaprônico, ácido 11-aminoundecanóico, ácido 12-aminododecanóico,  $\epsilon$ -caprolactama, enantolactama e laurinlactama, bem como misturas dos mesmos. São diaminas adequadas, que podem ser combinadas com um ácido dicarboxílico, por exemplo, 2,2,4- ou 2,4,4- trimetilhexametilenodiamina, 1,3- ou 1,4- bis(aminometil)ciclohexano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, bis(aminociclohexil)metano, m- ou p-xililenodiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diamino-2- metilpentano, 1,6-diaminohexano, 1,8-

diaminoctano, 1,9- diaminononano, 2-metil-1,8-diaminoctano, 1,10-diaminodecano e 1,12-diaminododecano. São Ácidos dicarboxílicos adequados ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido subérico, ácido pimélico, ácido 5 azelaíco, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido octodecanodicarboxílico, ácido 4-ciclohexano-dicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico e ácido naftaleno-carboxílico.

Dentre as poliamidas no âmbito da presente invenção 10 encontram-se também copolímeros de poliamida em bloco, que contêm segmentos de poliéster, poliéter, polissiloxano, policarbonato, poliacrilato, polimetacrilato e/ou poliolefina como componentes adicionais além dos de poliamida. O teor de componentes de poliamida nas poliamidas de acordo com a 15 presente invenção é, em geral, de pelo menos 20% em peso. São exemplos de copolímeros de poliamida em bloco: polieteramida, poliesteresteramida e poliesteramida.

As poliamidas especialmente preferidas são selecionadas do grupo formado por policaprolactamo (Nylon-6), 20 polilaurolactama (Nylon-12), polihexametilenoadipamida (Nylon 6,6), polihexametilenaoazelamida (Nylon-6,9), polihexametilenossebacicamida (Nylon-6,10), Polihexametilenoisoftalamida (Nylon-6,IP) , ácido poliaminoundecanóico (Nylon-11), politetrametilenoadipamida 25 (Nylon-4,6) e copolímeros de caprolactama, hexametilenodiamina e ácido adipínico (Nylon-6,66) e aramida, como poliparafenilenotereftalamida.

As poliamidas preferidas possuem pontos de amolecimento ou pontos de fusão na faixa de 120 a 320°C, 30 preferencialmente na faixa de 180 a 300°C, com especial preferência na faixa de 200 a 280°C. A fim de obter elastômeros termoplásticos que possam ser utilizados especialmente a altas temperaturas, deve-se empregar como componente A

preferencialmente as poliamidas com altos pontos de fusão ou amolecimento. Além disso, têm preferência as poliamidas, que são cristalinas ou parcialmente cristalinas.

O componente A nas composições reticuláveis segundo a invenção pode ser uma poliamida ou uma mistura de duas ou mais poliamidas diferentes.

As poliamidas indicadas para atuarem como componente A nas composições reticuláveis segundo a invenção podem ser produzidas segundo os processos conhecidos aos versados na técnica ou ser encontradas no mercado. A definição do componente A vale tanto para as composições reticuláveis de acordo com a modalidade 1 como para as composições reticuláveis de acordo com a modalidade 2.

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

O copolímero de α-olefina-acetato de vinila (componente B) é utilizado, nas composições reticuláveis segundo a invenção de acordo com a modalidade 1, em uma quantidade de 20 a 95% em peso, preferencialmente 40 a 89,5% em peso, com especial preferência para > 55 a 85% em peso, relativamente à soma dos componentes A, B e C. Nas composições segundo a invenção de acordo com a modalidade 2, o componente B é empregado em uma quantidade de > 50 a 90% em peso, preferencialmente 60 a 89,5% em peso, relativamente à soma dos componentes A, B e C.

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

Os copolímeros de α-olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção em caráter preferencial distinguem-se por altos teores de acetato de vinila de  $\geq 40\%$  em peso, relativamente ao peso total do copolímero de α-olefina-acetato de vinila, preferencialmente por teores de

acetato de vinila de  $\geq 50\%$  em peso, respectivamente quanto ao peso total dos copolímeros de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila. Em geral, o teor de acetato de vinila dos copolímeros de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção é de 5  $\geq 40\%$  a  $98\%$  em peso, preferencialmente  $\geq 50\%$  a  $98\%$  em peso e o teor de  $\alpha$ -olefina é de  $2\%$  a  $\leq 60\%$  em peso, preferencialmente  $2\%$  a  $\leq 50\%$  em peso, sendo a quantidade total de acetato de vinila e  $\alpha$ -olefina de  $100\%$  em peso.

O copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila 10 utilizado segundo a invenção pode apresentar, além das unidades monoméricas baseadas na  $\alpha$ -olefina e no acetato de vinila, uma ou mais unidades comonoméricas adicionais (por exemplo, terpolímeros), por exemplo, com base em ésteres de vinila e/ou (met)acrilatos. As demais unidades comonoméricas ocorrem se 15 houver sobretudo outras unidades comonoméricas no copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila - em um teor de até  $10\%$  em peso, relativamente ao peso total do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila, sendo que o teor das unidades monoméricas baseadas na  $\alpha$ -olefina se reduz de maneira correspondente. Dessa forma, 20 por exemplo, é possível utilizar copolímeros de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila compostos de  $\geq 40\%$  a  $98\%$  em peso acetato de vinila,  $2\%$  a  $\leq 60\%$  em peso de  $\alpha$ -olefina e 0 a  $10\%$  em peso de pelo menos outro comonômero, onde a quantidade total de acetato de vinila,  $\alpha$ -olefina e do outro comonômero perfaz  $100\%$  em peso.

