



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

(21) **PI0905154-6 A2**

(22) Data de Depósito: 17/12/2009
(43) Data da Publicação: 22/03/2011
(RPI 2098)



(51) Int.Cl.:
C08F 236/02
C08L 15/00
C08K 5/17

(54) Título: **COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA
VULCANIZÁVEL, PROCESSO E VULCANIZADO
POLIMÉRICO**

(30) Prioridade Unionista: 19/12/2008 EP 08022135.1

(73) Titular(es): Lanxess Deutschland Gmbh

(72) Inventor(es): Christopher Ong, Matthias Soddemann, Sven
Brandau

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA VULCANIZÁVEL, PROCESSO E VULCANIZADO POLIMÉRICO. É disponibilizada uma nova composição polimérica vulcanizável, a qual é caracterizada por uma combinação específica de um agente de ligação poliamínico, um acelerador particular de ligação e um sal de metal alcalino. Além disso, são disponibilizados vulcanizados poliméricos à base de tal composição polimérica, bem como um método para a preparação de tais vulcanizados poliméricos, particularmente na forma de peças moldadas ou formadas.

COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA VULCANIZÁVEL, PROCESSO E VULCANIZADO POLIMÉRICO

A presente invenção refere-se a uma composição polimérica vulcanizável, a um vulcanizado polimérico obtido a partir de tal composição polimérica e a um
5 processo para a produção deste.

Os efeitos negativos das condições de oxidação em vulcanizados obtidos de polímeros possuindo insaturação de ligação dupla carbono-carbono, tem sido há muito um problema, particularmente em aplicações nas quais os vulcanizados são expostos a elevadas temperaturas por extensos períodos de tempo. Uma
10 variedade de tentativas tem sido desenvolvidas no estado da técnica em um esforço para resolver este problema.

É sabido que ligações duplas de carbono-carbono de tais polímeros ativam o vulcanizado para ataques oxidantes. Uma solução para o problema de ataque oxidante é o uso de polímeros com poucas ou sem ligações duplas de carbono-carbono. Exemplos de tais polímeros incluem borracha butílica (copolímeros de
15 isobutileno e isopreno), as quais tipicamente contêm somente, aproximadamente, de 0,5 a 3,0 % de mol de insaturação de ligações duplas de carbono-carbono, e copolímeros de etileno-propileno que não contêm tal insaturação.

Certas aplicações, tais como as várias mangueiras e vedações no
20 compartimento do motor de automóveis, requerem polímeros com uma combinação de resistência a óleo e resistência ao ataque oxidante em ar a elevadas temperaturas por extensos períodos de tempo. Vulcanizados de copolímeros de dienos conjugados e nitrilas α,β -insaturadas, tais como copolímeros de butadieno-acrilonitrila, comumente conhecidos como "borrachas nitrílicas" ou "NBR", são bem conhecidos pela sua resistência a óleo. Entretanto,
25 eles contêm insaturação de ligações duplas de carbono-carbono e, portanto, são suscetíveis ao ataque oxidante a não ser que sejam sujeitados a processos de composição especiais para a produção de vulcanizados resistentes à oxidação.

No intuito de reduzir a quantidade de insaturação de ligações duplas de
30 carbono-carbono em NBR e ainda reter a resistência do copolímero a óleo, a qual é provida pelos grupos funcionais nitrila no copolímero, foram desenvolvidos métodos para hidrogenar seletivamente a insaturação de ligações duplas de carbono-carbono de NBR sem hidrogenar os grupos nitrila para produzir NBR hidrogenado ou HNBR. Os conteúdos de, por exemplo, GB-A-1,558,491, estão
35 incorporados nesta por referência. Uma revisão adicional por Tan et. al. Rubber Chem. Tech. (2005), 78(3), 489-515 fornece uma visão compreensível deste

campo técnico.

Enquanto o desenvolvimento de HNBR representar um significativo avanço do estado da técnica, haverá lugar para aperfeiçoamentos.

Em US-A-6,214,922, é revelado que a utilização de uma combinação de
5 antioxidantes em conjunto com bases, aperfeiçoa significativamente as características de envelhecimento em ar quente de vulcanizados de nitrila hidrogenada. Uma combinação preferida inclui a utilização de carbonato de sódio que proporciona bons resultados.

Em US 2002/072557 A1, é adicionalmente revelado o uso de agentes anti-
10 envelhecimento para polímeros orgânicos à base de sais de compostos fenólicos estericamente retardados com pelo menos dois grupos fenólicos OH.

Em WO-A-2007/072900, foi mostrado que valores de compressão residual de uma borracha nitrílica podem ser melhorados utilizando-se agentes anti-
15 envelhecimento de aminas aromáticas secundárias e um agente de ligação poliamínico em conjunto com uma borracha nitrílica contendo unidades de monômeros de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturados.

Em JP 2008-056793 A, é revelada uma composição de borracha nitrílica ligável possuindo uma tensão de tração e estabilidade de *scorch* aperfeiçoadas, contendo um agente de ligação e uma borracha nitrílica altamente saturada
20 possuindo unidades de repetição monomérica de nitrila α,β etilenicamente insaturadas e unidades de monômeros de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado possuindo um grupo carboxila em cada um dos dois átomos de carbono formando a ligação α,β etilenicamente insaturada, e na qual o tempo $t_c(90)$, correspondente a 90% de vulcanização, é de pelo menos cinco
25 minutos. O monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado é preferencialmente uma unidade de monômero de éster mono n-butil de ácido maléico ou uma unidade esteárica mono-n-butil de ácido fumárico. Como agente de ligação contido nas composições de borrachas nitrílicas ligáveis, são preferenciais os compostos poliamínicos. As composições podem,
30 adicionalmente, conter um promovedor de ligação. DOTG (di-o-tolil-guanidina) é o único promovedor de ligação mencionado.

EP 1 234 851 A1 revela uma composição de borracha ligável compreendendo um grupo nitrila contendo borracha copolimérica altamente saturada contendo unidades de repetição de um monômero esteárico monoalquil
35 de ácido dicarboxílico, uma agente de ligação poliamínico e um acelerador de ligação básico sendo um acelerador de ligação de guanidina tal como uma

tetrametil-guanidina, tetraetil-guanidina, difenilguanidina, d-o-tolil-guanidina, o-tolil-bi-guanidina e um sal de di-o-tolil-guanidina de ácido di-catecol-bórico; ou aceleradores de ligação de amino-aldeídos tais como uma n-butil-aldeído-anilina, amônia de acetaldeído e hexametileno-tetramina. Destes, são preferenciais os

5 aceleradores de ligação de guanidina. De acordo com todos os exemplos em EP 1 234 851 A1, DOTG é usado como acelerador de ligação.

As duas últimas referências mostram que, mesmo que os vulcanizados mencionados no estado da técnica sejam bastante úteis para a obtenção de valores otimizados de compressão residual de longo prazo, é necessária, no

10 entanto, para atingir uma reação de ligação otimizada, uma base orgânica forte, como por exemplo, 3-di-o-tilol-guanidina (DOTG).

DOTG, entretanto, é tóxica, o que representa um problema substancial e uma desvantagem para o uso de um sistema de cura contendo este acelerador de ligação. Em particular, o uso de DOTG é restrito a uma série de poucas e

15 específicas aplicações.

Em um ainda não publicado pedido de patente, foi descrita uma nova e vantajosa composição de polímero vulcanizável, a qual não requer mais o uso de componentes tóxicos e, em particular, de aceleradores de ligação tóxicos. Ao invés destes, são utilizados com sucesso outros aceleradores de ligação. Os

20 vulcanizados poliméricos preparados à base de tais composições poliméricas mostram propriedades físicas muito boas, tais como envelhecimento em ar quente e uma compressão residual favorável e, simultaneamente, possui uma toxicidade menor.

Em um adicional e não publicado pedido de patente, foi constatado por nós

25 mesmos que o uso de certos sais metálicos alcalinos em composições poliméricas vulcanizáveis, resultam em características favoráveis de envelhecimento em ar quente dos respectivos vulcanizados poliméricos, simultaneamente com uma melhoria da resistência à turgescência em meio polar.

Embora estes desenvolvimentos já representem um avanço significativo do

30 estado da arte, ainda há espaço para aprimoramentos. Como é de suma importância possuir um conjunto bem balanceado de propriedades mecânicas, físicas e químicas de qualquer vulcanizado polimérico, foi objeto da presente invenção o aprimoramento adicional das propriedades de longo prazo de vulcanizados poliméricos à base de polímeros insaturados, tais como

35 propriedades de envelhecimento em ar quente e compressão residual, sem perder o excelente perfil de vulcanização e taxas de cura já disponíveis no estado

da técnica.

Estas questões foram agora resolvidas disponibilizando-se uma nova composição polimérica vulcanizável na qual, além do componente polimérico, é utilizada uma combinação de um agente de ligação poliamínico, um acelerador de
5 ligação específico contendo pelo menos uma base amínica bi ou policíclica e um sal de metal alcalino.

