REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0414600-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0414600-0

(22) Data do Depósito : 23/09/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 14/04/2005

(51) Classificação Internacional : C08J 3/20; C08L 19/00

(30) Prioridade Unionista : 27/09/2003 DE 103 45 043.2

(54) Título : "COMPOSIÇÕES DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO COMPREENDENDO MICROGEL, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, SEUS USOS, E ARTIGOS MOLDADOS".

(73) Titular : RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH, Sociedade Alemã. Endereço: Düsseldorfer Strasse 23-27, D-68219 Mannheim, Alemanha (DE).; LANXESS DEUTSCHLAND GMBH, Sociedade Alemã. Endereço: 51368 Leverkusen, Alemanha (DE).

(72) Inventor : LUDGER HEILLIGER. Endereço: Haardter Treppenweg 11, DE-67433 Neustadt, Alemanha. Cidadania: Alemã.; VOLKER MÜLLER. Endereço: Schützenweg 7 DE-76661 Philippsburg, Alemanha. Cidadania: Alemã.; HEIKO TEBBE. Endereço: Friedenstr. 55A DE-41539 Dormagen, Alemanha. Cidadania: Alemã.; WERNER OBRECHT, Químico(a). Endereço: Beethovenstrasse 4, 47447 Moers, Alemanha. Cidadania: Alemã.; ROBERT HANS SCHUSTER. Endereço: Graefenhainweg 44 DE-30519 Hannover, Alemanha. Cidadania: Alemã.; MARTIN MÜLLER. Endereço: RAABESTR. 6 DE-30177 HANNOVER, Alemanha. Cidadania: Alemã.; THOMAS FRÜH. Endereço: Sachsenweg 14, 67117 Limburgerhof, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 21/10/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 21 de Outubro de 2014.

Assinado digitalmente por
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÕES DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO COMPREENDENDO MICROGEL, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, SEUS USOS, E ARTIGOS MOLDADOS".**

Descrição

Introdução

A presente invenção se refere a uma composição de elastômero termoplástico que compreende materiais termoplásticos e microgéis reticulados, que não são reticulados por radiação de alta energia, processos para sua preparação, seu uso para a produção de artigos moldados termoplasticamete processáveis e artigos moldados produzidos a partir da composição de elastômero termoplástico.

Técnica Anterior

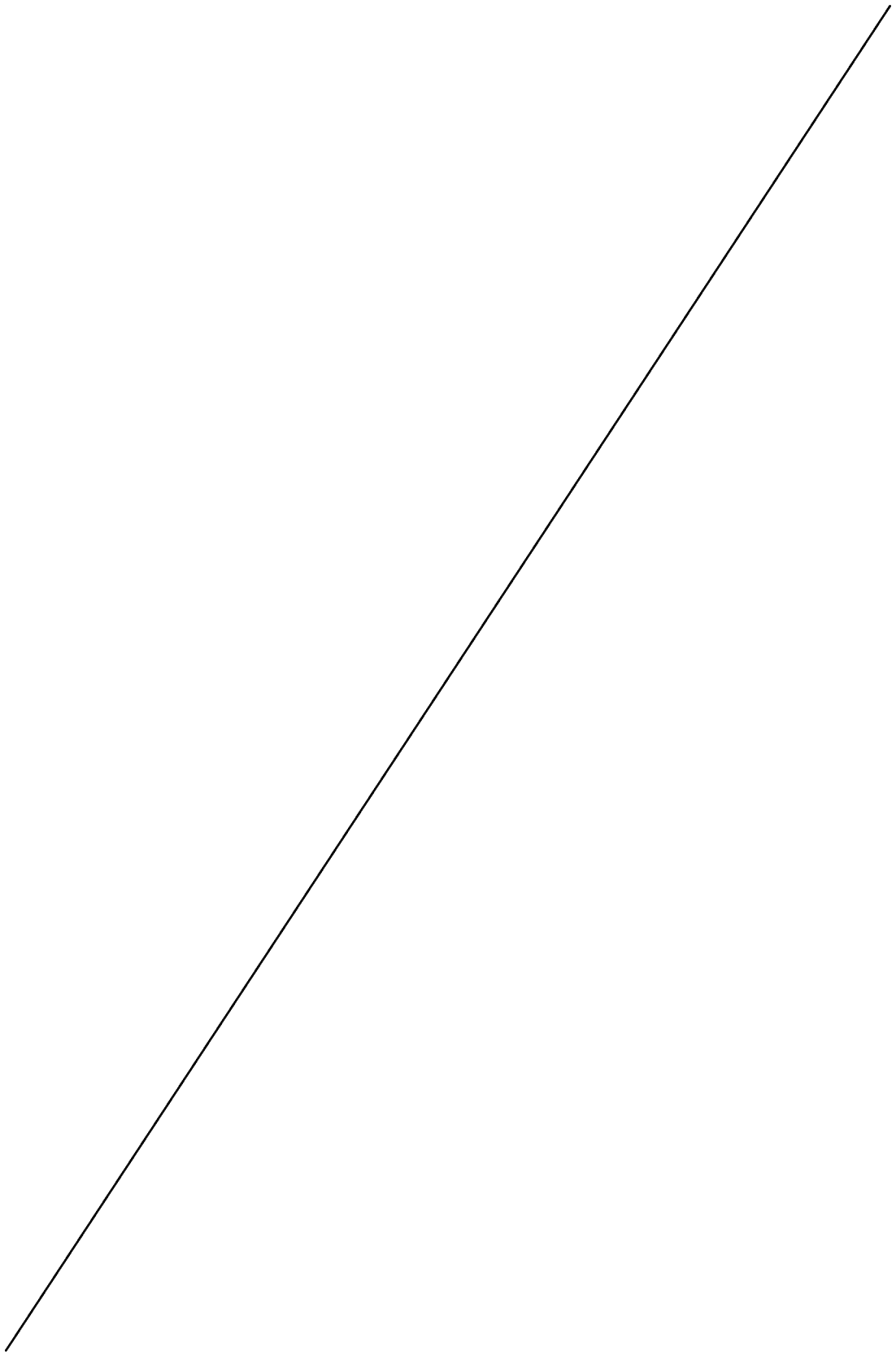
O uso de microgéis para controlar as propriedades de elastômeros é conhecido (por exemplo, EP-A-405216, DE-A-4220563, GB-PS 1078400, DE 19701487, DE 19701489, DE 19701488, DE 19834804, DE 19834803, DE 19834802, DE 19929347, DE 19939865, DE 19942620, DE 19942614, DE 10021070, DE 10038488. DE 10039749, DE 10052287, DE 10056311 e DE 10061174). O uso de microgéis de CR, BR e NBR em misturas com borrachas conapresentando ligações duplas é reivindicado nas publicações EP-A-405216, DE-A-4220563 e em GB-PS-1078400. DE 19701489 descreve o uso de microgéis subseqüentemente modificados em misturas com borrachas conapresentando ligações duplas, tais como NR, SBR e BR.

O uso de microgéis para a preparação de elastômeros termoplásticos não está na doutrina de quaisquer desses relatórios descritivos.

Chinese Journal of Polymer Science, volume 20, N° 2 (2002), 93-98 descreve microgéis que são completamente reticulados por radiação de alta energia e seu uso para aumentar a resistência a impacto de plásticos. US 20030088036 A1 descreve similarmente composições de resinas termoendurecíveis reforçadas, para a preparação de cujas partículas de microgéis reticulados por radiação são igualmente misturadas com prepolíme-

Segue-se folha 1a

ros termoendurecíveis (vide também EP 1262510 A1). Nessas publicações, uma fonte de cobalto radiativo é mencionada como a fonte de radiação preferida para a preparação de partículas de microgéis. Partículas de microgel



Segue-se folha 2

bem homogeneamente reticuladas são obtidas pelo emprego de reticulação por radiação. Contudo, uma desvantagem desse tipo de reticulação é, em particular, que uma transferência desse processo de instalação de escala laboratorial para larga escala industrial não é realística tanto em aspectos econômicos como em aspectos de segurança de trabalho. Microgéis, que não são reticulados por radiação de alta energia, não são usados nas publicações mencionadas. Além disso, se microgéis completamente reticulados por radiação são usados, a mudança de módulo da fase de matriz para a fase dispersa é direta. Como resultado, sob tensão súbita, efeitos de rasgamento podem ocorrer entre a matriz e a fase dispersa, por meio de que as propriedades mecânicas, as propriedades de intumescimento e a rachadura por corrosão em tensão etc. estão comprometidas.

DE 3920332 descreve composições de resinas reforçadas com borracha, que compreendem (i) uma resina de matriz tendo uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 0°C e (ii) 1 a 60 % em peso de partículas de borracha dispersas nas resinas de matriz. As partículas dispersadas são caracterizadas em que elas são feitas de copolímeros em bloco hidrogenados de um dieno conjugado e um composto vinílico aromático. As partículas têm necessariamente duas temperaturas de transição vítrea, uma sendo -30°C ou mais baixa. As partículas têm uma estrutura de microfase de microfases separadas com segmentos duros e segmentos macios, em que os segmentos duros e os segmentos macios são laminados uns com os outros alternativamente na forma de camadas múltiplas concêntricas. A preparação dessas partículas específicas é bastante dispendiosa, já que uma solução em solventes orgânicos deve ser preparada primeiramente a partir das substâncias de partida para as partículas (copolímeros em bloco). Na segunda etapa, água e opcionalmente emulsificantes são adicionados, a fase orgânica é dispersa em unidades adequadas, o solvente é então extraído e as partículas dispersadas em água são então fixadas por reticulação com um peróxido. Além disso, é muito difícil produzir tamanhos de partículas de menos que 0,25 µm por esse processo, o que é uma desvantagem para as propriedades de fluxo.