Como  $\alpha$ -olefinas podem ser empregadas nos copolímeros 25 de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção todas as  $\alpha$ -olefinas conhecidas. Tem preferência a  $\alpha$ -olefina selecionada dentre eteno, propeno, buteno, especialmente n-buteno e i-buteno, penteno, hexeno, especialmente 1-hexeno, 30 hepteno, especialmente 1-hepteno, e octeno, especialmente 1-octeno. Também podem ser utilizados como  $\alpha$ -olefina os homólogos maiores das  $\alpha$ -olefinas citadas nos copolímeros de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção. As  $\alpha$ -olefinas

podem ainda apresentar substituintes, especialmente radicais alquila de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>. De preferência, as α-olefinas não apresentam substituintes. Além disso, é possível, nos copolímeros de α-olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção, 5 empregar misturas de duas ou mais α-olefinas diferentes. Entretanto, é preferível não utilizar qualquer mistura de α-olefinas diferentes. As α-olefinas preferidas são eteno e propeno, onde o eteno é utilizado com especial preferência como α-olefina nos copolímeros de α-olefina-acetato de vinila 10 utilizados segundo a invenção. Desta forma, o copolímero de α-olefina-acetato de vinila utilizado preferencialmente nas composições reticuláveis segundo a invenção é um copolímero de etileno-acetato de vinila.

Os copolímeros de etileno-acetato de vinila 15 especialmente preferidos apresentam um teor de acetato de vinila de ≥ 40% a 98% em peso, preferencialmente ≥ 50% a 98% em peso e um teor de etileno de 2% a ≤ 60% em peso, preferencialmente 2% a ≤ 50% em peso, perfazendo a quantidade total de acetato de vinila e etileno 100% em peso.

O copolímero de α-olefina-acetato de vinila 20 utilizado segundo a invenção, preferencialmente copolímero de etileno-acetato de vinila, é produzido preferencialmente segundo um processo de polimerização em solução a uma pressão de 100 a 700 bar, preferencialmente a uma pressão de 100 a 400 bar. O processo de polimerização em solução é realizado preferencialmente a temperaturas de 50 a 150°C, sendo 25 utilizados em geral iniciadores radicais.

Tipicamente, os copolímeros de etileno-acetato de vinila utilizados segundo a invenção em caráter preferencial 30 com altos teores de acetato de vinila são chamados de copolímeros EVA, onde "A" significa o eixo central saturado das cadeias principais de metileno do EVA.

Processos de produção adequados para os copolímeros

de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção são, por exemplo, nas patentes EP-A 0 341 499, EPA 0 510 478 e DE-A 38 25 450.

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

Os copolímeros de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila utilizados segundo a invenção, preferencialmente os copolímeros de etileno-acetato de vinila, apresentam em geral valores de MFI (g/10 min), medidos segundo ISO 1133 a 190°C e uma carga de 21,1 N, de 1 a 40, preferencialmente de 1 a 10, com especial preferência de 2 a 6.

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

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

Dentre os copolimerizados de  $\alpha$ -olefina utilizados com preferência especial estão os copolímeros de etileno-acetato de vinila Levamelt® 400, Levamelt® 450, Levamelt® 452, 30 Levamelt® 456, Levamelt® 500, Levamelt® 600, Levamelt® 700,

Levamelt® 800 e Levamelt® 900 com 60±1,5% em peso de acetato de vinila, 70±1,5% em peso de acetato de vinila, 80±2% em peso de acetato de vinila ou 90±2% em peso de acetato de

vinila, ou os correspondentes tipos de Levapren®.

Nas composições reticuláveis segundo a invenção, pode-se utilizar como componente B um copolímero de α-olefina-acetato de vinila, embora também seja possível, empregar 5 misturas de dois ou mais copolímeros de α-olefina-acetato de vinila.

As presentes modalidades relativas ao componente B se aplicam tanto a composições reticuláveis de acordo com a modalidade 1 quanto a composições reticuláveis de acordo com 10 a modalidade 2.

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

As composições reticuláveis segundo a invenção podem conter como componente C, de acordo com a modalidade 1, de 0 15 a 40% em peso, preferencialmente de 0,5 a 30% em peso, com especial preferência de 5 a 20% em peso, relativamente à soma dos componentes A, B e C, materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos. As composições reticuláveis de acordo com a modalidade 2 podem conter como 20 componente C de 0 a 30% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, relativamente à soma dos componentes A, B e C, materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos.