Conseqüentemente, a presente invenção proporciona uma composição polimérica vulcanizável compreendendo:

(i) um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal com
10 unidades de repetição derivadas de

a. pelo menos de 25% em peso a 100% em peso, preferencialmente de 25 a 80% em peso, mais preferencialmente de 30 a 80% em peso e, especialmente preferencial, de 45 a 75% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um
15 carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno,

b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, mais preferencialmente de 15 a 55% em peso, especialmente preferencial de 20 a 50% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um
20 segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado, e

c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, mais preferencialmente de 1 a 15% em peso, especialmente preferencial de 1,5 a 10% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um
25 monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,

em que a soma de todas as unidades de repetição monoméricas
30 mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso;

- (ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,
- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica e
- (iv) pelo menos um sal de metal alcalino.

Em uma modalidade adicional, a presente invenção proporciona uma
35 composição polimérica vulcanizável compreendendo:

(i) um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal derivada

de

a. pelo menos 25% em peso a 99,9% em peso, preferencialmente de 25 a 89,5% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e

b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado,

c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,

em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso;

(ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,

(iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica e

(iv) pelo menos um sal de metal alcalino.

Em uma modalidade preferencial, a presente invenção proporciona uma composição polimérica vulcanizável compreendendo:

(i) um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal com unidades de repetição derivadas de

a. pelo menos 25% em peso a 100% em peso, preferencialmente de 25 a 85% em peso, mais preferencial de 30 a 80% em peso, especialmente preferencial de 45 a 75% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e

b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, mais preferencialmente de 15 a 55% em peso, especialmente preferencial de 20 a 50% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado,

c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a

20% em peso, mais preferencialmente de 1 a 15% em peso, especialmente preferencial de 1,5 a 10% em peso, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,

em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso,

(ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,

(iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados e

(iv) pelo menos um sal de metal alcalino, preferencialmente um sal de lítio ou sódio, mais preferencialmente carbonato de lítio ou sódio.

Em uma modalidade preferencial adicional, a presente invenção proporciona uma composição polimérica compreendendo:

(i) um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal derivada de

a. pelo menos 25% em peso a 99,9% em peso, preferencialmente de 25 a 89,5% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e

b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado,

c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,

em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso,

- (ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,
- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO),
 5 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados e

(iv) pelo menos um sal de metal alcalino, preferencialmente um sal de lítio ou sódio, mais preferencialmente carbonato de lítio ou sódio.

10 Opcionalmente, as composições poliméricas de acordo com a invenção adicionalmente compreendem pelo menos um antioxidante como componente (v) e pelo menos um material de enchimento como componente (vi).

Uma particularmente preferencial composição polimérica de acordo com a presente invenção compreende:

- (i) um polímero nitrílico opcionalmente hidrogenado derivado de
 15 a. pelo menos um dieno conjugado,
 b. pelo menos uma nitrila α,β -insaturada e
 c. pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,
 20

(ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,

- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é particularmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados e
 25

(iv) carbonato de lítio,

(v) opcionalmente, pelo menos um antioxidante e

30 (vi) opcionalmente, pelo menos um material de enchimento.

Uma adicional composição polimérica preferencial, de acordo com a presente invenção, compreende:

- (i) um polímero nitrílico opcionalmente hidrogenado derivado de
 35 a. pelo menos um dieno conjugado,
 b. pelo menos uma nitrila α,β -insaturada e
 c. pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico

monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,

- 5 (ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,
- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é particularmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-
- 10 metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados e
- (iv) carbonato de sódio,
- (v) opcionalmente, pelo menos um antioxidante e
- (vi) opcionalmente, pelo menos um material de enchimento.

Uma adicional composição polimérica preferencial, de acordo com a

15 presente invenção, compreende:

- (i) um polímero nitrílico opcionalmente hidrogenado derivado de
 - a. pelo menos um dieno conjugado,
 - b. pelo menos uma nitrila α,β - insaturada e
 - c. pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico
- 20 monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,
- (ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,
- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é particularmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-
- 25 diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-
- metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados e
- (iv) carbonato de sódio,
- (v) opcionalmente, pelo menos um antioxidante e
- (vi) opcionalmente, pelo menos um material de enchimento.

30 A nova composição polimérica vulcanizável dispõe de um perfil de propriedades muito balanceado e inúmeras vantagens, em particular, por possuir uma toxicidade substancialmente reduzida devido ao uso de uma base amínica bi ou policíclica como acelerador de ligação e por possuir, simultaneamente, propriedades melhoradas de envelhecimento de longo prazo em ar quente,

35 compressão residual e dureza.

É ainda outro objeto da presente invenção, a disponibilização de um

método para vulcanizar tais composições poliméricas vulcanizáveis para obter vulcanizados poliméricos novos.

Escolher esta combinação específica de pelo menos um agente de ligação poliamínico, de pelo menos uma base amínica bi ou policíclica e de pelo menos um sal de metal alcalino, em combinação com o polímero (i), permite proporcionar um novo método para assegurar um excelente processo de cura de tais composições poliméricas e, ao mesmo tempo, obter vulcanizados poliméricos de vantajosas características. Por um lado, os vulcanizados poliméricos dispõem de uma toxicidade reduzida devido ao uso de aceleradores de ligação menos tóxicos, também, e, por outro lado, eles demonstram melhoradas propriedades físicas e mecânicas à temperatura ambiente, como aprimorados módulos 10, 25, 50 e 100, bem como melhoradas características de envelhecimento de longo prazo em ar quente, como uma menor perda no alongamento na ruptura e propriedades de tensão de tração no envelhecimento, bem como um crescimento menor da compressão residual no envelhecimento.

Desta forma, foi constatado que as vantagens acima mencionadas são particularmente obtidas pela incorporação em um polímero de uma combinação particular uma de base amínica bi ou policíclica, preferencialmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TPD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTPD) e seus derivados, um agente de ligação poliamínico e também carbonato de lítio ou carbonato de sódio ou carbonato de potássio. Os presentes vulcanizados podem também ser caracterizados por melhorias (isto é, em comparação a vulcanizados produzidos de acordo com o estado da técnica, isto é, sem o sal de metal alcalino ou sem a base amínica bi ou policíclica específica) em uma ou mais das seguintes propriedades: envelhecimento em ar quente, envelhecimento em fluido quente, compressão residual após envelhecimento, módulo elástico dinâmico (E') após envelhecimento, módulo viscoso dinâmico (E'') após envelhecimento, módulo estático após envelhecimento, propriedades à baixa temperatura após envelhecimento, dureza após envelhecimento e toxicologia.

Composições poliméricas vulcanizáveis:

Primeiro componente (i):

O primeiro componente (i) da presente composição polimérica é um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal com unidades de repetição

monoméricas derivadas de:

- a. pelo menos 25% em peso a 100% em peso, preferencialmente de 25 a 85% em peso, mais preferencialmente de 30 a 80% em peso, especialmente preferencial de 45 a 75% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e
- 5
- b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, mais preferencialmente de 15 a 55% em peso, especialmente preferencial de 20 a 50% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado,
- 10
- c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, mais preferencialmente de 1 a 15% em peso, especialmente preferencial de 1,5 a 10% em peso, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero, preferencialmente pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,
- 15
- 20
- em que a soma de todas as unidades de repetição monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso;
- Em uma modalidade adicional, o primeiro componente (i) da presente composição polimérica é um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal derivada de:
- 25
- a. pelo menos 25% em peso a 99,9% em peso, preferencialmente de 25 a 89,5% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e
- 30
- b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado,
- 35
- c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um monômero de ácido

dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero, preferencialmente pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,

em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso;

Como utilizado em toda a presente especificação, o termo "polímero", com respeito ao polímero (i), pretende ter um significado abrangente e é tencionado a englobar qualquer polímero desde que derivado dos tipos de monômeros acima mencionados (a) e (c). Em uma modalidade da presente invenção, o primeiro componente (i) é um polímero derivado dos três tipos de monômeros acima mencionados (a), (b) e (c), e, por essa razão, representa um terpolímero.

O primeiro polímero (a) dá origem a uma cadeia polimérica principal, a qual compreende pelo menos um carbono secundário ou terciário nas respectivas unidades de repetição da cadeia polimérica principal. Os versados na técnica sabem que um carbono secundário é um átomo de carbono possuindo dois átomos de hidrogênio ligados a ele, enquanto que um carbono terciário é um átomo de carbono possuindo um átomo de hidrogênio ligado a ele.

Em uma modalidade alternativa da presente invenção, é possível também usar uma mistura de polímeros desde que pólo menos um polímero na mistura corresponda à definição dada acima.

O polímero apropriado para uso aqui pode ser um elastômero (por exemplo uma borracha hidrocarbônica), um polímero de enxerto ou polímero de bloco derivado de monômeros (a) e (c), cada um possuindo pelo menos uma ligação etilenicamente insaturada e polimerizável através desta insaturação.

No primeiro componente do polímero (i), as unidades monoméricas (a) podem ser formadas de um monômero α -olefínico de um número de carbono na faixa de 2 a 12, preferencialmente etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno.

Preferencialmente, o polímero (i) usado na presente composição polimérica vulcanizável é um elastômero.