DE 3922103 refere-se a um processo para a preparação de misturas de polímeros termoplásticos, sob a forma de pó, a partir de emulsões aquosas, por coagulação combinada de uma partícula, copolímero similar à borracha parcialmente reticulada e uma resina termoplástica. Os copolímeros similares à borracha parcialmente reticulada são copolímeros de enxerto e têm uma estrutura de núcleo-centro. Eles são, portanto, copolímeros não aleatórios. Composições de elastômero termoplástico não são mencionadas. Além do mais, os copolímeros de borracha obtidos por esse processo são parcialmente reticulados e têm uma baixa densidade de reticulação, de modo que o índice de intumescimento é relativamente alto. Tais copolímeros similares à borracha, com um baixo grau de reticulação, têm uma baixa estabilidade dimensional quando incorporados a resinas termoplásticas ou termoplásticos e sofrem cisalhamento, e os fragmentos se combinam juntos para formar pilhas irregularmente moldadas. As não-homogeneidades resultantes acarretam falhas na superfície dos artigos termoplásticos moldados (formação de manchas). Tais copolímeros de enxerto similares à borracha com um baixo grau de reticulação são, portanto, desvantajosos.

US 5536613 descreve um processo para a preparação de uma composição tonalizadora que compreende uma resina tonalizadora que é uma resina termoplástica parcialmente reticulada. Contudo, essa publicação menciona somente partículas termoplásticas. Não são descritas partículas de borracha.

DE 10035493 descreve um processo para a preparação de partículas de borracha reticulada. DE 10035493 também se refere ao uso das partículas de borracha reticulada como uma carga em borracha e termoplásticos. Contudo, a preparação de composições de elastômero termoplástico não é descrita. O uso de partículas de borracha reticuladas como carga implica também o uso de partículas de microgel duro, que têm altas temperaturas de transição vítrea de convencionalmente acima de 100°C e são reticuladas com grandes quantidades de peróxido, de modo que não possam resultar em elastômeros termoplásticos.

JP 02053803 descreve similarmente microgéis tendo um teor de

estireno de pelo menos 70 % em peso, que têm, assim, temperaturas de transição vítrea de mais que 50°C, o que significa dizer que são termoplásticos. Composições de elastômero termoplástico não podem, portanto, ser formados.

US 4173556 descreve composições "elastoplásticas" de borracha e poliamida. Essas composições são preparadas por dois processos diferentes. O primeiro processo é o processo de vulcanização dinâmica, como mencionado acima. O segundo processo compreende incorporação da borracha por trituração. A preparação e incorporação de microgéis não estão descritas.

Objeto

Materiais de polímeros podem ser classificados em vários grupos, de acordo com sua construção estrutural, suas propriedades de deformação mecânica e, por conseguinte, suas propriedades e campos de uso. Tradicionalmente, por outro lado, existem os termoplásticos amorfos ou parcialmente cristalinos, que compreendem cadeias longas de polímero não reticulado. A temperatura ambiente, os termoplásticos são de duro-quebradiços a viscoelásticos. Esses materiais são plastificados por pressão e temperatura e podem ser moldados por esse meio. Por outro lado, existem elastômeros ou materiais de borracha. Elastômeros são um produto de borracha reticulada. Esse pode ser borracha natural ou sintética. As borrachas podem ser processadas somente no estado não reticulado. Elas têm então propriedades viscoplásticas. Somente quando produtos químicos de reticulação, tais como, por exemplo, enxofre ou peróxido, são misturados é um produto de vulcanização ou a borracha elástica obtida mediante aquecimento subseqüente. Durante essa "operação de vulcanização", as moléculas de borracha frouxamente fixas são ligadas quimicamente umas as outras pela construção de ligações químicas. Como resultado, o precursor amorfo, a borracha, é convertido no elastômero com a elasticidade típica de borracha. A operação de vulcanização não é reversível, salvo com destruição térmica ou mecânica.

Elastômeros termoplásticos (doravante abreviados para TPEs)

mostram um comportamento completamente diferente. Os materiais tornam-se plásticos mediante aquecimento e elásticos de novo mediante resfriamento. Em contraste com a reticulação química de elastômeros, reticulação física existe aqui. TPEs, por conseguinte, estão entre termoplásticos e elastômeros em sua estrutura e em suas propriedades, e eles combinam a fácil processabilidade de termoplásticos com as propriedades essenciais de borracha. Acima da Tg até o ponto de fusão ou até a temperatura de amolecimento, TPEs comportam-se como elastômeros, mas são termoplasticamente processáveis em temperaturas maiores. Por reticulação física, por exemplo, via regiões (parcialmente) cristalinas, uma estrutura termorreversível com propriedades elásticas é formada mediante resfriamento.

Em contraste com o processamento de borracha, processamento de materiais de TPEs é baseado não em um processo a frio/quente, mas em processo quente/frio. Levando em conta as propriedades de fusão de viscosidade estrutural pronunciada ou propriedades de amolecimento, acima de tudo no caso de materiais de TPE flexíveis, altamente elásticos, os processos típicos de termoplásticos, tais como moldagem por injeção, extrusão, artigos ocos, moldagem por sopro e termoconformação, podem ser usado para processar TPEs. As propriedades dos produtos dependem primariamente da estrutura e da morfologia da fase; em ligas elastoméricas, por exemplo, o tamanho de partícula, a distribuição de tamanho de partícula ou a extensão de partícula da fase dispersa desempenha um grande papel. Essas características estruturais podem ser influenciadas dentro de certos limites durante o processamento. Uma outra vantagem essencial de materiais de TPE sobre os elastômeros quimicamente reticulados convencionais é para ser visto na adequabilidade, em princípio, para reciclagem. Como com todos os plásticos, uma degradação em viscosidade que aumenta com o número de etapas processuais é também encontrada nos materiais de TPE, mas, entretanto, leva a deterioração não significante das propriedades de produto.

Desde a descoberta de TPEs, essa classe de material é distinguida pelo fato de que ele é transformado pela combinação de uma fase du-

ra e uma fase macia. Os TPEs conhecidos até hoje são divididos em dois grupos principais:

- copolímeros em bloco e
- ligas de termoplásticos com elastômeros.

Copolímeros em bloco:

A composição dos co-monômeros determina a razão de fase dura para fase macia, e determina que fase é a matriz e quais são as propriedades finais. Uma verdadeira morfologia é detectável em nível molecular se, por exemplo, o componente em déficit se agrega ou cristaliza. Um problema com esses materiais é a dependência de temperatura dessa fixação física da morfologia, isto é, há uma temperatura limite, na qual cessa a fixação da morfologia. Isso pode causar problemas durante processamento devido a mudanças associadas das propriedades.

Copolímeros em bloco incluem, por exemplo, copolímeros em bloco de estireno (TPE-S), tais como tipos de butadieno (SBS), isopreno (SIS) e etileno-butileno (SEBS), copolímeros em bloco de poliéter/poliamida (TPE-A), copoliésteres termoplásticos, poliéterc-ésteres (TPE-E) e poliuretanos termoplásticos (TPE-U), que são descritos em mais detalhes abaixo em conexão com os materiais de partida, que podem ser usados de acordo com a invenção.

O segundo grupo principal do material de TPE compreende as ligas elastoméricas. Ligas elastoméricas são combinações ou misturas de polímeros que contêm tanto teor de termoplástico como de elastômero. Elas podem ser preparadas por "combinação", isto é, mistura intensiva de materiais brutos em um aparelho misturador (misturador interno, extrusora ou similares). Podem ocorrer as mais diversas razões de mistura entre a fase dura e a fase macia. A fase macia pode ser tanto não reticulada (TPE-0) como reticulada (TPE-V). Na combinação ideal de TPE, são preferidas partículas pequenas de elastômeros, que são uniformemente distribuídas em dispersão fina na matriz termoplástica. Quanto mais fina a distribuição e quanto mais alto o grau de reticulação das partículas de elastômeros, mais pronunciadas serão as propriedades elásticas do TPE resultante. Essas combinações de

TPE são preparadas, por exemplo, pela assim chamada "vulcanização dinâmica" ou extrusão reativa, em que as partículas de borracha são reticuladas "in situ" durante a mistura e processo de dispersão (vide, por exemplo, US 5013793). Por conseguinte, o perfil de propriedades dessas combinações depende consideravelmente do teor, do grau de reticulação e da dispersão das partículas de borracha. As combinações mais diversas podem ser preparadas por essa tecnologia de composição. Nesse contexto, as propriedades fisiomecânicas e também a resistência química e compatibilidade com respeito aos meios de contato são substancialmente determinadas pelas propriedades individuais dos componentes da combinação. Certas propriedades físicas podem ser aperfeiçoadas por otimização da "qualidade da combinação" e do grau de reticulação. Entretanto, é um aspecto caracterizador dessa classe que a fase dispersa seja irregularmente moldada e grosseiramente dispersada. Quanto menos compatíveis forem os polímeros, mais grosseira será a estrutura formada. As combinações não compatíveis, tais como, por exemplo, uma fase dispersa de borracha NBR em uma matriz PP, são de interesse industrial, em particular. De modo a aperfeiçoar a compatibilidade nesses casos e assim influenciar, na maneira, desejada as propriedades finais do material formado, um agente homogeneizador pode ser adicionado antes da vulcanização dinâmica. Cerca de 1 % do agente homogeneizador é suficiente para muitos casos de uso. Os agentes homogeneizadores são, via de regra, baseados em copolímeros em bloco, em que os blocos são em cada caso compatíveis com uma das fases de combinação. Aqui, ambas as fases podem ser ou de fase contínua ou de fase descontínua, dependendo das razões de quantidades. Até hoje não foi possível ajustar a morfologia desse material de modo confiável. Grandes quantidades do agente homogeneizador, quando apropriado, são necessárias para produzir particularmente fases dispersas finamente divididas, mas esses por sua vez influenciam, adversamente, as propriedades do material final. Produtos de vulcanização termoplásticos industrialmente preparados e obteníveis comercialmente mostram um máximo da distribuição do diâmetro da fase dispersa entre 2 µm e 4 µm, com elementos de volume individuais até 30 µm.