Os materiais de enchimento, plastificantes, agentes 25 aditivos e/ou aditivos adequados são essencialmente conhecidos pelos versados na técnica. São exemplos de materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e aditivos adequados os que seguem abaixo:

#### Materiais de enchimento

30 São materiais de enchimento adequados, por exemplo, negro de fumo, giz (carbonato de cálcio), caulim, sílica, talco (silicato de magnésio), hidrato de óxido de alumínio, silicato de alumínio, carbonato de cálcio, carbonato de magnésio,

silicato de cálcio, silicato de magnésio, sulfato de bário, carbonato de zinco, caulim calcinado (por exemplo, Polestar® 200 P) , óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de titânio, óxido de alumínio, óxido de zinco, caulins sinalizados, 5 silicato sinalizado, giz revestido, caulins tratados, ácidos silícicos pirogênicos, ácidos silícicos pirogênicos hidrofobizados (por exemplo, Aerosil® 972), ácidos silícicos de precipitação sintéticos amorfos (sílica), negro de fumo industrial, grafite, materiais de enchimento nanométricos como 10 nanofibrilas de carbono, nanopartículas sob a forma de plaquetas ou hidratos de dióxido de silício nanométricos e minerais.

#### *Plastificantes*

Dentre os plastificantes adequados estão, por 15 exemplo, plastificantes de éster, por exemplo, ésteres de ácido ftálico como dioctilftalato, diisoocetylftalato, dinonilftalato, diisodecylftalato, ésteres alifáticos como ésteres de dioctil-ácido adipínico, ésteres de dioctil-ácido sebácico; ésteres de ácido fosfórico, como éster de tricresila- 20 ácido fosfórico, éster de ácido difenilcresílico, trioctilfosforato; poliésteres como poliéster de ácido ftálico, poliéster de ácido adipínico, poliesteréter (por exemplo, ADK Cizer RZ-700, ADK Cizer RZ-750) e trimelitato (por exemplo, BISOFLEX® T810T) .

#### *Agentes aditivos e aditivos*

Dentre os agentes aditivos e aditivos adequados 30 estão, por exemplo, substâncias auxiliares da usinagem, sabões metálicos, ácidos graxos e derivados de ácidos graxos, faktis (material semelhante à borracha que, por exemplo, é obtido pela ação de enxofre ou cloreto de enxofre sobre óleos secantes; serve para o estiramento da borracha), antioxidantes, agentes de proteção contra UV ou antiozonizantes como ceras antiozonizantes, antioxidantes, por

exemplo, policarbodiimida (por exemplo, Rhenogran®PCD- 50), fenóis substituídos, bifenóis substituídos, dihidroquinolina, difenilamina, fenil-naftilamina, parafenilenodiamina, benzimidazole, ceras parafínicas, ceras 5 microcristalinas, pigmentos, corantes como dióxido de titânio, litopone, óxido de zinco, óxido de ferro, azul ultramarino, óxido de cromo, sulfeto de antimônio; estabilizadores como estabilizadores de calor, estabilizadores conta a exposição às intempéries; antioxidantes, por exemplo, p-dicumildifenilamina 10 (por exemplo, Naugard® 445), difenilamina estirolizada (por exemplo, Vulcanox® DDA), sal de zinco de metilmercaptobenzimidazol (por exemplo, Vulcanox® ZMB2), 1,2- dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada (por exemplo, Vulcanox® HS) , tiodietileno-bis(3,5-di-terc- 15 butil-4- hidroxi)hidrocinamato, tiodietileno-bis[3-(3,5-di-terc-butil- 4-hidroxifenil)propionato] (por exemplo, Irganox® 1035), lubrificantes, desenformantes, agentes anti-chamas (anti- chamas) , adesivos, marcadores, minerais, bem como aceleradores e retardantes de cristalização.

20 Componente D (iniciador de reticulação de radical livre)

As composições reticuláveis segundo a invenção contêm além disso - tanto de acordo com a modalidade 1 quanto com a modalidade 2 - de 0,2 a 10 partes por peso por 100 partes 25 por peso do copolímero de α-olefina-acetato de vinila (componente B) (phr) , preferencialmente 1 a 6 phr, com especial preferência 1,5 a 6 phr de pelo menos um iniciador de reticulação de radical livre como componente D.

Para uma reticulação de radical, que promova as 30 características elásticas de borracha desejadas dos elastômeros termoplásticos obtidos a partir das composições segundo a invenção, devem ser obtidas altas dosagens de iniciador de reticulação de radical com especial preferência,

um alto grau de reticulação. Enquanto que se pode obter uma intumescimento por óleo de materiais de moldagem termoplásticos em graus de reticulação baixo e, assim, poucas quantidades de iniciador de reticulação de radical ou sem o uso de um co-reticulador, os elastômeros termoplásticos segundo a invenção só são obtidos com características elastoméricas especialmente boas, se houver maiores quantidades de pelo menos um reticulador de radicais e/ou pelo menos reticulador de radicais juntamente com um co-reticulador.

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

Uma característica importante dos iniciadores de reticulação de radicais, especialmente os peróxidos reticuladores, é a formação de radicais livres, descritos em termos gerais pela meia-vida [ $t_{1/2}$ ]. A meia-vida é o tempo em que ainda há 50% da concentração original de um iniciador de reticulação de radical livre a determinada temperatura.