Elastômeros são bem conhecidos dos versados na técnica. Exemplos não limitantes de elastômeros que representam uma base apropriada para o polímero (i) podem ser derivados de borracha natural (NR), borracha cis-1,4-poliisopreno

(IR), borracha de polibutadieno (BR), borracha de estireno butadieno (SBR), borracha monomérica de etileno propileno (EPM), borracha monomérica de etileno propileno dieno (EPDM), borracha de acetato de etileno vinila (EVM), borracha de epicloridrina (ECO), entretanto, sempre sob a condição de que os

5 tipos de elastômeros antes mencionados tenham sido modificados de modo a conterem também unidades de repetição de unidades monoméricas (c). Também sob tal condição, e sujeitos à compatibilidade, é claro, misturas de dois ou mais dos elastômeros anteriores podem aqui ser utilizados. Mais preferencialmente, o elastômero é selecionado do grupo consistindo de um copolímero de etileno

10 propileno, terpolímero de dieno não conjugado de etileno propileno, copolímero de acetato de etileno vinila, copolímero de dieno estireno conjugado, poliisopreno, borracha natural, polibutadieno e misturas deste, mais uma vez sob a condição que os tipos de elastômeros mencionados anteriormente tenham sido modificados de modo a conterem também unidades de repetição de unidades monoméricas

15 (c).

Borrachas nitrílicas e borrachas nitrílicas hidrogenadas como primeiro componente (i)

Em uma modalidade alternativa, um elastômero pode ser usado como polímero (i), o qual representa uma borracha nitrílica ou uma borracha nitrílica

20 hidrogenada. Como utilizado em toda a presente especificação, o termo “borracha nitrílica”, bem como “borracha nitrílica hidrogenada” pretende ter um significado abrangente e é tencionado a englobar um terpolímero opcionalmente hidrogenado, compreendendo unidades de repetição de pelo menos um dieno, tanto conjugado quanto não conjugado (como primeiro monômero (a)), pelo

25 menos uma nitrila α,β -insaturada (como segundo monômero (b)) e pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero

30 (c). Adicionalmente, a borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada pode também conter um ou mais outros monômeros copolimerizáveis.

Com o monômero de dieno servindo como unidade monomérica de dieno (a), pode ser utilizado um dieno conjugado com um número de carbono de pelo menos 4 ou, preferencialmente, 4 a 6 átomos de carbono. Dienos conjugados

35 apropriados são, por exemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno e 1,3-pentadieno; Dienos não conjugados apropriados possuem, tipicamente, um

número de carbono na faixa de 5 a 12, podendo ser utilizados, preferencialmente 1,4-pentadieno e 1,4-hexadieno. Dentre estes, é preferido um dieno conjugado e o 1,3-butadieno é ainda mais preferido.

5 A nitrila α,β etilenicamente insaturada, formando o segundo monômero (b) da borracha nitrílica, não é restrito desde que o dito monômero seja um composto α,β etilenicamente insaturado contendo um grupo nitrila. Como tais compostos, são apropriados acrilonitrila, α - halo- acrilonitrilas tais como α - cloro- acrilonitrila e α - bromo- acrilonitrila; α - alquil acrilonitrilas tais como metacrilonitrila ou etacrilonitrila podem também ser utilizadas. Dentre estas, acrilonitrila e
10 metacrilonitrila são preferidas. Uma pluralidade de espécies de nitrilas α,β etilenicamente insaturadas podem ser utilizadas em conjunto.

O conteúdo das unidades monoméricas de nitrilas α,β etilenicamente insaturadas em tais borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas fica, tipicamente, na faixa de 10 a 60 % em peso, mais preferencialmente na faixa de
15 15 a 55% em peso e, especialmente preferencial na faixa de 20 a 50% em peso, relativos a 100% em peso de todas as unidades monoméricas. Se o conteúdo das unidades monoméricas de nitrilas α,β etilenicamente insaturadas for escolhido na faixa menor, a resistência a óleo do material ligado de borracha diminui e, reciprocamente, se o conteúdo for escolhido nas faixas maiores, a resistência a
20 frio será rebaixado.

Adicionalmente às unidades monoméricas de dienos conjugados e aos monômeros de nitrilas α,β etilenicamente insaturadas, as borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas precisam conter também pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de
25 ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero (c).

Como terceiras unidades monoméricas (c), os monômeros de ácido dicarboxílico α,β monoesteárico etilenicamente insaturado são preferenciais. A
30 tensão de tração dos vulcanizados poliméricos obtidos após a ligação das composições poliméricas, de acordo com a presente invenção, tende a mostrar um aprimoramento como resultado do uso de borracha nitrílica (i), cuja estrutura contém unidades de monômeros de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado (c).

35 No processo preferencial para a introdução das unidades monoméricas (c) e, particularmente, unidades de monômeros de ácido dicarboxílico monoesteárico

α,β etilenicamente insaturadas nas unidades monoméricas (c) da borracha nitrílica (i), e, em particular, o monoéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, é copolimerizado com a anteriormente mencionada nitrila α,β etilenicamente insaturada e o dieno conjugado.

5 Como o grupo orgânico do monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado e o monômero de diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, o qual é, em cada caso, ligado ao grupo carbonila por meio de um átomo de oxigênio, pode estar presente um grupo alquila, grupo cicloalquila, grupo alquila cicloalquila ou grupo arila, e entre estes o grupo alquila
10 é preferido. O número de carbono do grupo alquila fica, tipicamente, na faixa de 1 a 10, sendo preferencialmente de 2, 3, 4, 5 a 6. O número de carbono do grupo cicloalquila fica, tipicamente, na faixa de 5 a 12, preferencialmente na faixa de 6 a 10. O número de carbono do grupo alquil cicloalquila fica, preferencialmente, na faixa de 6 a 12 e, mais preferencialmente, na faixa de 7 a 10. Se o número de
15 carbono do grupo orgânico é pequeno demais, isto pode influenciar a estabilidade de processamento da composição de borracha obtida, e, reciprocamente, se grande demais, poderá resultar em uma redução de velocidade da taxa de ligação e reduzida resistência mecânica do material ligado.

20 Exemplos de monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado incluem:

- monoalquil- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monometílico, maleato monoetílico, maleato monopropílico e maleato mono n- butílico;
- monocicloalquil- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monociclopentílico, maleato monociclohexílico e maleato monocicloheptílico;
- monoalquilocicloalquil- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monometilciclopentílico e maleato monoetilciclohexílico;
- 30 • monoaril- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monofenílico;
- monobenzil- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monobenzílico;
- monoalquil- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monometílico, fumarato monoetílico, fumarato monopropílico e fumarato
35 mono n- butílico;

- monocicloalquil- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monociclopentílico, fumarato monociclohexílico e fumarato monocicloheptílico;
- 5 • monoalquilcicloalquil- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monometilciclopentílico e fumarato monoetilciclohexílico;
- monoaril- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monofenílico;
- 10 • monobenzil- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monobenzílico;
- monoalquil- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monometílico, citraconato monoetílico, citraconato monopropílico e citraconato mono n- butílico;
- 15 • monocicloalquil- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monociclopentílico, citraconato monociclohexílico e citraconato monocicloheptílico;
- monoalquilcicloalquil- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monometilciclopentílico e citraconato monoetilciclohexílico;
- 20 • monoaril- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monofenílico;
- monobenzil- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monobenzílico;
- 25 • monoalquil- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monometílico, itaconato monoetílico, itaconato monopropílico e itaconato mono n- butílico;
- monocicloalquil- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monociclopentílico, itaconato monociclohexílico e itaconato monocicloheptílico;
- 30 • monoalquilcicloalquil- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monometilciclopentílico e itaconato monoetilciclohexílico;
- monoaril- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monofenílico;
- 35 • monobenzil- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monobenzílico;

- monocicloalquil- ésteres de ácido mesacônico, preferencialmente monoetil- éster mesacônico.

Como monômeros de ácido dicarboxílico diesteárico α,β etilenicamente insaturado, podem ser utilizados aqui os diésteres análogos baseados nos acima explicitamente mencionados monômeros mono éster, entretanto, os dois grupos orgânicos ligados ao grupo C=O através do átomo de oxigênio, podem ser idênticos ou diferentes.

Entre estes, do ponto de se obter um efeito redutor na viscosidade mooney do composto (ML 1+4 a 100°C) da composição polimérica vulcanizável, monoésteres (monoalquil- ésteres, monocicloalquil- ésteres e monoalquilcicloalquil- ésteres) do ácido dicarboxílico possuindo grupos carboxila em cada um dos dois átomos de carbono formando a ligação α,β etilenicamente insaturada, são preferenciais o ácido maléico, ácido fumárico, ácido citracônico e similares, e monoésteres de ácido maléico e ácido fumárico são especialmente preferenciais.

Como monômeros de ácido dicarboxílico o α,β etilenicamente insaturado, devem ser utilizados ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico e ácido mesacônico.

Como monômeros anidridos de ácido dicarboxílico o α,β etilenicamente insaturado, devem ser utilizados os anidridos dos anteriormente mencionados ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico e ácido citracônico.