Dentre as ligas elastoméricas, as combinações mais comuns são baseadas em EPDM com PP. Ainda, ligas elastoméricas são baseadas em combinações de NR/PP (borracha natural termoplástica), combinações de NBR/PP (NBR = borracha de acrilonitrila/butadieno), combinações de IIR (XIIR)/PP (borrachas de butila ou de halobutila como constituintes de fase elastomérica), combinações de EVA/PVDC (combinação de "Alcryn" de etileno/borracha de acetato de vinila (EVA) e poli(cloreto de vinilideno (PVDC) como a fase termoplástica) e combinações de NBR/PVC. Contudo, devido à formação "*in situ*" da fase dispersa e o grande número de parâmetros aqui envolvidos, um ajuste alvejado do morfologia da fase dispersa e portanto um ajuste alvo das propriedades desejadas dos TPEs nesses TPEs de combinação de polímeros é praticamente impossível.

Portanto, os presentes inventores tinham o objetivo de descobrir novas composições tendo propriedades de elastômeros termoplásticos, que podem ser facilmente preparadas de materiais de partida que são conhecidos *per se* cujas propriedades podem ser ajustadas de uma maneira simples e previsível. Deve ser possível preparar as novas composições em grande escala industrial e elas não vão apresentar problemas de segurança do trabalho. Além disso, efeitos de rasgamento entre a matriz e a fase dispersa, de modo que a propriedades mecânicas, as propriedades de intumescimento e a rachadura por corrosão sob tensão etc fiquem comprometidas, não devem ocorrer nas composições sob tensão súbita. A preparação dos microgéis para a composição deve ser simples e permitir o ajuste das distribuições de tamanhos de partícula das partículas de microgel, de um modo controlado, para tamanhos médios de partícula bem pequenos.

Descrição da Invenção

Os inventores verificaram de modo completamente surpreendente que é possível proporcionar composições tendo uma nova composição de propriedades por incorporação de microgéis reticulados que são baseados em homopolímeros ou copolímeros aleatórios e não são reticulados por radiação de alta energia em materiais termoplásticos. Ao proporcionar a nova composição, surpreendentemente, tem sido possível por esse meio superar

as desvantagens acima mencionadas dos termoplásticos convencionais e TPEs e ao mesmo tempo fornecer composições de elastômero termoplástico com excelentes propriedades de uso. Já que as composições de elastômero termoplástico são obtidas por incorporação de microgéis em materiais termoplásticos, é possível separar o ajuste da morfologia da fase dispersa da preparação de material de TPE, espacialmente e com respeito ao tempo. O estabelecimento da morfologia pode ser reproduzido de modo confiável, já que a fase dispersa é um microgel, cuja morfologia pode ser controlada de um modo conhecido durante a preparação, e não mais sofre, substancialmente, alterações durante incorporação no material termoplástico. Nas composições preparadas de acordo com a invenção, a microestrutura de polímero, tanto da fase dispersa como da fase contínua, pode ser variada dentro de limites amplos, de modo que TPEs feitos sob encomenda possam ser preparados de quaisquer materiais termoplásticos desejados, o que não era possível pelos processos, até hoje, para a preparação de TPEs convencionais. Por meio de controle do grau de reticulação e funcionalização na superfície e no núcleo dos microgéis dispersados, as propriedades desejadas dos TPEs resultantes podem ser posteriormente controladas. A temperatura de transição vítrea da fase dispersa de microgel pode ser ajustada também de um modo controlado dentro dos limites de -100°C a menos que 50°C, como resultado do que, as propriedades dos TPEs resultantes podem por sua vez ser ajustadas de uma maneira controlada. A diferença em temperaturas de transição vítrea entre a fase dispersa e a fase contínua pode ser assim também ajustada de um modo controlado e pode estar, por exemplo, entre 0°C e 250°C. Com a nova classe de TPEs fornecidos pela invenção, é, além disso, possível combinar polímeros termodinamicamente compatíveis e termodinamicamente incompatíveis para render novos TEPs, que não eram acessíveis pelos processos convencionais. Nos novos TPEs proporcionados pela invenção, a fase dispersa e a fase contínua pode, em cada caso, ser a fase dura e a fase macia. Pelo controle das propriedades dos microgéis e das razões das quantidades, a fase dispersa pode estar presente na matriz em cachos agregados ou distribuição uniforme e em todas as formas intermediá-

rias.

Isso não é possível no caso dos TPEs preparados por processos convencionais, em que a fase dispersa é formada *in situ* durante a preparação dos TPEs.

Além disso, os inventores constataram, de forma surpreendente, que não somente elastômeros termoplásticos podem ser preparados por incorporação de microgéis nos termoplásticos, mas também por incorporação de microgéis em, por exemplo, elastômeros termoplásticos preparados por processos convencionais, as propriedades destes, tais como, por exemplo, estabilidade dimensional e transparência, podem ser aperfeiçoadas de modo controlado.

As composições de acordo com a invenção podem ser preparadas em escala industrial por um processo simples, sem o uso de microgéis reticulados por radiação de alta energia. Os microgéis usados de acordo com a invenção permitem uma mudança menos direta de módulo entre a fase de matriz e a fase dispersa, que leva a um aperfeiçoamento nas propriedades mecânicas da composição.

É particularmente surpreendente que quando elastômeros termoplásticos são usados como componente (A), as propriedades físicas, tais como, por exemplo, transparência e resistência a óleos, podem ser aperfeiçoadas por incorporação dos microgéis (B) preparados de acordo com a invenção.

A presente invenção proporciona assim uma composição de elastômero termoplástico, que compreende pelo menos um material termoplástico (A) e pelo menos um microgel (B), que é baseado em homopolímeros ou copolímeros aleatórios e não é reticulado por radiação de alta energia.

Microgel ou fase de microgel (B)

O microgel (B) usado na composição de acordo com a invenção é um microgel reticulado com base em homopolímeros e copolímeros aleatórios. Os microgéis usados de acordo com a invenção são, portanto, homopolímeros reticulados ou copolímeros aleatórios reticulados. Os termos homo-

polímeros e copolímeros aleatórios são conhecidos do versado no assunto e estão explicados, por exemplo, em Volmert, Polymer Chemistry, Springer 1973.

O microgel reticulado (B) usado na composição de acordo com a invenção é um microgel que não está reticulado por radiação de alta energia. Aqui, radiação de alta energia significa convenientemente radiação eletromagnética tendo um comprimento de onda de menos que 0,1 µm.

O uso de microgéis reticulados de forma completa e homogênea por radiação de alta energia é uma desvantagem, por que ele praticamente não pode ser implementado em larga escala industrial e apresenta problemas de segurança do trabalho. Ademais, efeitos de rasgamento entre a fase de matriz e a dispersa, como resultado dos quais as propriedades mecânicas, as propriedades de intumescimento e a rachadura por corrosão sob tensão etc. ficam comprometidas, ocorrem sob tensão súbita em composições que foram preparadas usando microgéis, que são reticulados de forma completa e homogênea por radiação de alta energia.

As partículas primárias do microgel (B) que estão contidas na composição de acordo com a invenção têm uma geometria aproximadamente esférica. De acordo com DIN 53206:1992-08, partículas primárias são as partículas de microgéis dispersas na fase coerente, que podem ser detectadas como individuais por métodos físicos adequados (microscópio eletrônico) (cf. Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1988). Uma geometria "aproximadamente esférica" significa que as partículas primárias dispersadas dos microgéis formam substancialmente uma área circular detectável quando uma seção delgada é vista com um microscópio eletrônico (cf., por exemplo, figura 1). As composições de acordo com a invenção diferem assim consideravelmente das fases dispersas produzidas por processos *in situ*, que são em geral maiores e têm uma forma irregular (cf., por exemplo, figura 3). As partículas de microgel dispersadas de acordo com a invenção retêm sua forma substancialmente esférica uniforme resultante do processo de preparação separado para os microgéis, praticamente sem alteração em dispersão no material termoplástico. Uma diferenciação

simples entre as composições contendo microgel de acordo com a invenção e TPEs convencionalmente preparados é facilmente possível com a ajuda desse critério. Nos TPEs preparados convencionalmente, a fase dispersa não tem morfologia uniforme, e por essa razão partículas primárias individualizadas não podem ser localizadas nela.

Todos os TPEs conhecidos, em particular TPE-Us ou TPE-As, por exemplo, podem ser usados como a fase contínua nas composições de acordo com a invenção. O ponto de distorção de calor dos TPEs, em partículas dos TPE-Us ou TPE-As, pode ser aperfeiçoado de um modo completamente surpreendente por incorporação dos microgéis (B) nos TPEs conhecidos, em particular TPE-Us ou TPE-As. Em particular, a transparência das composições contendo microgel de acordo com a invenção com base em TPE-U ou TPE-A é também aperfeiçoada. Os TPE-Us conhecidos não são transparentes, enquanto as composições contendo microgéis de acordo com a invenção com base em TPE-U são transparentes. Por incorporação dos microgéis em TPE-As, por exemplo, além das suas propriedades óticas, tal como transparência, sua resistência a óleos pode ser surpreendentemente bastante aperfeiçoada.