As meias-vidas são determinadas pelas curvas de vulcanização. Quanto maior a temperatura, menor a meia-vida. Preferencialmente são utilizados os peróxidos que possuem uma meia-vida suficientemente longa acima da temperatura de fusão 5 ou amolecimento do componente A, a fim de ainda poder ser incorporada ao material polimérico fundido ainda de forma homogênea. São utilizados preferencialmente os peróxidos cuja meia-vida se encontra abaixo do tempo de retenção no correspondente agregado de mistura, a fim de que os radicais 10 formados possam ser totalmente utilizados para a reticulação.

Devido à alta temperatura de fusão ou amolecimento da poliamida utilizada como componente A segundo a invenção, a reticulação da fase elastomérica para a produção dos elastômeros termoplásticos obtidos a partir das composições 15 segundo a invenção ocorre em um material fundido correspondentemente quente. Isto requer - em uma modalidade preferida - o uso de iniciadores de reticulação de radicais, preferencialmente peróxidos, dotados de meia-vida suficientemente longa. Iniciadores de reticulação de radicais, 20 preferencialmente peróxidos, com meias-vidas curtas a temperaturas baixas, se decompõem já ao primeiro contato com o material polimérico fundido, não se misturam de forma homogênea nem reticulam a fase elastomérica de maneira suficiente ou heterogênea. Portanto, com especial preferência 25 são utilizados os iniciadores de reticulação de radicais segundo a invenção, preferencialmente peróxidos, que apresentam meias-vidas suficientemente longas a  $\geq 175^{\circ}\text{C}$ , de preferência  $\geq 180^{\circ}\text{C}$ , com especial preferência  $\geq 185^{\circ}\text{C}$ , com preferência mais especial  $\geq 190^{\circ}\text{C}$  e, com preferência ainda 30 mais especial,  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ . Com especial preferência se utiliza nas composições reticuláveis segundo a invenção 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano, encontrado no mercado, por exemplo, sob a marca Trigonox® 311.

*Componente E (co-reticulador)*

O co-reticulador é empregado nas composições segundo a invenção de acordo com a modalidade 1 da presente invenção em uma quantidade de 0,2 a 10 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (phi), preferencialmente 1 a 6 phi. Nas composições reticuláveis segundo a invenção de acordo com a modalidade 2, o co-reticulador é usado em uma quantidade de 0 a 10 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (phi), preferencialmente 1 a 6 phr.

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

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

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

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

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

É possível, nas composições reticuláveis segundo a invenção (tanto de acordo com a modalidade 1 quanto segundo a modalidade 2), utilizar um co-reticulador ou dois ou mais co-reticuladores juntos.

#### *Componente F (compatibilizador)*

Além dos componentes A a E ora citados, alguns dos quais opcionais, as composições reticuláveis segundo a invenção tanto de acordo com a modalidade 1 quanto de acordo com a modalidade 2 podem ainda conter pelo menos um compatibilizador como componente F. O compatibilizador melhora em geral a conexão do copolímero de α-olefina-acetato de vinila (componente B) com a poliamida (componente A). Compatibilizadores adequados são conhecidos dos versados na técnica. A título de exemplo, são adequados como compatibilizadores poliolefinas funcionalizadas ou copolímeros de poliolefina. Grupos funcionais adequados de poliolefinas funcionalizadas ou copolímeros de poliolefina são os grupos

carboxila, carbonila, átomos de halogênio, grupos amino, hidróxi ou oxazolina. Têm preferência as poliolefinas ou os copolímeros de poliolefina com grupos carboxila funcionalizados. Os processos de produção para poliolefinas 5 adequadas funcionalizadas com grupos carboxila são, por exemplo, divulgados na patente DE 41 23 963 e na literatura nela citada.

De preferência, o compatibilizador nas composições de acordo com as modalidades 1 e 2 da presente invenção é um 10 copolímero à base de um copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila como eixo principal de polímero, que é funcionalizado com grupos carboxila, grupos carboxila, átomos de halogênio, grupos amino, grupos hidróxi ou grupos oxazolina, preferencialmente com grupos carboxila. Com especial 15 preferência, utiliza-se nas composições segundo a invenção um compatibilizador obtido por meio de enxerto de ácidos mono ou dicarboxílicos *a,p*-etilenicamente insaturados ou seus derivados em uma estrutura principal de copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila. Processos adequados para a produção 20 do compatibilizador especialmente preferido são conhecidos pelos versados na técnica e, por exemplo, citados na patente EP 1 801 162 A1. Portanto, as composições de acordo com a invenção apresentam especialmente uma propriedade de intumescimento por óleo especialmente boa, quando os 25 copolímeros de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila, especialmente copolímeros de etileno-acetato de vinila, com especial preferência EVM, são enxertados com altos teores de acetato de vinila de 60% em peso em geral.

Nas composições reticuláveis segundo a invenção de 30 acordo com a invenção segundo as modalidades 1 e 2, o ora mencionado compatibilizador, se existente, é utilizado em uma quantidade de 0 a 50% em peso, relativamente à quantidade total dos componentes A, B e C, preferencialmente 3 a 40% em peso,

com especial preferência 5 a 30% em peso.