O teor de unidades de monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, como preferido terceiro monômero (c) na borracha nitrílica ou borracha nitrílica hidrogenada fica, preferencialmente, na faixa de 0,5 a 20% em peso, mais preferencialmente na faixa de 1 a 15% em peso e, especialmente preferencial, na faixa de 1,5 a 10% em peso, relativos a 100% em peso de todas as unidades monoméricas. Se o teor de unidades de monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado na borracha nitrílica ou borracha nitrílica hidrogenada for pequeno demais, isto poderá influenciar o grau de ligação da composição polimérica vulcanizável. Por outro lado, se o teor for grande demais, isto poderá influenciar as propriedades de fadiga do polímero vulcanizado obtido, podendo resultar em grupos carboxila residuais remanesendo após a ligação.

Monômeros copolimerizáveis adicionais nas borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas:

As borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas podem conter

unidades de repetição de outras unidades monoméricas que aquelas (a), (b) e (c), as quais podem ser copolimerizadas com as várias unidades monoméricas anteriormente citadas, especialmente e em particular com os monômeros de dieno, os monômeros de nitrila α,β etilenicamente insaturada, os monômeros de

5 ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado. Como tais outros monômeros, podem ser utilizados ésteres carboxilados α,β etilenicamente insaturados (outros que ácidos dicarboxílicos monoesteáricos α,β etilenicamente insaturados), vinilas aromáticas, vinilas contendo fluorina, ácido monocarboxílico α,β etilenicamente insaturado e agentes antienvhecimento copolimerizáveis.

10 Como monômeros de ésteres carboxilados α,β etilenicamente insaturados (outros que ácidos dicarboxílicos monoesteáricos α,β etilenicamente insaturados), por exemplo, éster de alquil acrilato e alquil metacrilato, nos quais o número de carbono do grupo alquila é de 1-18, tais como metil acrilato, etil acrilato, propil acrilato, butil acrilato, n-butil acrilato, n-dodecil acrilato, metil metacrilato, etil

15 metacrilato e similares; alcóxilalquil acrilatos e alcóxilalquil metacrilatos nos quais o número de carbono do alcóxilalquil é de 2-12, tais como metóxi metil acrilato, metóxi etil metacrilato e similares, cianoalquil acrilato e cianoalquil metacrilato, nos quais o número de carbono do grupo cicloalquil é 2-12, tais como α - α cianoetil acrilato, β -cianoetil acrilato, cianobutil metacrilato e similares;

20 hidroxialquil acrilato e hidroxialquil metacrilato, nos quais o número de carbono do grupo hidroxialquil é de 1-12, tais como 2- hidróxietil acrilato, 2- hidróxietil metacrilato, 3- hidróxipropil acrilato e similares; grupo benzeno flúor substituído contendo acrilato e grupo benzeno flúor substituído contendo metacrilato, tais como fluorbenzeno acrilato, fluorbenzeno metacrilato e similares; grupo flúor alquil

25 contendo acrilato e grupo flúor alquil contendo metacrilato, tais como trifluoretil acrilato, trifluorpropil metacrilato e similares; éster de ácido polialquil policarboxílico insaturado que não aqueles monômeros englobados pelo monômero (c) do polímero (i) na composição polimérica vulcanizável da invenção: grupos amino contendo éster de ácido carboxílico α,β etilenicamente insaturado,

30 tais como dimetilaminometil acrilato, dietilaminoetil acrilato e similares; e similares, são propostos.

Como monômeros vinil aromáticos adicionais podem ser utilizados estireno, α - α - metilestireno e vinil piridina.

Como monômeros de vinila contendo flúor podem ser utilizados vinil

35 flúoretil éter, vinil flúorpropil éter, orto- fluormetil estireno, vinil pentafluor benzoato, difluoretileno e tetrafluoretileno.

Como monômeros de ácido monocarboxílico α,β etilenicamente insaturado, podem ser utilizados ácido acrílico e ácido metacrílico.

Como agente antienvelhecimento copolimerizável são propostos N-(4-fenilanilina) acrilamida, N-(4-fenilanilina) metacrilamida, N-(4-fenilanilina) cinamida, N-(4-fenilanilina) crotonamida, N-fenil-4-(3-vinil benziloxi) anilina, N-fenil-4-(4-vinil benziloxi) anilina e similares.

Uma pluralidade de espécies destes outros monômeros copolimerizáveis pode ser co-utilizada. O teor destas outras unidades monoméricas nas borrachas nitrílicas ou borrachas nitrílicas hidrogenadas é, tipicamente, igual ou menor do que 80% em peso, mais preferencialmente 50% em peso ou menos, e especialmente preferencial de 10% em peso ou menos, relativos a 100% em peso de todas as unidades monoméricas.

As borrachas nitrílicas podem ser utilizadas em sua forma hidrogenada. As borrachas nitrílicas hidrogenadas compreendem tipicamente uma insaturação residual de ligações duplas de carbono-carbono de menos que, aproximadamente, 30% de mol, mais preferencialmente de 30 a 0,05% de mol, ainda mais preferencialmente de 10,0 a 0,05% de mol, ainda mais preferencialmente de 7,0 a 0,05% de mol, principalmente preferencial de 5,5 a 0,05% de mol.

A hidrogenação do copolímero pode ocorrer da maneira conhecida por uma pessoa versada na técnica. Processos apropriados para a hidrogenação de borrachas nitrílicas são, por exemplo, descritos em US 2,700,637, DE-PS 2 539 132, EP-A 134023, DE-A 35 40 918, EP-A 298386, DE-A 35 29 252, DE-A 34 33 392, US 4,464,515 e US 4,503,196.

Além disso, a viscosidade mooney [ML 1+4 a 100°C] das borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas fica, preferencialmente, na faixa de 1-200, mais preferencialmente de 30-150 e, especialmente preferencial, de 39-120. Se a viscosidade mooney das borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas for baixa demais, existe o perigo de ocorrer a redução da resistência mecânica do material ligado de borracha obtido, e, reciprocamente, se alta demais, poderá resultar em uma queda das propriedades de processamento da composição de borracha ligada obtida.

O processo para a fabricação das anteriormente mencionadas borrachas nitrílicas não é particularmente restrito. Em geral, um processo em que monômeros de nitrila α,β etilenicamente insaturada, monômeros de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômeros de dieno

ou monômeros de α -olefinas, e outros monômeros com estes copolimerizáveis, são adicionados de acordo com os requisitos, são copolimerizados como conveniente e preferido. Assim como o método de polimerização, podem ser utilizados quaisquer dos bem conhecidos métodos de polimerização em emulsão, métodos de polimerização em suspensão, métodos de polimerização em massa e métodos de polimerização em solução, mas o método da polimerização em emulsão é preferido devido à simplicidade do controle da reação de polimerização. Se o teor de ligações duplas de carbono-carbono residuais no copolímero obtido por copolimerização estiver acima da faixa anteriormente citada, uma hidrogenação (reação de adição de hidrogênio) deverá ser realizada. Tais processos de hidrogenação não são particularmente restritos e podem ser adotados métodos bem conhecidos.

Os polímeros, preferencialmente os elastômeros anteriormente citados, são bem conhecidos no estado da técnica, igualmente adquiríveis comercialmente ou podendo ser produzidos por uma pessoa versada na técnica de acordo com os processos muito bem descritos na literatura especializada.

Componente (ii): Agente de ligação poliamínico

O segundo componente (ii) da presente composição polimérica é pelo menos um agente de ligação poliamínico para ligar os anteriormente citados grupos carboxila do terpolímero (i). O agente de ligação poliamínico não é restrito em particular, enquanto o dito agente for (1) um composto possuindo um ou mais grupos amino, ou (2) uma espécie que forma um composto possuindo dois ou mais grupos amino durante a ligação in-situ. Entretanto, é preferido um composto em que uma pluralidade de hidrogênios de um hidrocarboneto alifático ou hidrocarboneto aromático foram substituídos por grupos amino ou estrutura hidrazida (uma estrutura representada por “-CONHNH₂”, em que CO denota grupo carbonila).

Como exemplares de agente de ligação poliamínico (ii), por exemplo, podem ser mencionados os seguintes:

- uma poliamina alifática, preferencialmente hexametileno diamina, carbamato de hexametileno diamina, tetrametileno pentamina, aduto de hexametileno diamina cinamaldeído ou sal de hexametileno diamina dibenzoato;
- uma poliamina aromática, preferencialmente 2,2-bis (4-(4-aminofenóxi) fenil) propano, 4,4'-metilenodianilina, m-fenilenodiamina ou 4,4'-metileno bis (o-cloroanilina);

- compostos possuindo pelo menos duas estruturas de hidrazina, preferencialmente dihidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido adípico ou dihidrazida de ácido sebáico.

Dentre estes, uma poliamina alifática é preferencial e o carbamato de hexametileno diamina é especialmente preferencial.

O teor de agente de ligação poliamínico (ii) na composição polimérica vulcanizável fica na faixa de 0,2 a 20 partes em peso, preferencialmente na faixa de 1 a 15 partes em peso, mais preferencialmente de 1,5 a 10 partes em peso, relativas a 100 partes em peso do polímero (i), preferencialmente a borracha nitrílica.