Nas partículas primárias do microgel (B), que estão contidas na composição de acordo com a invenção, o desvio dos diâmetros de uma partícula primária individual, definida como

$$[(d1 - d2)/d2]x100,$$

em que d1 e d2 são quaisquer dois diâmetros desejados de qualquer seção desejada da partícula primária e d1 é > d2, é, preferivelmente, menor que 250 %, mais preferivelmente, menos que 200 %, ainda mais preferivelmente menos que 100 %, ainda de mais preferência menos que 50 %.

Preferivelmente, pelo menos 80 %, mais preferivelmente pelo menos 90 %, ainda mais preferivelmente pelo menos 95 % das partículas primárias do microgel têm um desvio dos diâmetros, definido como

$$[(d1 - d2)/d2]x100,$$

em que d1 e d2 são quaisquer dois diâmetros desejados de qualquer seção desejada da partícula primária e d1 é > d2, de menos que 250 %, mais pre-

ferivelmente, menos que 200 %, ainda mais preferivelmente menos que 100 %, ainda de mais preferência menos que 50 %.

O desvio mencionado acima dos diâmetros das partículas individuais é determinado pelo seguinte método. Uma fotografia TEM de uma seção delgada da composição de acordo com a invenção é primeiramente produzida conforme descrito nos exemplos. Uma fotografia de microscopia eletrônica de transmissão é então produzida em uma ampliação de 10.000 vezes a 85.000 vezes. Em uma área de 833,7 x 828,8 nm, o maior diâmetro e o menor diâmetro são determinados manualmente como d1 e d2 em 10 partículas primárias de microgel. Se o desvio definido acima em pelo menos 80 %, mais preferivelmente pelo menos 90 %, ainda mais preferivelmente pelo menos 95% das partículas primárias de microgel medidas está em cada caso abaixo de 250 %, mais preferivelmente abaixo de 100 %, ainda de maior preferência menos que 80 %, de maior preferência 50%, as partículas primárias de microgel têm a característica de desvio definida acima.

Se a concentração dos microgéis na composição é tão alta que as partículas primárias de microgel visíveis se sobrepõem consideravelmente, a capacidade de avaliação pode ser aperfeiçoada por diluição adequada da amostra sob medição.

Na composição de acordo com a presente invenção, as partículas primárias do microgel (B) têm preferivelmente um diâmetro médio de partícula de 5 a 500 nm, mais preferivelmente 20 a 400, ainda mais preferivelmente 30 a 300, mesmo de maior preferência de 40 a 100 nm (valores de diâmetro com DIN 53206).

Já que a morfologia dos microgéis não se altera substancialmente quando da incorporação no material termoplástico (A), o diâmetro médio de partícula das partículas primárias dispersadas corresponde substancialmente ao diâmetro médio de partícula do microgel usado.

Na composição de acordo com a invenção, os microgéis (B) empregados convenientemente têm teores que são insolúveis em tolueno a 23°C (teor de gel) de pelo menos cerca de 70 % em peso, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 % em peso, ainda mais preferivelmente pelo

menos cerca de 90 % em peso. O teor que é insolúvel em tolueno é aqui determinado em tolueno a 23°C. Nesse método, 250 mg do microgel são intumescidos em 25 mL de tolueno, por 24 horas, a 23°C, durante agitação. Após centrifugação a 20.000 rpm, o teor insolúvel é separado e secado. O teor de gel é dado pelo quociente do resíduo seco e a quantidade pesada separada e é estabelecido em percentagem em peso.

Na composição de acordo com a invenção, os microgéis (B) empregados convenientemente têm um índice de intumescimento em tolueno, a 23°C, de menos que cerca de 80, mais preferivelmente menos que 60, ainda mais preferivelmente menos que 40. Portanto, os índices de intumescimento dos microgéis (Qi) podem estar particular e preferivelmente entre 1 - 15 e 1 - 10. O índice de intumescimento é calculado do peso do microgel contendo solvente (após centrifugação a 20.000 rpm), que foi intumescido em tolueno, a 23°C, por 24 horas e o peso do microgel seco.

Qi = peso úmido do microgel/ peso seco do microgel.

Para determinar o índice de intumescimento, 250 mg do microgel são intumescidos em 25 mL de tolueno, por 24 horas, durante agitação.O gel é removido por centrifugação e pesado, e então secado a peso constante a 70°C e pesado novamente.

Na composição de acordo com a invenção, os microgéis (B) empregados convenientemente têm temperaturas de transição vítrea Tg de -100°C a +50°C, mais preferivelmente -80°C a +20°C.

Na composição de acordo com a invenção, os microgéis (B) empregados convenientemente têm uma faixa de transição vítrea maior que 5°C, preferivelmente maior que 10°C, mais preferivelmente maior que 20°C. Microgéis que têm um tal faixa de transição vítrea são, via de regra, não reticulados de forma completa e homogênea - em contraste com os microgéis reticulados de forma completa e homogênea por radiação. Isso significa que a alteração do módulo da fase de matriz para fase dispersa não é direta. Como resultado, efeitos de rasgamento, sob tensão súbita, entre a fase de matriz e a fase dispersa não ocorrem, assim, as propriedades mecânicas, as propriedades de intumescimento e a rachadura por corrosão sob tensão etc.

são vantajosamente influenciadas.

A temperatura de transição vítrea (Tg) e a faixa de transição vítrea (ΔTg) dos microgéis são determinadas por meio de calorimetria de varredura diferencial (DSC). Dois ciclos de resfriamento negativo/aquecimento positivo são realizados para a determinação de Tg e ΔTg. Tg e ΔTg são determinadas no segundo ciclo de aquecimento positivo. Para a determinação, 10 a 12 mg do microgel selecionado são introduzidos em uma recipiente de amostra para DSC (vasilha de alumínio padrão) da Perkin-Elmer. O primeiro ciclo de DSC foi realizado inicialmente resfriando-se a amostra para -100°C com nitrogênio líquido e então aquecendo para +150°C, a uma taxa de 20 K/min. O segundo ciclo de DSC é iniciado por imediato resfriamento negativo da amostra tão logo uma temperatura de amostra de +150°C seja alcançada. O resfriamento negativo é realizado a uma taxa de aproximadamente 320 K/min. No segundo ciclo de aquecimento positivo, a amostra é aquecida para +150°C uma vez mais, como no primeiro ciclo. A taxa de aquecimento no segundo ciclo é novamente de 20K/min. Tg e ΔTg são determinadas em um gráfico na curva de DSC da segunda operação de aquecimento positivo. Para essa finalidade, três linhas retas são desenhadas na curva de DSC. A primeira linha reta é posicionada na seção de curva da curva de DSC abaixo da Tg, a segunda linha reta é posicionada na ramificação de curva que corre através da Tg que tem o ponto de inflexão e a terceira linha reta é posicionada na ramificação da curva da curva de DSC acima da Tg. Três linhas retas com dois pontos de intersecção são obtidas dessa maneira. Os dois pontos de intersecção, cada um, são caracterizados por uma temperatura característica. A temperatura de transição vítrea Tg é obtida como a média dessas duas temperaturas e a faixa de transição vítrea ΔTg é obtida da diferença entre as duas temperaturas.

Os microgéis (B), que são baseados em homopolímeros ou copolímeros aleatórios, não são reticulados por radiação de alta energia e estão contidos na composição, de acordo com a invenção, podem ser preparados de uma maneira conhecida per se (vide, por exemplo, EP-A- 405 216, EP-A-854171, DE-A-4220563, GB-PS 1078400, DE 197 01 489.5, DE 197

01 488.7, DE 198 34 804.5, DE 198 34 803.7, DE 198 34 802.9, DE 199 29 347.3, DE 199 39 865.8, DE 199 42 620.1, DE 199 42 614.7, DE 100 21 070.8, DE 100 38 488.9, DE 100 39 749.2, DE 100 52 287.4, DE 100 56 311.2 e DE 100 61 174.5). O uso de microgéis de CR, BR e NBR em mistura com borrachas conapresentando ligações duplas é reivindicada nas patentes/pedidos de patente EP-A 405 216, DE-A 4220563 e em GB-OS 1078400. DE 197 01 489.5 descreve o uso de microgéis subseqüentemente modificados em misturas com borrachas conapresentando ligações duplas, tais como NR, SBR e BR. De acordo com a invenção, microgéis são convenientemente entendidos como significando partículas de borracha que são obtidas, em particular, por reticulação das seguintes borrachas:

BR: polibutadieno.

ABR: copolímeros de butadieno/éster C_{1-4} alquílico de ácido acrílico,

IR: poliisopreno,

SBR: copolímeros de estireno aleatório/butadieno apresentando teores de estireno de 1 a 60, preferivelmente 50 a 50 % em peso.

X-SBR: copolímeros de estireno carboxilado/butadieno,

FM: borracha fluorada,

ACM: borracha de acrilato,

NBR: copolímeros de polibutadieno/acrilonitrila apresentando teores de acrilonitrila de 5 a 60, preferivelmente, 10-50 % em peso,

X-NBR: borrachas nitrílicas carboxiladas,

CR: policloropreno,

IIR: copolímeros de isobutileno/isopreno apresentando teores de isopreno de 0,5 a 10 % em peso,

BIIR: copolímero isobutileno bromado/isopreno apresentando teores de bromo de 0,1 a 10 % em peso,

CIIR: copolímeros de isobutileno clorado/isopreno apresentando teores de bromo de 0,1 a 10 % em peso,

HNBR: borrachas nitrílicas parcial e completamente hidrogenadas,

EPDM: copolímeros de etileno/propileno/dieno,

EAM: copolímeros de etileno/acrilato,

EVM: copolímeros de etileno/acetato de vinila,

CO e

ECO: borrachas de epicloroidrina,

Q: borrachas de silicone,

AU: poliésterc-polímeros de uretano,

EU: poliéterc-polímeros de uretano,

ENR: borracha natural epoxidada ou suas misturas.