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

As composições reticuláveis segundo a invenção podem ser produzidas pela mistura dos componentes A, B, C, D, E e F – desde que presentes nas composições. A mistura pode assim ocorrer com o uso de sistemas de mistura conhecidos na tecnologia das borrachas, tais como misturadores internos, por exemplo, os dotados de geometria de rotor com fixação interna ou tangencial, bem como em aparelhos de misturas continua como extrusores de mistura, por exemplo, extrusores de mistura com de 2 a 4 eixos helicoidais.

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

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

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

Em uma segunda modalidade do processo de acordo com a invenção, o componente B é produzido e aquecido a uma

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

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

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

Uma distribuição particularmente eficaz do componente elastomérico B no componente termoplástico A é obtida quando o processo é realizado de acordo com uma quinta  
 30 variante, especialmente preferida. Nele, o componente B é misturado com os componentes D e, conforme o caso, E (se houver) a uma temperatura abaixo da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A. A temperatura abaixo da

temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A depende do componente A utilizado. De preferência, a temperatura abaixo da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A varia de 30 a 180 °C, com especial preferência 50 a 150°C. A mistura obtida é em seguida incorporada em uma mistura do componente A com os componentes C e F desde que estes dois ocorram nas composições segundo a invenção -, que foram aquecidos a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A.

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

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

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

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

As composições reticuláveis segundo a invenção são indicadas otimamente para a preparação de elastômeros termoplásticos com propriedades balanceadas, especialmente com resistências à temperatura e química muito boas a propriedades elásticas ao mesmo tempo muito boas em uma ampla faixa de dureza.

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

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

No processo de mistura dos componentes A, B, C, D, E e F desde que existentes - para a produção da composição reticulável segundo a invenção atinge-se um ponto de processo em que a entrada no agregado de mistura adota um valor constante. O processo de mistura para a produção da composição reticulável está restrita a esse momento, e a composição

reticulável ocorre. Se necessário, o processo de mistura pode ser encerrado neste ponto e as composições reticuláveis podem ser mantidas por resfriamento, isto é, por uma queda na temperatura, e - se desejado - isoladas. Sendo retomado o 5 processo de mistura, seja imediatamente ou após a interrupção descrita, ocorre a reticulação pelos componentes D e, conforme o caso B, que se reconhece pelo fato de haver um aumento da entrada do agregado de mistura. Trata-se aqui de uma reticulação dinâmica do componente elastomérico B.

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

15 Constituem outro objeto da presente invenção elastômeros termoplásticos obtidos mediante reticulação das composições reticuláveis segundo a invenção. Processos de reticulação adequados para a produção dos elastômeros segundo a invenção bem como composições reticuláveis adequadas são ora 20 citados.

Outro objeto da presente invenção, em uma primeira modalidade, diz respeito a elastômeros termoplásticos contendo

a) 5 a 50% em peso, preferencialmente 10 a 40% em peso, com especial preferência 10 a < 30% em peso de pelo menos 25 uma poliamida como componente A;

b) 20 a 95% em peso, preferencialmente 40 a 89,5% em peso, com especial preferência > 55 a 85% em peso de pelo menos um copolímero de α-olefina-acetato de vinila, o qual é reticulado por pelo menos um iniciador de reticulação de 30 radical livre em combinação com pelo menos um co-reticulador, como componente B';

c) 0 a 30% em peso, preferencialmente 0,5 a 20% em peso, com especial preferência 5 a 15% em peso de materiais de

enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

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

5 Em uma segunda modalidade, a presente invenção refere-se a elastômeros termoplásticos contendo

a) 10 a < 30% em peso, preferencialmente 10 a 25% em peso de pelo menos uma poliamida como componente A;

10 b) > 50 a 90% em peso, preferencialmente 60 a 89,5% em peso de pelo menos um copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila, o qual é reticulado por pelo menos um iniciador de reticulação de radical livre, conforme o caso, em combinação com pelo menos um co-reticulador, como componente B";

c) 0 a 20% em peso, preferencialmente 0,5 a 15% em peso materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

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

Os elastômeros termoplásticos de acordo com a 20 presente invenção se caracterizam pelo fato de o componente elastomérico B ocorrer em forma in finamente distribuída no componente termoplástico A. Os elastômeros termoplásticos de acordo com a presente invenção distinguem-se por uma resistência à temperatura e uma resistência química muito boas 25 em propriedades elásticas simultaneamente muito boas em uma baixa faixa de dureza (dureza Shore A). Eles possuem ainda a altas temperaturas nitidamente superiores a 150°C, necessárias sobretudo na construção de automóveis, excelentes propriedades 30 físicas e dinâmicas, por exemplo, uma ótima deformação permanente por compressão. Somente depois da fusão da fase termoplástica é que todo o sistema pode ser trabalhado termoplasticamente e atende, assim, às exigências necessárias para um elastômero termoplástico.

Portanto, constitui outro objeto da presente invenção o uso das composições segundo a invenção de acordo com a modalidade 1 ou 2 para a produção de elastômeros termoplásticos bem como o uso dos elastômeros termoplásticos de acordo com a invenção segundo a modalidade 1 ou 2 para a produção de moldes, preferencialmente correias, vedações, luvas, mangueiras, membrana, abafadores, perfis, ou revestimentos de cabos, adesivos a quente, películas ou para coextrusão de plástico-borracha, ou para a co-moldagem por sopro.