Componente (iii): Base amínica bi ou policíclica

O terceiro componente (iii) das composição polimérica vulcanizável de acordo com a presente invenção é pelo menos uma base amínica bi ou policíclica. Bases amínicas bi ou policíclicas apropriadas são conhecidas pelos versados na técnica. Preferencialmente, a base amínica bi ou policíclica é selecionada do grupo consistindo de 1,8- diazabicyclo [5.4.0] undec- 7- eno (DBU), 1,5- diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7- triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados.

As bases amínicas bi ou policíclicas podem ser preparadas por métodos conhecidos no estado da técnica. As preferidas bases mencionadas são também adquiríveis comercialmente.

Em uma modalidade da presente invenção, uma base amínica bi ou policíclica é utilizada possuindo um valor de pK_b (medido em DMSO) na faixa de -2 a 12.

Componente (iv): Sal de metal alcalino

O quarto componente da presente composição polimérica é pelo menos um sal de metal alcalino (iv), preferencialmente um sal de metal alcalino de um ácido fraco, mais preferencialmente possuindo um pK_a de pelo menos, aproximadamente, 9,0, mais preferencialmente de pelo menos, aproximadamente, 10,0, ainda mais preferencialmente de, aproximadamente, 10,0 a 14,0. O sal de metal alcalino é, em particular, um sal de lítio, sódio ou potássio.

Exemplos não limitantes de ácidos fracos úteis na produção dos acima mencionados sais de metais alcalinos, em particular, sal de lítio, sódio ou potássio, podem ser selecionados do grupo consistindo de ácido carbônico, ácidos graxos C₁-C₅₀, ácido tetra etileno diamino (ácido acético), ácido fosfórico e

misturas destes. Preferencialmente, o ácido fraco é selecionado do ácido carbônico e de ácidos graxos C₁-C₃₀. Os sais mais preferidos para o uso na presente composição polimérica são carbonato de lítio, carbonato de sódio e carbonato de potássio.

- 5 Preferencialmente, o sal de metal alcalino, em particular sal de lítio, sódio ou potássio, ainda mais preferenciais o carbonato de lítio, carbonato de sódio ou carbonato de potássio, está presente na composição polimérica de acordo com a invenção em uma quantidade na faixa de 0,5 a 30 partes em peso, preferencialmente na faixa de 1 a 20 partes em peso, mais preferencialmente na
10 faixa de 2,5 a 9 partes em peso, por 100 partes em peso do componente polimérico (i).

Componente (v): Antioxidante

- Um componente adicional, porém opcional, da presente composição polimérica é pelo menos um antioxidante. Antioxidantes apropriados são
15 conhecidos pelos versados na técnica. Antioxidantes preferenciais são selecionados do grupo consistindo de antioxidantes amínicos, preferencialmente aminas aromáticas secundárias mono ou oligofuncionais ou aminas estericamente retardadas, e antioxidantes fenólicos, preferencialmente fenóis substituídos mono
20 ou oligofuncionais. Mais preferencialmente, o antioxidante é selecionado de difenil aminas alquiladas e/ou ariladas ou aminas estericamente retardadas. Mais preferencialmente, o antioxidante é selecionado do grupo consistindo de 4,4'- bis (1,1- dimetil benzil)- difenilamina (CDPA), 4,4'- bis (octil(- difenilamina) (OCD) e 2,2,4- trimetil- 1,2- dihidroquinolina, polimerizada (TMQ).

- Preferencialmente, o antioxidante está presente na composição polimérica
25 em uma quantidade de, aproximadamente, 0,5 a 4 partes em peso por 100 partes em peso do polímero.

Componente (vi): Material de enchimento

- Além disso, a composição polimérica de acordo com esta invenção, compreende, opcionalmente, pelo menos um material de enchimento. A natureza
30 do enchimento não é particularmente restrita e a escolha de materiais de enchimento apropriado está ao alcance de uma pessoa versada na técnica. Exemplos não limitantes de materiais de enchimento apropriados incluem negro de fumo (por exemplo FEF, MT, GPF e SRF), argilas, dióxido de titânio, enchimentos de sílica (com ou sem silanos insaturados) e similares. A quantidade
35 de materiais de enchimento não é convencionalmente crítico. Preferencialmente, o enchimento está presente em uma quantidade na faixa de, aproximadamente,

20 a 200 partes em peso por cem partes em peso do polímero (i), e preferencialmente de, aproximadamente, 20 a 130 partes em peso por 100 partes em peso do polímero (i). Mais preferencialmente, o material de enchimento está presente em uma quantidade na faixa de, aproximadamente, 20 a 100 partes em peso por cem partes em peso do polímero (i). Mais preferencialmente, o material de enchimento está presente em uma quantidade na faixa de, aproximadamente, 40 a 80 partes em peso por 100 partes em peso do polímero (i).

Outros componentes opcionais:

Outros ingredientes adicionais de composição podem também ser incluídos na composição polimérica por meio de mistura com os ingredientes obrigatórios (i), (ii), (iii) e (iv), de maneira convencional. Tais outros ingredientes de composição são usados para seus fins convencionais e incluem ativadores, tais como óxido de zinco e óxido de magnésio, agentes antienvelhecimento, plastificantes, auxiliares de processamento, agentes de reforço, materiais de enchimento, promovedores e retardadores, em quantidades bem conhecidas no estado da técnica.

Opcionalmente, a composição polimérica vulcanizável de acordo com a presente invenção, poderá adicionalmente compreender um ou mais agentes de vulcanização adicionais além do agente de ligação poliamínico(ii). Tais sistemas de vulcanização adicionais são bem conhecidos no estado da técnica e a sua escolha está ao alcance de uma pessoa versada na técnica.

Em uma modalidade, um peróxido orgânico (por exemplo dicumilperóxido ou 2,2'- bis (terc- butil peróxi diisopropil benzeno) pode ser utilizado como um agente de vulcanização adicional na composição polimérica de acordo com a invenção.

Em outra modalidade, enxofre ou outro agente de vulcanização convencional contendo enxofre ou até mesmo misturas destes podem ser utilizados como agente(s) de vulcanização adicional(is) na composição polimérica de acordo com a presente **invenção**. Agentes de vulcanização adicionais contendo enxofre apropriados são comercialmente adquiríveis, por exemplo Vulkacit® DM/C (benzotiazil disulfeto), Vulkacit® Thiuram MS/C (tetrametil tiuram monossulfeto). Pode ser apropriado adicionar inclusive um peróxido adicional a tais agentes de vulcanização à base de enxofre, tais como peróxido de zinco.

Ainda em outra modalidade, uma resina reativa de fenol formaldeído e um ácido ativador de Lewis pode ser utilizado como agente de vulcanização adicional na composição polimérica de acordo com a presente **invenção**. É conhecido

pelos versados na técnica que resinas reativas de fenol formaldeído podem ser preparadas por meio da reação de um fenol para- substituído com excesso molar de formaldeído – ver, por exemplo, US-A-2,726,224, os conteúdos da qual estão nesta incorporados por referência, o quanto é permitido pela respectiva jurisdição.

- 5 O uso de tais resinas de fenol formaldeído em sistemas de vulcanização para borrachas butílicas, por exemplo, é bem conhecido. Em uma modalidade particular da invenção, uma resina reativa de fenol formaldeído é utilizada como componente da composição polimérica com, aproximadamente, pelo menos 3 partes em peso por cem partes em peso do polímero (i), preferencialmente o
- 10 polímero nitrílico como polímero (i), além do agente de ligação poliamínico(ii). É especialmente preferencial o uso, aproximadamente, de 8 a 16 partes em peso de uma resina reativa de fenol formaldeído por cem partes em peso do polímero (i), além do agente de ligação poliamínico (ii). O ativador de ácido de Lewis pode estar presente como um componente separado, tal como cloreto de estanho
- 15 (SnCl_2) ou poli(cloro butadieno). Alternativamente, o ativador de ácido de Lewis pode estar presente na própria estrutura da resina, por exemplo, resina alquil fenol formaldeído bromometilada (a qual pode ser preparada substituindo-se alguns dos grupos hidroxila do grupo metilol, da resina discutida acima, por bromina). O uso de tais resinas halogenadas em agentes de vulcanização para
- 20 borrachas butílicas é bem conhecido dos versados na técnica.

Processo para a produção de composições poliméricas vulcanizáveis:

- As composições poliméricas vulcanizáveis de acordo com a presente invenção podem ser, tipicamente, preparadas através da mistura do polímero (i) com pelo menos um agente de ligação poliamínico (ii), pelo menos uma base
- 25 amínica bi ou policíclica (iii) e pelo menos um sal de metal alcalino (iv).