As substâncias de partida de microgel não-reticulado são convenientemente preparadas pelos seguintes métodos:

1. Polimerização em emulsão

2. Látices de ocorrência natural, tal como, por exemplo, látex de borracha natural, podem, além disso, ser empregados.

Na composição de elastômero termoplástico de acordo com a invenção, os microgéis (B) usados são preferivelmente aqueles que são obteníveis por polimerização em emulsão e reticulação.

Os seguintes monômeros que podem passar por polimerização de radical livre são empregados, por exemplo, na preparação, por polimerização em emulsão, dos microgéis usados de acordo com a invenção: butadieno, estireno, acrilonitrila, isopreno, ésteres de ácido acrílico e ácido metacrílico, tetrafluoretileno, fluoreto de vinilideno, hexafluorpropeno, 2-clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno e ácidos carboxílicos que contêm ligações duplas, tais como, por exemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido itacônico etc, compostos hidróxi contendo ligações duplas, tais como, por exemplo, metacrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxietila e metacrilato de hidroxibutila, (met)acrilatos com funcionalidade amina, acroleína, N-vinil-2-pirrolidona, N-alil-uréia e N-alil-tiouréia, ésteres de ácido sec-amino-(met)acrílico, tais como metacrilato de 2-terc-butilaminoetila e 2-terc-butil-amino-etilmetacrilamida etc. A reticulação do gel de borracha por ser obtida diretamente durante a polimerização em emulsão, tal como por copolimerização com compostos multifuncionais tendo uma ação de reticulação, ou por reticulação subseqüente conforme descrição abaixo. Reticulação direta durante a polimerização em emulsão é preferida. Comonômeros multifuncio-

nais preferidos são compostos tendo pelo menos dois, preferivelmente 2 a 4 ligações duplas C=C copolimerizáveis, tais como diisopropenilbenzeno, divinil benzeno, éter divinílico, divinil sulfona, ftalato de dialila, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenileno maleimida, 2,4-toluilenobis (maleimida) e/ ou trimelitato de trialila, Compostos que são, além disso, possíveis são os acrilatos e metacrilatos de polihídricos, preferivelmente C_2-C_{10} alcoóis bi a tetraídricos, tais como etileno glicol, propano-1,2-diol, butanodiol, hexanodiol, polietileno glicol tendo de 2 a 20, preferivelmente 2 a 8 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol A, glicerol, trimetilpropano, pentaeritritol e sorbitol, com poliésteres insaturados de di- e polióis alifáticos e ácido maléico, ácido fumárico e/ ou ácido itacônico.

A reticulação para render microgéis de borracha durante polimerização em emulsão pode ser também realizada continuando-se a polimerização até altas conversões, ou no processo de alimentação de monômeros por polimerização com altas conversões internas. A realização da polimerização em emulsão em ausência de reguladores é também uma outra possibilidade.

Para a reticulação das substâncias de partida de microgel não reticuladas ou fracamente reticuladas, após a polimerização em emulsão, os látices que são obtidos na polimerização em emulsão são, mais preferivelmente, empregados. Látices de borracha natural podem ser também reticulados dessa maneira.

Substâncias químicas adequadas tendo ação de reticulação são, por exemplo, peróxidos orgânicos, tais como peróxido de dicumila, peróxido de t-butil cumila, bis-(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de di-t-butila, 2,5-diidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, 3,2,5-diidroperóxido de 2,5-dimetilhexina, peróxido de dibenzoíla, peróxido de bis-(2,4-diclorobenzoíla) e perbenzoato de t-butila, e compostos azo orgânicos, tais como azo-bis-isobutironitrila e azo-bis-cicloexanonitrila, bem como compostos di- e polimercaptos, tais como dimercaptoetano, 1,6-dimercaptoexano, 1,3,5-trimecaptotriazina e borrachas de polissulfeto terminado em mercapto, tais como produtos de reação terminados em mercapto de bis-cloroetilformal com polissul-

feto de sódio.

A temperatura ótima para realizar a pós-reticulação depende, naturalmente, da reatividade do agente de reticulação, e a pós-reticulação pode ser realizada a temperaturas de temperatura ambiente até aproximadamente 180°C, opcionalmente sob pressão aumentada (nesse contexto vide Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª Edição, volume 14/2, página 848). Peróxidos são agentes de reticulação particularmente preferidos.

A reticulação de borrachas contendo ligações duplas C=C para render microgéis pode ser realizada também em dispersão ou emulsão com hidrogenação parcial simultânea, opcionalmente completa, da ligação dupla C=C por hidrazina, como descrita na US 5.302.696 ou US 5.442.009, ou opcionalmente outros agentes de hidrogenação, por exemplo, complexos de hidretos organometálicos.

Um aumento no tamanho de partícula por aglomeração pode ser opcionalmente realizado antes, durante ou depois da pós-reticulação.

No processo de preparação usado de acordo com a invenção, microgéis incompletamente, homogeneamente reticulados, que podem ter as vantagens descritas acima são sempre obtidos.

Microgéis que podem ser usados para a preparação da composição de acordo com a invenção são tanto microgéis não modificados, que contêm substancialmente grupos não reativos, em particular na superfície, e microgéis modificados com grupos funcionais, em particular na superfície. Os últimos microgéis podem ser preparados por reação química dos microgéis já reticulados com substâncias químicas que são reativas com respeito às ligações duplas C=C. Essas substâncias químicas reativas são, em particular, aqueles compostos que com a ajuda dos quais grupos polares, tais como, por exemplo, aldeído, hidroxila, carboxila etc. e grupos contendo enxofre, tais como, por exemplo, mercapto, ditiocarbamato, polissulfeto, xantogenato, tiobenzotiazol e/ ou grupos ácido ditiofosfórico e/ ou grupos ácido dicarboxílico insaturado, podem ser ligados quimicamente aos microgéis. Isso também se aplica a N,N'-m-fenilenodiamina. O objetivo da modificação

do microgel é aperfeiçoamento na compatibilidade do microgel com a matriz de modo a atingir uma boa capacidade distributiva durante a preparação e uma boa ligação.

Métodos particularmente preferidos de modificação são enxertar microgéis com monômeros funcionais e reação com agentes de baixo peso molecular.

Para enxerto dos microgéis com monômeros funcionais, a dispersão aquosa de microgel é convenientemente usada como o material de partida, que é levado a reagir com monômeros polares, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, (met)acrilato de hidroxietila, (met) acrilato de hidroxipropila, (met)acrilato de hidroxibutila, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrila, acroleína, N-vinil-2-pirrolidona, N-alil-uréia e N-alil-tiouréia, e ésteres de ácido sec-amino-(met)acrílico, tais como metacrilato de 2-terc-butilaminoetila, e 2-terc-butil amino etil metacrilamida, sob as condições de polimerização em emulsão de radical livre. Microgéis tendo uma morfologia de núcleo/centro, em que o centro deve ter uma alta compatibilidade com a matriz, são obtidos dessa maneira. É desejável para o monômero usado na etapa de modificação ser enxertado tão quantitativamente quanto possível no microgel não modificado. Os monômeros funcionais são convenientemente medidos antes da reticulação completa dos microgéis.

Os seguintes reagentes são possíveis em particular para a modificação de superfície dos microgéis com agentes de baixo peso molecular: enxofre elementar, sulfeto de hidrogênio e/ ou alquilpolimercaptans, tais como 1,2-dimercaptoetano ou 1,6-dimercaptoexano, além disso, dialquil- e dialquilarilditiocarbamato, tais como os sais de metal alcalino de dimetilditiocarbamato e/ ou dibenzil ditiocarbamato, ainda alquil e arilxantogenatos, tais como etilxantogenato de potássio e isopropilxantogenato de sódio, bem como reação com os sais de metal alcalino ou sais de metal alcalino-terroso de ácido dibutilditiofosfórico e ácido dioctilditiofosfórico bem como ácido dodecilditiofosfórico. As reações mencionadas podem ser vantajosamente também realizadas em presença de enxofre, sendo o enxofre co-incorporado com a formação de ligações polissulfídicas. Inibidores de radicais livres, tais

como peróxidos orgânicos e inorgânicos e/ ou iniciadores azo, podem ser adicionados para a adição desse composto.

É também possível uma modificação de microgéis contendo ligações duplas, tais como, por exemplo, por ozonólise e por halogenação com cloro, bromo e iodo. Uma outra reação de microgéis modificados, tal como a preparação de microgéis modificados por grupos hidroxila a partir de microgéis epoxidados, é também entendida como modificação química de microgéis.

Em uma modalidade preferida, os microgéis são modificados por grupos hidroxila, em particular também na sua superfície. O teor de grupo hidroxila dos microgéis é determinado como o número de hidroxilas com a dimensão mg de KOH/g de polímero por reação com anidrido e titulação do ácido acético assim liberado com KOH, de acordo com DIN 53240. O número de hidroxilas dos microgéis está entre 0,1 e 100, ainda mais preferivelmente entre 0,5 e 50 mg de KOH/g de polímero.

A quantidade de agente modificador depende da atividade deste e das exigências impostas pelo caso individual e está na faixa de 0,05 a 30 % em peso, com base na quantidade total de microgel de borracha empregado, e 0,5 a 10 % em peso, com base na quantidade total de gel de borracha, é particularmente preferida.

As reações de modificação podem ser realizadas a temperaturas de 0 a 180°C, preferivelmente 20 a 95°C, opcionalmente uma pressão de bar. As modificações podem ser feitas em microgéis de borracha em substância ou na forma de sua dispersão, sendo possível o uso de solventes orgânicos inertes ou também água como o meio de reação no último caso. A modificação é particular e preferivelmente realizada em uma dispersão aquosa da borracha reticulada.