Além disso, a presente invenção refere-se a moldes, revestimentos de cabos, adesivos a quente ou películas contendo os elastômeros termoplásticos segundo a invenção. Componentes adequados das composições reticuláveis segundo a invenção e dos elastômeros termoplásticos segundo a invenção, bem como processos de produção adequados para a confecção das composições reticuláveis segundo a invenção, além de para a produção dos elastômeros termoplásticos segundo a invenção são ora citados.

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

Os exemplos a seguir esclarecem adicionalmente a invenção.

#### Exemplos

*Norma geral de processo para a produção dos elastômeros termoplásticos*

Um misturador interno com volume de mistura 1,5 l da empresa Werner und Pfleiderer é pré-aquecido a uma temperatura de câmara de 180°C. A borracha (copolímero de etileno-acetato de vinila) e todos os agentes aditivos inclusive o co-reticulador - caso este seja utilizado - mas fora do sistema de reticulação, peróxido, é produzido e misturado por 1 min no misturador interno com um torque de 100 upm. O termoplástico utilizado de acordo com os exemplos a seguir com um ponto de fusão de 210°C - 220°C é ingressado agora no misturador interno. A um torque de 130-150 upm a temperatura no misturador interno aumenta em 2 min a uma temperatura de 230°C a 250°C. Essa temperatura fica acima da temperatura do ponto de fusão do termoplástico. O termoplástico é totalmente fundido. Mediante uma nova mistura de 3 min a essa temperatura, os componentes borracha e termoplástico são misturados completamente no fundido. Nesta etapa da mistura o tamanho de partícula desejado de < 5 pm, atinge uma distribuição homogênea de ambos os componentes e uma morfologia de fase co-contínua. Passados os 3 min, ocorre a adição do sistema de reticulação. Nos peróxidos apropriados com alta temperatura de reticulação, ou diretamente ou, de modo alternativo, em um pré-composto, enquanto o peróxido é pré-misturado em uma pequena quantidade de borracha em um cilindro antes da adição no misturador interno. Durante o tempo de mistura de 3 min a uma temperatura de 230°C a 250°C e um torque de 150 upm ocorre a reticulação dinâmica da fase de borracha no misturador interno. O conteúdo do misturador interno é retirado e enrolado em uma pele o mais rápido possível ainda quente em um cilindro. Em seguida, dele são cortadas placas de teste pressionados a temperaturas de 250°C acima do ponto de fusão do TPEs de 220°C por 10 min. As placas de teste possuem uma resistência de 2 mm ou 6 mm

dependendo dos ensaios a seguir. Todos os testes seguintes são realizados nessas placas. Alongamento e tensão são testados em placas de 2 mm e o Compression Set em placas de 6 mm.

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

Na Tabela 1, as propriedades físicas de três elastômeros termoplásticos segundo a invenção (Ex. 1, Ex. 3 e Ex. 4) e um elastômero termoplástico sem ser de acordo com a invenção são reunidos a título de exemplo comparativo (Ex. 2(V)):

**Tabela 1**

		Ex. 1	Ex. 2 (V)	Ex. 3	Ex. 4
<b>Composição</b> (partes por peso)					
Borracha EVA	Levapren 600 <sup>1)</sup>			100	100
	Levapren 700 <sup>2)</sup>	100	100		
	Durethan B 31 SK <sup>3)</sup>	40 (27% em peso)	50 (32% em peso)	40	40
Material de enchimento	Aerosil R 972 <sup>4)</sup>			20	20
Peróxido	Trigonox 311 <sup>5)</sup>	1	1	1	1
Co-Agentes	TAIC <sup>6)</sup>			1,5	
Aditivos	Maglite DE <sup>7)</sup>	2	2	2	2
	Rhenogran PCD 50 <sup>8)</sup>	3	3	3	3
<b>Propriedades</b>					
	Tensão (MPa) (ISO 37)	6,3	6,2	9,4	6,5
	Dureza Shore A (DIN 53505, ISO 868)	78,2	88,6	91,8	79
	Compression set (125°C, 24 h, 25%) (ISO 815)	77	87,6	71,8	81
	Compression set (150°C, 24 h, 25%) (ISO 815)	72	88,2	69,4	85

<sup>1)</sup> Levapren® 600: copolímero de etileno-acetato de vinila

com 60 ± 1,5% em peso acetato de vinila da empresa Lanxess Deutschland GmbH

5 <sup>2)</sup> Levapren® 700: copolímero de etileno-acetato de vinila com 70 ± 1,5% em peso acetato de vinila da empresa Lanxess Deutschland GmbH

<sup>3)</sup> Durethan B 31 SK: poliamida 6 da empresa Lanxess Deutschland GmbH

10 <sup>4)</sup> Aerosil R972: ácidos silícicos pirogênicos hidrofobizados da empresa Evonik Degussa

<sup>5)</sup> Trigonox® 311: 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano da empresa Akzo Nobel Chemicals

<sup>6)</sup> TAIC: trialilisocianurato-DTAK 7 da empresa

15 DuPont

<sup>7)</sup> Maglite® DE: óxido de magnésio da empresa CP Hall Co

<sup>8)</sup> Rhenogran PCD 50: policarbodiimida da empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH

20 Comparando-se o Ex. 1 e o Ex. 2(v) tem-se que a deformação permanente por compressão (Compression Set) nos elastômeros termoplásticos segundo a invenção é significativamente menor do que nos elastômeros termoplásticos de acordo com o exemplo comparativo, onde as demais 25 propriedades físicas tensão e dureza não são prejudicadas (significativamente).