Processo para a produção de um vulcanizado polimérico:

- Em outro de seus aspectos, a presente invenção fornece um processo para a produção de um vulcanizado polimérico por meio de vulcanização a elevada temperatura de uma composição polimérica compreendendo:
- 30 (i) um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal derivada de:
- a. pelo menos 25% em peso a 100% em peso, preferencialmente de 25 a 85% em peso, mais preferencialmente de 30 a 80% em peso, especialmente preferencial de 45 a 75% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono
- 35 secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e

- b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, ou alternativamente de 10 a 75% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, mais preferencialmente de 15 a 55% em peso, especialmente preferencial de 20 a 50% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado,
- 5 c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, mais preferencialmente de 1 a 15% em peso, especialmente preferencial de 1,5 a 10% em peso, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero, preferencialmente pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,
- 10 em que a soma de todas as unidades de repetição monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso;
- (ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,
- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é, preferencialmente, selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados, e
- 20 (iv) pelo menos um sal de metal alcalino,
- em que dito polímero (i) é misturado com pelo menos um agente de ligação poliamínico (ii), pelo menos uma base amínica bi ou policíclica (iii) e pelo menos um sal de metal alcalino (iv).
- 25 Em outra modalidade, a presente invenção fornece um processo para a produção de um vulcanizado polimérico por meio de vulcanização a elevada temperatura de uma composição polimérica compreendendo:
- 30 (i) um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal derivada de:
- a. pelo menos 25% em peso a 99,9% em peso, preferencialmente de 25 a 89,5% em peso, mais preferencial de 30 a 80% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e
- 35 b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a

60% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado,

- c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero, preferencialmente pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,

em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso;

- (ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,
- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é preferencialmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados.

- compreendendo misturar-se dito polímero (i) com pelo menos um agente de ligação poliamínico (ii), pelo menos uma base amínica bi ou policíclica (iii) e pelo menos um sal de metal alcalino (iv).

- Em outra modalidade da presente invenção, o processo acima delineado para a preparação de vulcanizados poliméricos das novas composições poliméricas, envolve pelo menos um antioxidante e pelo menos um material de enchimento. Ainda em outra modalidade da presente invenção, o processo para a preparação de vulcanizados poliméricos das novas composições poliméricas envolve não só pelo menos um antioxidante e pelo menos um material de enchimento, mas adicionalmente pelo menos um agente de vulcanização adicional.

- Em tal processo para a preparação de vulcanizados poliméricos, a mistura do polímero (i), do agente de ligação poliamínico (ii), de pelo menos uma base amínica bi ou policíclica (iii), de pelo menos um sal de metal alcalino (iv) e, opcionalmente, do antioxidante, do material de enchimento e de outros aditivos convencionais, pode ser realizada de qualquer maneira convencional conhecida no estado da técnica. Por exemplo, todos os componentes devem ser misturados em um misturador de borracha de dois cilindros ou um misturador interno. O

terpolímero nitrílico opcionalmente hidrogenado preferencial, por exemplo, utilizado no presente processo, tende a ser bastante firme e tende a formar bolsas quando misturado em um misturador de borracha de dois cilindros. A adição da respectiva resina reativa de fenol formaldeído geralmente melhora a mistura de
5 qualquer terpolímero hidrogenado por meio da redução do problema de formação de bolsas.

Deste modo, a composição polimérica é misturada e preparada de maneira convencional e a temperatura durante a mistura é mantida como é sabido no estado da técnica. Temperaturas na faixa de 80 a 160°C provaram se tipicamente
10 aplicáveis, sempre dependendo do tipo específico do polímero (i) usado e outros componentes, conforme escolha.

Em uma típica modalidade do presente processo, é então preferido aquecer a composição polimérica usando-se procedimentos convencionais, igualmente bem conhecidos no estado da técnica. Preferencialmente, a
15 composição polimérica vulcanizável é aquecida a uma temperatura na faixa, aproximadamente, de 130°C a 200°C, preferencialmente de 140° a 190°C, mais preferencialmente de 150°C a 180°C. Preferencialmente, o aquecimento é conduzido por um período de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 15 horas, mais preferencialmente de 5 minutos a 30 minutos.

É possível, e em alguns casos recomendável, realizar uma chamada pós-cura a temperaturas na faixa de 130° a 200°C, aproximadamente, preferencialmente de 140°C a 190°C, mais preferencialmente de 150° a 180°C, por um período superior a 15 horas, a qual é realizada fora da matriz, por exemplo, colocando-se o vulcanizado na respectiva fôrma, em um forno padrão.
20

Em uma modalidade adicional, a presente invenção refere-se a um vulcanizado polimérico que pode ser obtido por meio do processo mencionado anteriormente.
25

Portanto, é um objeto da presente invenção, disponibilizar um vulcanizado polimérico compreendendo um polímero (i) possuindo uma cadeia polimérica principal com unidades de repetição derivadas de
30

a. pelo menos 25% em peso a 100% em peso, preferencialmente de 25 a 85% em peso, mais preferencialmente de 30 a 80% em peso, especialmente preferencial de 45 a 75% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente
35 pelo menos um monômero de dieno e

b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, ou alternativamente de 10 a 75% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, mais preferencialmente de 15 a 55% em peso, especialmente preferencial de 20 a 50% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado, e

c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, mais preferencialmente de 1 a 15% em peso, especialmente preferencial de 1,5 a 10% em peso, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero, preferencialmente pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,

em que a soma de todas as unidades de repetição monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso, em que o polímero (i) contém elementos de ligação ou de conexão à base de um agente de ligação poliamínico e em que o vulcanizado polimérico compreende pelo menos uma base amínica bi ou policíclica (iii), preferencialmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados, e um sal de metal alcalino (iv).

Em outra modalidade, a presente invenção disponibiliza um vulcanizado polimérico compreendendo um polímero (i) possuindo uma cadeia polimérica principal derivada de:

a. pelo menos 25% em peso a 99,9% em peso, preferencialmente de 25 a 89,5% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e

b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, ou alternativamente de 10 a 75% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado, e

c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a

20% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero, preferencialmente pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,

em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso, em que o polímero (i) contém elementos de ligação ou de conexão à base de um agente de ligação poliamínico e em que o vulcanizado polimérico compreende pelo menos uma base amínica bi ou policíclica (iii), preferencialmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados, e um sal de metal alcalino (iv).

Isto significa que o agente de ligação poliamínico é incorporado na estrutura do vulcanizado como elementos de ligação ou conexão entre as cadeias poliméricas durante a vulcanização, enquanto a base amínica bi ou policíclica, preferencialmente selecionada do grupo anteriormente mencionado de compostos DBU, DBN, DABCO, TBD, MTPD e seus derivados ainda está presente no vulcanizado.

O processo para a preparação dos vulcanizados poliméricos anteriormente mencionados pode ser utilizado para preparar qualquer tipo de partes formadas ou moldadas.

EXEMPLOS 1-4

Modalidades da presente invenção serão ilustradas fazendo referência aos seguintes exemplos, os quais não deverão ser utilizados para limitar o escopo da invenção. Salvo indicação em contrário, todas as partes nos exemplos são partes em peso.

Nos exemplos a seguir foram utilizados os seguintes materiais:

Componentes de borracha:

HNBR1:

Um terpolímero hidrogenado de éster monoetílico maléico de acrilonitrila butadieno preparado como aqui descrito com um teor residual de ligações duplas de 0,4%, um teor de acrilonitrila de 36% em peso, um teor de éster monoetílico

maléico de 4,8% em peso e uma viscosidade mooney (ML 1+4 a 100°C) de 98,6.

HNBR2:

Therban ® A 3607, este sendo um copolímero de acrilonitrila butadieno hidrogenado com um teor residual de ligações duplas de no máximo 0,9%, um
5 teor de acrilonitrila de 36% em peso, um teor de éster monoetílico maléico de 4,8% em peso e uma viscosidade mooney (ML 1+4 a 100°C) de 66.

Outros compostos:

Corax ® N 550/30:

Negro de fumo, FEF (fornalha de rápida extrusão); comercialmente
10 adquirível de Evonik-Degussa AG.

DIAK No. 1:

Carbamato de hexametileno diamina; comercialmente adquirível de DuPont.

Edenor ® C 18 98-100:

15 Ácido esteárico (tensoativo); comercialmente adquirível de Cognis GmbH.

Luvomaxx ® CDPA:

4,4'- bis (1,1- dimetil benzil)- difenilamina; comercialmente adquirível de Lehmann & Voss.

Rhenogran ® XLA-60 (GE 2014):

20 Preparados de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) com um aglutinador polimérico, comercialmente adquirível de Rheinchemie Rheingau Chemie GmbH.

TAIC ®:

25 Trialil isocianurato, comercialmente adquirível de Kettlitz Chemie GmbH & Co. KG.

Perkadox ® 14-40 B-pd:

Preparado de di(terc- butil peróxi isopropil) benzol 40% em talco ou aglutinador de sílica, comercialmente adquirível de Akzo Nobel Polymer Chemicals BV.

30 **Rhenogran ® Li₂CO₃-50:**

Preparado de Li₂CO₃ (50% em peso) com um aglutinador polimérico (HNBR), comercialmente adquirível de Rheinchemie Rheingau Chemie GmbH.

Dynamar ® RC-5251 Q:

Carbonato de sódio, 100%, comercialmente adquirível de 3M.

35 **1. Preparação do HNBR1 por hidrogenação:**

A borracha nitrílica "NBR1" usada como base de partida para a

hidrogenação para obter as na HNBR1 contidas correspondentes unidades de repetição de acrilonitrila, butadieno e monoetil éster de ácido maléico como termonômero nas quantidades dadas na seguinte Tabela 1 e de viscosidade mooney igualmente mencionada na tabela 1.