O uso de microgéis não modificados é preferido em particular no caso de materiais termoplásticos apolares (A), tais como, por exemplo, no caso de polipropileno, polietileno e copolímeros em bloco com base em estireno, butadieno e isopreno (SBR, SIR), bem como copolímeros em bloco de isopreno/estireno hidrogenados (SEBS) e TPE-Os e TPE-Vs convencionais

etc.

O uso de microgéis modificados preferidos em particular no caso de materiais termoplásticos polares (A), tais como PA, TPE-A, PU, TPE-U, PC, PET, PBT, POM, PMMA, PVC, ABS, PTFE, PVDF etc.

O diâmetro médio dos microgéis preparados pode ser ajustado com alta acurácia, por exemplo, 0,1 micrômetro (100 nm) ± 0,01 micrômetro (10 nm), de modo que seja alcançada, por exemplo, uma distribuição de tamanho de partícula em que pelo menos 75 % de todas as partículas de microgel estão entre 0,095 micrômetro e 0,105 miocrômetro de tamanho. Outros diâmetros médios dos microgéis, em particular na faixa entre 5 e 500 nm, podem ser estabelecidos com a mesma acurácia (pelo menos 75 % em peso de todas as partículas ficam em torno do máximo da curva de distribuição dos tamanhos de partícula integrados (determinada por difusão de luz) em uma faixa de ± 10 % acima e abaixo do máximo), e empregados. Como resultado, a morfologia dos microgéis dispersos na composição de acordo com a invenção pode ser ajustada com "exata acurácia" e as propriedades da composição de acordo com a invenção e dos plásticos preparados a partir dela, por exemplo, podem ser ajustadas. A preparação de microgéis particularmente finamente divididos por polimerização em emulsão é realizada por controle dos parâmetros reacionais de um modo conhecido per se (vide, por exemplo, H. G. Elias, Makromoleküle, volume 2, Technologie, 5ª Edição, 1992, página 99 e seguintes).

Não é possível para a morfologia da fase dispersa dos TPEs preparados de acordo com a técnica anterior por "processamento reativo *in situ*" ou vulcanização dinâmica ser ajustada com essa precisão.

Os microgéis preparados dessa forma podem ser trabalhados, por exemplo, por evaporação, coagulação, por co-coagulação com um polímero de látex adicional, por coagulação por congelamento (cf. US-PS 2187146) ou por secagem por aspergidor. Auxiliares de fluxo comercialmente disponíveis, tal como, por exemplo, $CaCO_3$, podem ser também adicionados no caso de trabalhar por secagem com aspergidor.

Materiais termoplásticos (A)

Na composição de acordo com a invenção, os materiais termoplásticos (A) preferivelmente empregados têm uma temperatura de amolecimento Vicat de pelo menos 50°C, mais preferivelmente pelo menos 80°C, ainda mais preferivelmente 100°C.

A temperatura de amolecimento Vicat é determinada de acordo com DIN EN ISO 306: 1996.

Na composição de acordo com a invenção, o material termoplástico (A) é convenientemente selecionado de polímeros termoplásticos (A1) e elastômeros termoplásticos (A2).

Se os polímeros termoplásticos (A1) são usados como o material de partida da composição de acordo com a invenção, as composições de elastômero termoplástico são formadas por incorporação dos microgéis usados de acordo com a invenção.

Por outro lado, se elastômeros termoplásticos (A2) são usados como o material de partida da composição de acordo com a invenção, as propriedades dos elastômeros termoplásticos são retidas, e as propriedades dos elastômeros termoplásticos (A2) podem ser modificadas de uma maneira controlada, conforme mostrado abaixo, pela adição dos microgéis (B) de composição adequada e morfologia adequada.

Assim, as propriedades dos TPEs conhecidos, tais como TPE-U e TPE-A, tais como, em particular, ponto de distorção de calor e transparência dos TPE-Us ou resistência dos TPE-As a óleos, podem ser aperfeiçoadas por incorporação dos microgéis (B).

Na composição de acordo com a invenção, a diferença em temperatura de transição vítrea entre o material termoplástico (A) e o microgel (B) está convenientemente entre 0 e 250°C.

Na composição de acordo com a invenção, a razão em peso de material termoplástico (A)/microgel (B) é, convenientemente, de 1:99 a 99:1, preferivelmente de 10:90 a 90:10, particularmente preferível de 20:80 a 80:20.

Se polímeros termoplásticos (A1) são usados como os materiais termoplásticos (A), a razão em peso de (A1)/(B) é preferivelmente de 95:5 a

30:70.

Se elastômeros termoplásticos (A2) são usados como os materiais termoplásticos (A), a razão em peso (A2)/(B) é de preferivelmente 98:2 a 20:80, mais preferivelmente de 95:5 a 20:80.

A invenção inclui também o uso de composição de elastômero termoplástico de acordo com a invenção como uma assim chamada bateladada-mestre (concentrado) para incorporação nos materiais termoplásticos. Tais bateladas-mestre têm, naturalmente, altas concentrações de microgel, tal como mais que 30 % em peso.

Polímeros termoplásticos (A1)

Os polímeros termoplásticos (A1), que podem ser empregados na composição de elastômero termoplástico de acordo com a invenção, por exemplo, termoplásticos padrão, os assim chamados tecno-termoplásticos e os assim chamados termoplásticos de alta performance (cf. H. G. Elias Makromoleküle, volume 2, 5ª Edição, Hüthig & Wepf Verlag, 1992, página 443 e seguintes).

Os polímeros termoplásticos (A1), que podem ser empregados na composição de acordo com a invenção incluem, por exemplo, materiais termoplásticos apolares, tais como, por exemplo, polipropileno, polietileno, tais como HDPE, LDPE e LLDPE, popliestireno etc., materiais termoplásticos polares, tais como PU, PC, EVM, PVA, PVAC, polivinilbutiral, PET, PBT, POM, PMMA, PVC, ABS, AES, SAN, PTFE, CTFE, PVF, PVDF, poliimidas e PA, tais como, em particular, PA6 (náilon), mais preferivelmente, PA-4, PA-66 (Perlon), PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, Pa-612, PA-MXD6 etc.

Polímeros termoplásticos preferidos (A1) dos quais as composições de elastômeros de acordo com a invenção são preparadas incluem: PP, PE, PS, PU, PC, SAN, PVC e PA.

Elastômeros termoplásticos (A2)

Os elastômeros termoplásticos (A2), que podem ser empregados na composição de elastômero termoplástico contendo microgel de acordo com a invenção, incluem, por exemplo, elastômeros termoplásticos conhecidos da técnica anterior, os quais já estão mencionados acima, tais co-

mo os copolímeros em bloco, tais como copolímeros em bloco de estireno (TPE-S:SBS, SIS, e copolímeros em bloco hidrogenados de isopreno/estireno (SEBS)), poliamidas termoplásticas (TPE-A), copoliésteres termoplásticos (TPE-E), poliuretanos termoplásticos (TPE-U), as combinações de termoplásticos e elastômeros, tais como poliolefinas termoplásticas (TPE-O) e produtos de vulcanização termoplásticos (TPE-V), combinações de NR/PP (borracha natural termoplástica), combinações de NBR/PP, combinações de IIR (XIIR)/PP, combinações de EVA/PVDC, combinações de NBR/PVC etc. Além disso pode se fazer referência à descrição dos TPEs mencionados acima da técnica anterior.

Exemplos de copolímeros em bloco, que podem ser, preferivelmente usados, de acordo com a invenção, como o elastômero termoplástico (A2) incluem os seguintes: Copolímeros em bloco de estireno (TPE-S).

A estrutura de três blocos de dois blocos com terminação de poliestireno termoplástico e um bloco de meio elastomérico caracteriza este grupo. Os segmentos duros de poliestireno formam domínios, isto é, elementos de pequeno volume com características uniformes de material, que agem tecnicamente como sítios físicos de reticulação tridimensional para os segmentos macios flexíveis. Uma distinção é feita entre os seguintes copolímeros em bloco de estireno de acordo com a natureza do bloco do meio: butadieno (SBS), isopreno (SIS) e tipos de etileno/butileno (SEBS). Tipos de copolímeros em bloco ramificados podem ser preparados por ligação via centros multifuncionais.

Copolímeros em bloco de poliéter/poliamida (TPE-A)

Os copolímeros em bloco com base em poliéter (éster)/poliamida são formados por inserção de grupos poliéter (éster) em cadeias moleculares de poliamida. Os blocos de poliéter (éster) formam os segmentos macios e elásticos, enquanto os blocos de poliamida duros assumem a função da fase dura termoplástica. Os segmentos duros obtêm sua alta resistência mecânica devido a uma alta densidade de grupos aromáticos e/ ou grupos amida, que são responsáveis por formação de ponte de hidrogênio, para reticulação física das duas fases.

Copoliésteres termoplásticos, poliéterc-ésteres (TPE-E)

Copoliésteres termoplásticos são construídos alternativamente a partir de segmentos duros de poliéster e componentes macios de poliéter. Os blocos de poliéster, formados de dióis (por exemplo, butano-1,4-diol) e ácidos dicarboxílicos (por exemplo, ácido tereftálico) são esterificados em uma reação de condensação com poliéteres de cadeia longa que contêm grupos de terminação hidroxila. Faixas de dureza muito diferentes podem ser estabelecidas, dependendo do comprimento dos segmentos duros e segmentos macios.