Comparando-se os Exemplos 3 e 4 segundo a invenção, tem- se que a deformação permanente por compressão (Compression Set) pode ser significativamente reduzida pela adição de um 30 co-reticulador (TAIC), sendo que as demais propriedades físicas tensão e dureza não são prejudicadas (significativamente).

Os agentes aditivos citados nos presentes exemplos

não são forçosamente necessários elastômeros termoplásticos e servem para a melhor usinabilidade dos elastômeros termoplásticos. Eles não possuem qualquer influencia significativa sobre as propriedades físicas citadas na Tabela 5 1.

Na Tabela 2, as propriedades físicas de dois elastômeros termoplásticos segundo a invenção são reunidas com diferentes compatibilizadores (Ex. 5 e Ex. 6):

**Tabela 2**

		Ex. 5	Ex. 6
<b>Composição</b> (partes por peso)			
EVM borracha	Levapren 600 <sup>1)</sup>	95	95
MAH_g_EVM	MAH_g_Lev 600 <sup>2)</sup>	5	
MAH_g_EVA	Fusabond MC250D <sup>3)</sup>		5
Poliamida 6	Durethan B 31 SK <sup>3)</sup>	40 (27% em peso)	40 (27% em peso)
Peróxido	Trigonox 311 <sup>5)</sup>	1	1
Agentes aditivos	Maglite DE <sup>6)</sup>	2	2
	Rhenogran PCD 50 <sup>7)</sup>	3	3
<b>Propriedades</b>			
	Alongamento (%) (ISO 37)	221	233
	Tensão (MPa) (ISO 37)	5,1	5,2
	Dureza Shore A (DIN 53505, ISO 868)	81	73
	Compression set (125°C, 24 h, 25%) (ISO 815)	81,5	86,1
	Compression set (150°C, 24 h, 25%) (ISO 815)	84,7	86,8

	Expansão por umidade (%) Volume, óleo de motor por 24 h a 125°C (ISO 1817)	21,95	29,68
--	---	-------	-------

1) Levapren® 600: copolímero de etileno-acetato de vinila com 60 ± 1,5% em peso acetato de vinila da empresa Lanxess Deutschland GmbH

2) MAH\_g\_Lev 600, enxertado com anidrido de ácido maléico; a produção ocorre em analogia com o exemplo 1 (etapa de processo 1 na patente EP 1 801 162 A1)

3) Fusabond MC250D: copolímero de etileno-acetato de vinila com 28% em peso acetato de vinila da empresa DuPont

4) Durethan B 31 SK: poliamida 6 da empresa Lanxess Deutschland GmbH

5) Trigonox® 311: 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano da empresa Akzo Nobel Chemicals

6) Maglite® DE: óxido de magnésio da empresa CP Hall Co

15 7) Rhenogran PCD 50: policarbodiimida da empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH

Comparando-se o Ex. 5 com o Ex. 6 tem-se que a expansão por umidade dos elastômeros termoplásticos segundo a invenção em óleo de motor é significativamente menor, quando se utilizada um compatibilizador à base de EVM (copolímero de etileno-acetato de vinila) com alto teor de acetato de vinila, no Ex. 5, de 60% em peso. Os elastômeros termoplásticos segundo o Exemplo 6, onde se utiliza um compatibilizador à base de EVA com teor de acetato de vinila de 28% em peso de acetato de vinila, mostram também uma boa propriedade; a expansão por umidade em óleo de motor, no entanto, é moderada e maior do que no Exemplo 5.

**REIVINDICAÇÕES**

1. COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS, **caracterizadas** por

conterem

a) 10 a < 30% em peso de pelo menos uma poliamida

5 como componente A;

b) > 50 a 90% em peso de pelo menos um copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila, com teor de acetato de vinila de  $\geq$  40% em peso como componente B;

c) 0 a 20% em peso de materiais de enchimento, 10 plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

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

d) 1 a 6 partes por peso por 100 partes por peso 15 do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (phr) de pelo menos um iniciador de reticulação de radical livre como componente D; e

e) 1 a 6 partes por peso por 100 partes por peso 20 do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (phr) de pelo menos um co-reticulador como componente E.

2. COMPOSIÇÕES, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas** por conterem

a) 10 a 25% em peso de pelo menos uma poliamida como componente A;

b) 60 a 89,5% em peso de pelo menos um copolímero 25 de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila, com teor de acetato de vinila de  $\geq$  40% em peso como componente B;

c) 0 a 20% em peso de materiais de enchimento, 30 plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

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

d) 1 a 6 partes por peso por 100 partes por peso

do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (phr) de pelo menos um iniciador de reticulação de radical livre como componente D; e

5 e) 1 a 6 partes por peso por 100 partes por peso do copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila (phr) de pelo menos um co-reticulador como componente E.