5

Tabela1:

NBR	Teor de butadieno [% em peso]	Termonômero (iii)	Teor de termonômero (iii) [% em peso]	Teor de acrilonitrila [% em peso]	Viscosidade de mooney (ML 1+4 a 100°C)
NBR 1	58,7	éster monoetílico de ácido maléico	4,8	36,5	35

Um total de 12% de solução de sólidos de NBR1 em monoclorobenzeno ("MCB") como solvente foi carregado em um reator de alta pressão e aquecido a 138°C enquanto era agitado a 600 rpm. Uma vez estabilizada a temperatura, uma solução de catalisador de Wilkinson e trifenilfosfina ("TPP") como co- catalisador foram introduzidas, e hidrogênio foi introduzido no tambor para alcançar a pressão de 85 bar. A reação foi agitada por 4 horas, tempo no qual a pressão de hidrogênio foi liberada e o reator resfriado a temperatura ambiente (cerca de 22°C). A solução polimérica foi então removida do reator e coagulada usando-se tanto métodos de vapor quanto de álcool, conhecidos no estado da técnica. O polímero isolado foi então secado.

15

2. Preparação das composições poliméricas vulcanizáveis

O seguinte procedimento foi utilizado para cada um dos exemplos 1-4. Os componentes das composições poliméricas vulcanizáveis e as respectivas quantidades utilizadas destas são dadas pela tabela 2.

20

Os componentes da composição polimérica vulcanizável foram misturados em um misturador Banbury por mistura convencional. A composição polimérica foi então vulcanizada a 180°C por um período de 20 minutos e uma etapa de pós-cura de 4 h a 175°C.

Exemplos VV1 e VV4 são exemplos comparativos, enquanto os exemplos 2 e 3 são exemplos seguindo a presente invenção.

25

3. Medição das propriedades dos vulcanizados

As medidas NDR foram realizadas em um Reômetro Monsanto MDR 2000.

A tensão de tração na ruptura ("resistência à tração") dos vulcanizados

foi determinada de acordo com ASTM D412-80.

Propriedades de envelhecimento em ar quente dos vulcanizados foram determinadas de acordo com ASTM-D573-88.

Propriedades de dureza foram determinadas utilizando-se um durômetro de tipo Shore A de acordo com ASTM-D2240-81.

A determinação da viscosidade mooney (ML 1+4 a 100°C) foi executada de acordo com ASTM standard D 1646.

As propriedades dos vulcanizados obtidos são reportados nas tabelas 3, 4, 5 e 6. Elas ilustram claramente a superioridade dos vulcanizados de acordo com a invenção, comparados aos relativos ao estado da técnica (exemplo comparativo VV1 não contém o componente sal de metal alcalino (iv), enquanto que o exemplo comparativo VV4 não contém o componente base amínica bi ou policíclica (iii)). Os vulcanizados de acordo com a invenção (exemplos 2 e 3 com DBU como componente (iii) e carbonato de sódio ou lítio como componente (iv)), mostraram módulo aprimorado a temperatura ambiente (tabela 4), uma dureza melhorada a temperatura ambiente (tabela 4), melhoradas propriedades de envelhecimento em ar quente de longo prazo após 540 horas de envelhecimento e significativamente melhoradas características de compressão residual quando comparados aos vulcanizados dos exemplos VV1 e VV2.

Tabela 2: Formulação de composições poliméricas vulcanizáveis, exemplos 1-4

EXEMPLO	VV 1	2	3	VV 4
HNBR 1	100	97	100	
HNBR 2				97
Corax [®] N 550/30	40	40	40	40
Luvomaxx [®] CDPA	1.1	1.1	1.1	1.1
Rhenogran [®] Li ₂ CO ₃ -50		6		6
Dynamar TM RC-5251 Q			3	
Edenor [®] C 18 98-100	0.5	0.5	0.5	0.5
Rhenogran [®] XLA-60	4	4	4	
DIAC No.1	2.5	2.5	2.5	
TAIC [®]				1.5
Perkadox [®] 14-40 B-pd				7

Tabela 3: Medições MDR dos vulcanizados de acordo com os exemplos 1-4

		Exemplos	VV1	2	3	VV4
MDR						
	S' min	dNm	2.66	2.75	3.38	1.29
	S' max	dNm	32.13	30.51	28.59	23.6
	S' final	dNm	32.12	30.5	28.58	23.54

	Delta S'	dNm	29.47	27.76	25.21	22.31
	TS 2^{*1}	s	43	46	48	48
	t 50^{*2}	S	143	157	165	168
	t 90^{*2}	S	441	476	526	484
	t 95^{*2}	S	609	631	698	618

^{*1} "TS2" significa o tempo até que a viscosidade mooney aumentou em duas unidades, comparada ao ponto de partida.

^{*2} "t xx" significa o tempo até ocorrer(em) "xx" por cento da cura

- As medições MDR mostram que as composições vulcanizáveis conforme a invenção e as composições comparativas dispõem de um padrão similar de vulcanização. Ambos os tipos de composições mostram uma tendência muito pequena ao *scorching* e a taxa de cura é muito boa.

Tabela 4: módulo (M), alongamento no rompimento (EB), tensão de tração (TS) e dureza (H) de vulcanizados de acordo com os exemplos 1-4 (medições a temperatura ambiente (RT*))

Exemplos		VV1	2	3	VV4
M 10	MPa	0.8	0.8	0.9	0.6
M 25	MPa	1.6	1.7	2	1.1
M 50	MPa	3.1	3.5	4	1.7
M 100	MPa	9.6	9.9	10.9	4.2
EB	%	162	170	152	300
TS	MPa	19.1	20.4	19.5	26.6
H	ShA	72	73	77	67

(*RT significa temperatura ambiente, isto é, 22 +/- 2°C)

- Os dados da tabela 4 mostram que as propriedades mecânicas dos vulcanizados à base das composições poliméricas de acordo com a invenção, são da mesma qualidade das propriedades mecânicas dos vulcanizados à base de composições comparativas.

Tabela 5: Medição da compressão residual de vulcanizados de acordo com os exemplos 1-4

	Exemplos	VV1	2	3	VV4
170°C/504h	%	45	44	47	57
170°C/1008h	%	81	73	58	81

- As medições de compressão residual revelam que os vulcanizados preparados à base das composições poliméricas de acordo com a invenção, a longo prazo, mostram claramente uma aprimorada e melhorada compressão residual (isto é, um valor menor) que a dos vulcanizados dos exemplos comparativos VV1 e VV4.

Tabela 6: Envelhecimento em ar quente dos vulcanizados de acordo com os exemplos 1-4

		Exemplos	VV1	2	3	VV4
--	--	-----------------	------------	----------	----------	------------

Ar quente						
7 d/170°C						
	M 10	MPa	1.3	1.3	1.3	1
	M 25	MPa	2.9	2.9	2.4	2
	M 50	MPa	6.6	6.3	4.3	3.8
	M 100	MPa	18.7	17.1	9.7	9.6
	EB	%	94	97	203	172
	TS	MPa	17.7	15.9	19	21.2
	ΔEB	%	-42	-43	34	-43
	ΔTS	%	-7	-22	-3	-20
	H	ShA	81	82	80	77
	ΔH	ShA	9	9	3	10
21 d/170°C						
	M 10	MPa	7.4	5.4	1.7	2.9
	M 25	MPa	--	11.4	3.3	6.8
	M 50	MPa	--	--	6.5	13.9
	M 100	MPa	--	--	13.5	--
	TS	MPa	8.8	13.4	13.6	9.4
	ΔEB	%	-93	-82	-34	-88
	Δ TS	%	-54	-34	-30	-65
	H	ShA	92	91	84	88
	ΔH	ShA	19	18	7	21

Os valores de ΔEB e ΔTS mencionados na tabela 6 são definidos como:

- (1-(valor da propriedade específica obtido na respectiva medição de médio ou longo prazo / valor da mesma propriedade obtido antes do envelhecimento em temperatura ambiente) x 100). Os valores de tal propriedade obtidos antes do envelhecimento são dados na tabela 4. Os valores de ΔH , mencionados na tabela 6, representam o equilíbrio entre o valor de dureza da propriedade específica obtida na respectiva medição de médio ou longo prazo e o valor de dureza da mesma propriedade obtido antes do envelhecimento em temperatura ambiente (isto é, os valores de H dados na tabela 4). A perda de alongamento na ruptura (ΔEB) e tensão de tração (ΔTS) é menor para os vulcanizados de acordo com a invenção, o que representa uma melhoria. Além disso, o incremento da dureza (ΔH) no envelhecimento é menor párea os vulcanizados de acordo com a invenção, isto igualmente representando uma melhoria com relação aos vulcanizados comparativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica vulcanizável, **caracterizada** por compreender:

- (i) um polímero possuindo uma cadeia polimérica principal com unidades de repetição derivadas de
- 5 a. pelo menos 25% em peso a 99,9% em peso, preferencialmente de 25 a 89,5% em peso, mais preferencial de 30 a 80% em peso, especialmente preferencial de 45 a 75% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos carbono um de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente
- 10 pelo menos um monômero de dieno e
- b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, mais preferencialmente de 15 a 55% em peso, especialmente preferencial de 20 a 50% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente
- 15 insaturado,
- c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, mais preferencialmente de 1 a 15% em peso, especialmente preferencial de 1,5 a 10% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,
- 20 monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,
- em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso;
- 25 (ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,
- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, e
- (iv) pelo menos um sal de metal alcalino.

2. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por ser o sal de metal alcalino selecionado do grupo de um sal de lítio, um sal de sódio, um sal de potássio e misturas destes.

30

3. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por ser o sal de metal alcalino carbonato de lítio, carbonato de sódio ou carbonato de potássio.

4. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por compreender como componentes (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é selecionada do grupo consistindo de 1,8-

35

diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados.

5. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por compreender:

- (i) um polímero nitrílico opcionalmente hidrogenado derivado de
 - a. pelo menos um dieno conjugado,
 - b. pelo menos uma nitrila α,β - insaturada e
 - c. pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero,
- (ii) pelo menos um agente de ligação poliamínico,
- (iii) pelo menos uma base amínica bi ou policíclica, a qual é particularmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados,
- (iv) pelo menos um sal de metal alcalino,
- (v) opcionalmente, pelo menos um antioxidante e
- (vi) opcionalmente, pelo menos um material de enchimento.

6. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada** por ser o polímero de nitrila opcionalmente hidrogenada derivada de:

- (i) pelo menos um dieno conjugado com um número de carbono de pelo menos 4, preferencialmente de 4 a 6 átomos de carbono, mais preferencialmente 1,3- butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno ou 1,3-pentadieno ou pelo menos um dieno não conjugado com um número de carbono na faixa de 5 a 12, mais preferencialmente 1,4- pentadieno ou 1,4- hexadieno,
- (ii) pelo menos uma nitrila α,β etilenicamente insaturada, preferencialmente acrilonitrila, uma α - halo- acrilonitrila, mais preferencialmente α -cloro- acrilonitrila ou α - bromo- acrilonitrila, mais preferencialmente metacrilonitrila ou etacrilonitrila, e
- (iii) pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β

etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero (c).

7. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 4 ou 5, **caracterizada** pelo fato de que o grupo éster do monômero de ácido dicarboxílico mono ou diesteárico α,β etilenicamente insaturado compreende um grupo alquila, grupo cicloalquila, grupo alquila cicloalquila ou grupo arila, ligado ao grupo carbonila através de um átomo de oxigênio, em que o número de carbono do grupo alquila fica, preferencialmente, na faixa de 1 a 10, mais preferencialmente de 2, 3, 4, 5 a 6. o número de carbono do grupo cicloalquila fica, preferencialmente, na faixa de 5 a 12, mais preferencialmente na faixa de 6 a 10, o número de carbono do grupo alquil cicloalquila fica, preferencialmente, na faixa de 6 a 12 e, mais preferencialmente, na faixa de 7 a 10.

8. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que pelo menos um dos monômeros a seguir é utilizado como monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado (c):

- monoalquil- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monometílico, maleato monoetílico, maleato monopropílico e maleato mono n- butílico;
- monocicloalquil- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monociclopentílico, maleato monociclohexílico e maleato monocicloheptílico;
- monoalquilocicloalquil- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monometilciclopentílico e maleato monoetilciclohexílico;
- monoaril- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monofenílico;
- monobenzil- ésteres de ácido maléico, preferencialmente maleato monobenzílico;
- monoalquil- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monometílico, fumarato monoetílico, fumarato monopropílico e fumarato mono n- butílico;
- monocicloalquil- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monociclopentílico, fumarato monociclohexílico e fumarato monocicloheptílico;

- monoalquilcicloalquil- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monometilciclopentílico e fumarato monoetilciclohexílico;
- monoaril- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monofenílico;
- monobenzil- ésteres de ácido fumárico, preferencialmente fumarato monobenzílico;
- monoalquil- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monometílico, citraconato monoetilico, citraconato monopropílico e citraconato mono n- butílico;
- monocicloalquil- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monociclopentílico, citraconato monociclohexílico e citraconato monocicloheptílico;
- monoalquilcicloalquil- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monometilciclopentílico e citraconato monoetilciclohexílico;
- monoaril- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monofenílico;
- monobenzil- ésteres de ácido citracônico, preferencialmente citraconato monobenzílico;
- monoalquil- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monometílico, itaconato monoetilico, itaconato monopropílico e itaconato mono n- butílico;
- monocicloalquil- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monociclopentílico, itaconato monociclohexílico e itaconato monocicloheptílico;
- monoalquilcicloalquil- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monometilciclopentílico e itaconato monoetilciclohexílico;
- monoaril- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monofenílico;
- monobenzil- ésteres de ácido itacônico, preferencialmente itaconato monobenzílico;
- monocicloalquil- ésteres de ácido mesacônico, preferencialmente monoetil- éster mesacônico.

9. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada por serem utilizados, como terceiro monômero (c), ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico ou outros anidridos de ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico e ácido citracônico.

10. Composição polimérica vulcanizável, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por serem utilizados, como agente de ligação poliamínico (ii), uma poliamina alifática, preferencialmente hexametileno diamina, carbamato de hexametileno diamina, tetrametileno pentamina, aduto de hexametileno diamina cinamaldeído ou sal de hexametileno diamina dibenzoato, uma poliamina aromática, preferencialmente 2,2-bis (4-(4- aminofenóxi) fenil) propano, 4,4'- metilenodianilina, m- fenilenodiamina ou 4,4'- metileno bis (o- cloroanilina) ou compostos possuindo pelo menos duas estruturas de hidrazina, preferencialmente dihidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido adípico ou dihidrazida de ácido sebácico.

11. Processo, para preparação de uma composição polimérica vulcanizável de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender a mistura do polímero (i) com pelo menos um agente de ligação poliamínico (ii), pelo menos uma base amínica bi ou policíclica (iii) e pelo menos um sal de metal alcalino (iv).

12. Processo, para a preparação de um vulcanizado polimérico, **caracterizado** por vulcanizar a alta temperatura um polímero (i) possuindo a cadeia polimérica principal com unidades monoméricas de repetição derivadas de:

a. pelo menos 25% em peso a 99,9% em peso, preferencialmente de 25 a 89,5% em peso, mais preferencial de 30 a 80% em peso, especialmente preferencial de 45 a 75% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e

b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, mais preferencial de 15 a 55%, especialmente preferencial de 20 a 50% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado,

c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 20% em peso, mais preferencial de 1 a 15% em peso, especialmente preferencial de 1,5 a 10% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido

dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero, preferencialmente pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,

- 5 em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso, com pelo menos um agente de ligação poliamínico (ii), pelo menos uma base amínica bi ou policíclica (iii), preferencialmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO),
 10 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) e seus derivados, e pelo menos um sal de metal alcalino (iv).

13. Vulcanizado polimérico, **caracterizado** por compreender uma cadeia polimérica principal derivada de:

- a. pelo menos 25% em peso a 99,9% em peso,
 15 preferencialmente de 25 a 89,5% em peso, mais preferencial de 30 a 80% em peso, especialmente preferencial de 45 a 75% em peso, relativos ao polímero, de um primeiro monômero, o qual introduz pelo menos um carbono de um carbono secundário e um carbono terciário à cadeia polimérica principal, preferencialmente pelo menos um monômero de dieno e
 20 b. na faixa de 0 a 74,9% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, mais preferencial de 15 a 55%, especialmente preferencial de 20 a 50% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um segundo monômero, preferencialmente um monômero nitrílico α,β etilenicamente insaturado, e
 c. na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a
 25 20% em peso, mais preferencial de 1 a 15% em peso, especialmente preferencial de 1,5 a 10% em peso, relativos ao polímero, de pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado, monômero de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado, monômero anidrido de ácido dicarboxílico α,β etilenicamente insaturado ou diéster de ácido dicarboxílico α,β
 30 etilenicamente insaturado, como um terceiro monômero, preferencialmente pelo menos um monômero de ácido dicarboxílico monoesteárico α,β etilenicamente insaturado,

- em que a soma de todas as unidades monoméricas mencionadas em (a), (b) e (c) é de 100% em peso, em que o polímero (i) contém elementos de ligação
 35 ou de conexão à base de um agente de ligação poliamínico e em que o vulcanizado polimérico compreende pelo menos uma base amínica bi ou

policíclica (iii), preferencialmente selecionada do grupo consistindo de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TPD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTPD) e seus derivados, e um sal de metal alcalino (iv).

14. Vulcanizado polimérico, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** por ser na forma de uma peça moldada ou formada.

RESUMO
COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA VULCANIZÁVEL, PROCESSO E VULCANIZADO
POLIMÉRICO

5 É disponibilizada uma nova composição polimérica vulcanizável, a qual é caracterizada por uma combinação específica de um agente de ligação poliamínico, um acelerador particular de ligação e um sal de metal alcalino. Além disso, são disponibilizados vulcanizados poliméricos à base de tal composição polimérica, bem como um método para a preparação de tais vulcanizados poliméricos, particularmente na forma de peças moldadas ou formadas.