Poliuretanos termoplásticos (TPE-U)

Os copolímeros em bloco de poliuretano são sintetizados por poliadição de dióis e diisocianatos. Os segmentos macios formados a partir da reação entre diisocianato e uma função poliol como componentes elásticos sob tensão mecânica. Os segmentos duros (grupos uretano) servindo como sítios de reticulação são obtidos por reação do diisocianato com um diol de baixo peso molecular para extensão de cadeia. Como com os tipos TPE-S, os segmentos duros finamente divididos formam domínios que efetuam uma quase-reticulação via pontes de hidrogênio ou geralmente via estados de ordem que, em cada caso, dois ou mais domínios entram em uma relação um com o outro. Cristalização dos segmentos duros pode ocorrer aqui. Uma distinção é feita entre poliéster, poliéter e tipos de poliéster/poliéter quimicamente combonados, dependendo do diol empregado como o monômero de partida.

Com respeito ao segundo subgrupo dos TPE termoplástico (A2), as ligas elastoméricas, referência pode ser feita às afirmações feitas acima em conexão com a técnica anterior. Ligas elastoméricas, que podem ser usadas de acordo com a invenção, incluem, por exemplo, as seguintes: combinações de EPDM/PP.

Terpolímeros de EPDM são empregados, via de regra, para a fase de borracha, e polipropileno é comumente usado como a poliolefina. A fase macia pode estar presente tanto na forma não reticulada (TPE-0) como na forma reticulada (TPE-V). Com um teor predominante de PP, o termo-

plástico é a fase contínua. Com um teor muito alto de elastômero, a estrutura pode ser também invertida, de modo que resultam combinações de EPDM reforçadas com PP. Portanto, essa classe de ligas de elastômero cobre uma extensa faixa de dureza. Todos os representantes são distinguidos por uma alta resistência à radiação UV e ozônio e a vários meios orgânicos e inorgânicos. Por outro lado, a resistência a solventes alifáticos e aromáticos é de pobre a moderada.

Combinações de NR/PP (borracha natural termoplástica)

De um modo similar a EPDM, NR pode ser também composta com PP e ainda com misturas de PP/PE para dar uma borracha natural termoplasticamente processável (TPNR). Reticulação dinâmica de NR ocorre geralmente em presença de peróxidos, acima de 170°C. Em comparação com produtos de vulcanização de NR convencionais, combinações de TPNR têm uma resistência significantemente maior a intempérie e a ozonônio.

Combinações de NBR/PP

No caso de combinações de polímeros, borracha de acrilonitrila/butadieno (NBR) pré-reticulada ou parcialmente reticulada é dispersa como a fase elastomérica na fase dura de PP. Características distintivas dessas misturas são altas resistências a combustíveis, óleos, ácidos e álcalis e a ozônio e influências da ação do tempo.

Combinações de IIR(XIIR)/PP

Borrachas butílicas ou de halobutila são os constituintes da fase elastomérica nesta classe. Com base em uma borracha de dieno tendo caráter apolar (comparável a NR/R), as excelentes propriedades de permeação da borracha butílica com respeito a vários gases são utilizadas para o perfil de propriedades das combinações de TPE obteníveis por combinação com PP.

Combinações de EVA/PVDC

Essas são baseadas em uma combinação de borracha de etileno/acetato de vinila (EVA) e poli(cloreto de vinilideno) (PVDC) como a fase termoplástica. O perfil de propriedades na faixa de dureza média de 60 a 80 ShA é caracterizado por uma boa resistência a óleo e uma excelente resis-

tência à intempérie.

Combinações de NBR/PVC

Essas combinações de polímeros, que são principalmente preparadas para aperfeiçoar a propriedades de PVC plasticizado são misturas de borracha de acrilonitrila/butadieo (NBR) e poli(cloreto de vinila)(PVC). No caso de exigências por uma melhor resistência a óleos e gorduras, em particular, graus de PVC plasticizados com altos teores de plastificante não mais podem ser usados (extração de palstificante). No caso de combinações de NBR/PVC, NBR age como um plastificante polimérico não extraível e pode ser misturado com PVC em, virtualmente, qualquer razão.

Elastômeros termoplásticos particularmente preferidos (A2) incluem: TPE-U, TPE-A e TPE-V.

Composições de elastômero termoplástico (A2) particulamente preferidas incluem: TPE-U, TPE-A e TPE-V.

Composições de elastômero termoplástico preferidas de acordo com a invenção compreendem TPE-U, TPE-A, PA ou PP como o material termoplástico (A) e microgéis de NBR ou SBR reticulada, que podem ser modificadas com OH.

As seguintes combinações de componentes (A) e (B) são particularmente preferidos:

Material termoplástico (A)	Microgel (B) com base em
TPE-U	SBR (modificada com OH) reticulada com peróxido
PP	SBR (modificada com OH) reticulada com EGDMA
PP	SBR (não modificada) reticulada com DVB
TPE-A	SBR (modificada com OH) reticulada com EGDMA
PP	NBR reticulada com peróxido
PA	NBR reticulada com peróxido

As composições de acordo com a invenção comportam-se como elastômeros termoplásticos, isto é, elas combinam a vantagem de processabilidade termoplástica com as propriedades de elastômeros conforme descrição na introdução, em conexão com os TPEs da técnica anterior.

As composições, de acordo com a invenção, podem compreen-

der adicionalmente pelo menos um aditivo para plásticos convencional, tais como cargas inorgânicas e/ ou cargas orgânicas, plastificantes, pigmentos inorgânicos e/ ou pigmentos orgânicos, agentes à prova de fogo, agentes contra pestes, tal como, por exemplo, cupim, agentes contra picadas de marta etc. e outros aditivos convencionais para plásticos. As composições, de acordo com a invenção, podem conter esses em uma quantidade de até cerca de 40 % em peso, preferivelmente até cerca de 20% em peso com base na quantidade total da composição.

As composições de acordo com a invenção são obteníveis por mistura de pelo menos um material termoplástico (A) e pelo menos um microgel (B) reticulado que não é reticulado pelo uso de radiação de alta energia.

Além disso, a presente invenção refere-se ao uso de microgéis (B) reticulados que não são reticulados pelo uso de radiação de alta energia em materiais termoplásticos (A). Com respeito às variantes preferidas dos componentes (A) e (B), deve se feita referência aqui às explanações acima.

Preparação das composições de acordo com a presente invenção

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação das composições de acordo com a invenção por mistura de pelo menos um material termoplástico (A) e pelo menos um microgel (B). A preparação das composições de acordo com a invenção é, em geral, executada de modo que o microgel (B) seja preparado separadamente antes da mistura com o material termoplástico (A).

As composições de acordo com a invenção compreendendo (opcionalmente) microgel (B) modificado e o material termoplástico (A) podem ser preparadas de vários modos. Por outro lado, é naturalmente possível misturar os componentes individuais. Unidades que são úteis para isso são, por exemplo, laminadores, laminadores de rolos múltiplos, dissolvedores, misturadores internos ou também extrusoras misturadoras.

As unidades misturadoras conhecidas da tecnologia de plásticos e borracha (Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 24ª Edição, página 61 e página 148 e seguintes; DIN 24450; Mischen Von Kunststoff- und Kautschuk-

produkten, VDI- Kunstsofftechnik, página 241 e seguintes), tais como, por exemplo, co-amassadores, extrusoras de parafuso único (com elementos misturadores especiais), extrusoras de parafuso duplo, extrusoras em cascata, extrusoras desvolatizadoras, extrusoras de parafusos múltiplos, extrusoras de disco aparafusado, amassadores de parafuso e extrusoras de engrenagem planetária, bem como reatores de múltiplos eixos, são além disso adequados como a unidade misturadora. Extrusoras de parafuso duplo, em que os parafusos giram na mesma direção, com desvolatilização (extrusoras de engrenagem planetária com desvolatização) são preferivelmente usadas.

Adicional mistura das composições de acordo com a invenção de (opcionalmente) microgel modificado (B) e os materiais termoplásticos (A) com cargas adicionais e opcionalmente substâncias auxiliares convencionais, como mencionadas acima, pode ser realizada em unidades misturadoras convencionais, tais como, laminadores, misturadores internos, cilindros de laminadores múltiplos, dissolvedores ou também extrusoras misturadoras. Temperaturas de mistura preferidas são da temperatura ambiente (23°C) a 280°C, preferivelmente cerca de 60°C a 200°C.

Além disso, a invenção refere-se ao uso das composições de acordo com a invenção para a produção de artigos moldados termoplasticamente processáveis e os artigos moldados obteníveis das composições de acordo com a invenção. exemplos de tais artigos moldados incluem: tomadas e conexões para soquetes, elementos amortecedores, em particular elementos antivibração e antichoque, elementos para abafamento acústico, perfis, filmes, em particular filmes amortecedores, esteiras para piso, revestimentos, em particular forros para sapatos, sapatos, em partícular botas para esquiar, solas de sapatos, componentes eletrônicos, invólucros para componentes eletrônicos, ferramentas, artigos moldados decorativos, materiais compósitos, moldados para automóveis etc.

Os artigos moldados de acordo com a invenção podem ser produzidos a partir das composições de acordo com a invenção por processamentos convencionais para elastômeros termoplásticos, tais como extrusão por fusão, calandragem, IM, CM e RIM.

A invenção é ainda explicada com respeito aos seguintes exemplos. Contudo, a invenção não está limitada ao conteúdo descrito nos exemplos.

EXEMPLOS:

1. Preparação de microgéis (B)

Exemplo de preparação 1:

(microgel com base em NBR proveniente de reticulação com peróxido (OBR 1102 C))

O microgel de NBR OBR 1102 C é preparado conforme descrito em DE 19701487. Um látex de NBR é usado como o material de partida. O látex de NBR tem as seguintes características: teor de acrilonitrila incorporada: 43 % em peso, concentração de sólidos: 16 % em peso, pH: 10,8, diâmetro das partículas de látex (d_z): 140 nm, densidade de partícula: 0,9984 g/cm^3, o teor de gel do látex é de 2,6 % em peso, o índice de intumescimento do teor de gel em tolueno é 18,5 e a temperatura de transição vítrea (Tg) é -15°C.