10 3. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizadas** pelo fato de que, como poliamida, ser utilizada uma poliamida com base em lactamas de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> ou ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos com 4 a 18 átomos de carbono ou um policondensado, obtida a partir da policondensação de pelo menos uma diamina do grupo formado por diaminas alifáticas com 4 a 18 átomos de carbono e ciclodiaminas alifáticas com 7 a 22 átomos de carbono, com 15 pelo menos um ácido dicarboxílico selecionado do grupo formado por ácidos dicarboxílicos alifáticos com 4 a 44 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos com 8 a 24 átomos de carbono e ácidos dicarboxílicos aromáticos com 8 a 20 átomos de carbono.

20 4. COMPOSIÇÕES, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizadas** pela poliamida ser selecionada do grupo formado por policaprolactama, polilaurolactama, polihexametilenoadipamida, polihexametilenazelamida, polihexametilenossebacamida, polihexametilenoisoftalamida, 25 poli ácido aminoundecanoíco, politetrametilenoadipamida, copolímeros de caprolactama, hexametilenodiamina e ácido adipínico e aramidas.

30 5. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizadas** pelo copolímero de  $\alpha$ -olefina- acetato de vinila terem um teor de acetato de  $\geq 50\%$  em peso.

6. COMPOSIÇÕES, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizadas** pelo copolímero de  $\alpha$ -olefina- acetato de vinila

ser um copolímero de etileno-acetato de vinila.

7. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizadas** por como iniciadores de reticulação de radicais serem utilizados peróxidos.

5 8. COMPOSIÇÕES, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizadas** por como iniciadores de reticulação de radicais serem utilizados peróxidos com temperaturas de reticulação de  $\geq 175^{\circ}\text{C}$ .

10 9. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizadas** pelo co-reticulador ser selecionado do grupo formado por trialilisocianurato, N,N'-m-fenilenodimaleimida, trialilcianurato, polibutadieno líquido, trimetanolpropano-N,N'-m-fenilenomaleimida, N-metil-N,N'-m-fenilenodimaleimida, divinilbenzeno, monômeros de metacrilato 15 polifuncionais e monômeros vinílicos polifuncionais.

10. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizadas** por ainda conterem como componente F pelo menos um compatibilizador.

20 11. COMPOSIÇÕES, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizadas** pelo compatibilizador F ser um copolímero à base de um copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila como estrutura principal de polímero, a qual é funcionalizada com grupos carboxila, carbonila, átomos de halogênio, grupos amino, grupos hidróxi ou grupos oxazolina.

25 12. COMPOSIÇÕES, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, **caracterizadas** pelo compatibilizador ser obtido por meio de enxerto de ácidos mono ou dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturados, ou seus derivados, em um copolímero de  $\alpha$ -olefina-acetato de vinila na estrutura 30 principal.

13. COMPOSIÇÕES, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizadas** por como compatibilizador F ser utilizado pelo menos um compatibilizador composto de uma combinação de pelo

menos uma resina fenólica com pelo menos um ácido de Lewis contendo Cl.

14. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÕES, conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, 5 **caracterizado** pela mistura dos componentes A, B, C, D, E e F, desde que presentes nas composições.

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por, primeiro, o componente B com os componentes D e, opcionalmente, E, serem misturados a temperaturas abaixo da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A e a mistura obtida ser posteriormente misturada a uma mistura do componente A aquecida a uma temperatura acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A, mistura esta que contém, opcionalmente, o componente C e, opcionalmente, o 15 componente F.

16. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, **caracterizado** por compreender a reticulação de composições conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, ou produzidas conforme definido em 20 qualquer uma das reivindicações 14 ou 15, a temperaturas acima da temperatura máxima de fusão ou amolecimento do componente A.

17. ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, **caracterizados** por serem obtidos por reticulação de composições conforme 25 definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 13.

18. ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, **caracterizados** por conterem

a) 10 a < 30% em peso de pelo menos uma poliamida como componente A;

30 b) > 50 a 90% em peso de pelo menos um copolímero de α-olefina-acetato de vinila, que é reticulado por pelo menos um iniciador de reticulação de radical livre, opcionalmente, em combinação com pelo menos um co-reticulador, como componente

B";

c) 0 a 20% em peso de materiais de enchimento, plastificantes, agentes aditivos e/ou aditivos como componente C;

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

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

10 20. USO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS, conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 17 ou 18, **caracterizado** por se destinar à produção correias, vedações, luvas, mangueiras, membranas, abafadores, perfis, ou revestimentos de cabos, adesivos a quente, películas ou para 15 a coextrusão plástico-borracha ou para co-moldagem por sopro.

21. MOLDES, REVESTIMENTOS DE CABO, ADESIVOS A QUENTE OU PELÍCULAS, **caracterizados** por conterem elastômeros termoplásticos conforme definidos nas reivindicações 17 ou 18.