7 phr de peróxido de dicumila (DCP) são empregados para a preparação de OBR 1102 C.

Dados característicos do microgel obtido estão resumidos na tabela 1.

Exemplo de preparação 2:

(microgel com base em SBR proveniente de reticulação com peróxido (OBR 1046 C))

O microgel foi preparado por reticulação de um látex de SBR com 40 % em peso de estireno incorporado (Krylene 1721 da Bayer, França) em forma de látex com 1,5 phr de peróxido de dicumila (DCP) e subseqüente grafitização com 5 phr de metacrilato de hidroxietila (HEMA).

A reticulação de Krylene 1721, com peróxido de dicumila, foi realizada como descrita nos exemplos 1)-4) de US 6127488, 1,5 phr de peróxido de dicumila sendo empregado para a reticulação. O látex Krylene 1721 no qual o microgel se baseia tem as seguintes características:

concentração de sólidos: 21 % em peso; pH: 10,4; diâmetro das partículas

de látex: d10 = 40 nm; d_z = 53 nm; d80 = 62 nm; SA_{spec} = 121; densidade de partícula: 0,9673 g/cm^3, o teor de gel do microgel é de 3,8 % em peso, o índice de intumescimento do teor de gel é 25,8 e a temperatura de transição vítrea (Tg) é -31,5°C.

Após reação com 1,5 phr de peróxido de dicumila, o produto apresenta os seguintes dados característicos:

concentração de sólidos: 21 % em peso; pH: 10,2; diâmetro das partículas de látex: d10 = 37 nm; d50 = 53 nm; d80 - 62 nm; densidade de partícula: 0,9958 g/cm^3, o teor de gel do microgel é 90,5 % em peso; o índice de intumescimento do teor de gel é 5,8 e a temperatura de transição vítrea (Tg) é -6,5°C.

A modificação com hidroxila do látex de SBR reticulado com 1,5 phr é realizado por grafitização com 5 phr de metacrilato de hidroxietila. A reação com HEMA, a estabilização e o desenvolvimento do látex modificado com hidroxila foram realizados conforme descritos em US 6399706, exemplo 2.

Os dados característicos do microgel de SBR modificada com hidroxila estão resumidos na tabela 1.

Antes do uso do microgel em TPU, ele é secado até peso constante em uma cabine de secagem a vácuo da Heraeus Instruments, modelo Vacutherm VT 6130, sob 100 mbar.

Exemplo de preparação 3:

(microgel com base em SBR proveniente de polimerização direta; reticulação com DVB (OBR1126E)).

Esse microgel foi preparado por copolimerização de 23 % de estireno, 76 % de butadieno e 1 % de divinilbenzeno em emulsão.

Exemplo de preparação 4:

Microgel com base em BR modificada com hidroxila, preparado por polimerização em emulsão direta usando o dimetacrilato de etileno glicol de comonômero de reticulação (OBR 1118).

325 g do sal de Na de um ácido alquilsulfônico de cadeia longa (330 g de Mersolat K30/95 da Bayer AG) e 235 g do sal de Na de ácido nafa-

taleno-sulfônico ligado em ponte com metileno (Baykanol PQ da Bayer AG) são dissolvidos em 18,71 kg de água e a solução é inicialmente introduzida em uma autoclave de 40 L. A autoclave é evacuada e carregada, três vezes, com nitrogênio. Depois disso, são adicionados 9,200 kg de butadieno, 550 g de dimetacrilato de etileno glicol (90 % puro), 312 g de metacrilato de hidroxietila (96 %) e 0,75 g de hidroquinona-éter monometílico. A mistura de reação é aquecida para 30°C, durante agitação. Uma solução aquosa consistindo em 170 g de água, 1,69 g de ácido etilenodiaminatetraacético (Merck-Schuchradt), 1,35 g de sulfato de ferro (II)*7H_2o, 3,47 g de Rongalit C (Merck-Schuchradt) e 5,24 g de fosfato trissódico*12H_2O é então aí medida. A reação é então iniciada por adição de uma solução aquosa de 2,8 g de hidroperóxido de p-mentano (Trigonox NT 50 da AKZO-Degussa) e 10,53 g de Mersolat K 30/95, dissolvidos em 250 g de água. Depois de um tempo de reação de 5 horas, a mistura é pós-ativada com uma solução aquosa consistindo em 250 g de água, em que 10,53 g de Mersolat K30/95 e 2,8 g de hidroperóxido de p-mentano (Trigonox NT 50) são dissolvidos. Quando uma conversão de polimerização de 95-99 % é atingida, a polimerização é interrompida por adição de uma solução aquosa de 25,53 g de dietilhidroxilamina, dissolvidos em 500 g de água. Depois disso, monômeros não reagidos são removidos do látex por extração com vapor d'água. O látex é filtrado e, como no exemplo 2 de US 6399706, estabilizante é adicionado e o produto é coagulado e secado.

Os dados característicos do gel de SBR estão resumidos na tabela 1.

Exemplo de preparação 5

(microgel com base em NBR proveniente de reticulação com peróxido (OBR 1102 B))

Um microgel com base em NBR proveniente de reticulação com peróxido foi preparado como no exemplo de Preparação 1 com DCP de 5 em vez de 7 phr.

Tabela 1: Propriedades dos microgéis (B)

Exemplo de Preparação 1	Nome do Produto	Tipo de microgel	Reticulação [phr]	D_z [phr]	AS Esp. [m^2/g]	Densidade [g/cm_3]	Teor de [% em peso]	QI	Tg [°C]	ΔTg [°C]	Nº OH [mg	Nº ácido KOH/ gpol
1	OBR 1102 C	NBR	DCP/7	132	462	1,0236	93,7	7,9	-0,5	15,8	16,4	2,3
2	OBR 1046 C	SBR	DCP/1,5	51	117	1,0112	96,3	5,9	4,5	33,8	10,3	8,4
3	OBR 1126 E	SBR	DVB/1,0	-	-	-	83,4	14,7	-58,5	10,6	9,5	13,2
4	OBR 1118	BR	EGDMA/ 5%	50	166	0,9245	99,1	7,7	-79	7,6	21,9	3,4
5	OBR 1102 B	NBR	DCP/5	129	478	1,0184	94,3	8,8	-1,5	13,2	18	3,1

As abreviaturas na tabela têm os seguintes significados:

OH number: número de OH

Nº ácido: Número de ácido

DCP: peróxido de dicumila

EGDMA: dimetacrilato de etileno glicol

phr: partes por 100 partes de borracha

AS esp.: área superficial específica em m^2/g

I_z: de acordo com DIN 53206, o diâmetro I_z é definido como o valor médio ou central acima e abaixo do qual, em cada caso, fica metade de todo os tamanhos de partícula. O diâmetro das partículas de látex é determinado por meio de ultracentrifugação (W. Scholtan, H. Lange "Bestimmung der Teilchengrössenverteilung Von Latices mit der Ultrazentrifuge", Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (1972), volume 250, exemplar 8). Os valores de diâmetro no látex e para as partículas primárias nas composições de acordo com a invenção são praticamente os mesmos, já que o tamanho de partícula das partículas de microgel fica praticamente inalterada durante a preparação da composição de acordo com a invenção.

QI: índice de intumescimento

Tg: temperatura de transição vítrea

ΔTg: faixa de transição vítre a

Para a determinação de Tg e ΔTg, é usado o aparelho DSC-2 da Perkin-Elmer.

Índice de intumescimento QI

O índice de intumescimento QI foi determinado como segue:

O índice de intumescimento é calculado do peso do microgel contendo solvente em tolueno a 23°C, por 24 horas e o peso do microgel seco:

QI = peso úmido do microgel/peso seco do microgel.

Para determinar o índice de intumescimento, 250 mg do microgel são intumescidos em 25 mL de tolueno por 24 horas, durante agitação. O gel (úmido) intumescido com tolueno é pesado, após centrifugação a 20.000 rpm, e então secado até peso constante a 70°C e pesado de novo.

Número de OH (número de hidroxila)

O número de OH (número de hidroxila) é determinado de acordo com DIN 53240 e corresponde à quantidade de KOH em mg, que é equivalente à quantidade de ácido acético que é liberada durante acetilação de 1 g de substância com anidrido acético.

Número de ácido

O número de ácido é determinado de acordo com DIN 53402 como já mencionado acima e corresponde à quantidade de KOH em mg que é necessária para neutralizar 1 g do polímero.

Teor de gel

O teor de gel corresponde ao teor que é insolúvel em tolueno a 23°C. Ele é determinado como descrito acima.

Temperatura de transição vítrea

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas como mencionado acima.

Faixa de transição vítrea:

A faixa de transição vítrea foi determinada como mencionado acima.

2. Instruções gerais para o processo de misturar em um misturador interno:

A preparação das composições de acordo com a invenção é realizada com um misturador interno de laboratório (Rheocord 90, câmara misturadora Rheomix 600 E, Haake), com rotores tangenciais, refrigeração por ar comprimido e um volume de câmara de 350 cm^3. Mistura é realizada a uma velocidade de 100 rpm, uma temperatura inicial na câmara de 160°C e um nível de preenchimento de 70 %.

Misturas são preparadas com um microgel de borracha (B)/ material termoplástico (A) nas razões estabelecidas de, por exemplo, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 e 10/90. Para isto, o termoplástico é inicialmente introduzido na mistura e fundido em 4 minutos. O microgel é então medido aí, o êmbolo é fechado e os componentes são misturados por 8 minutos. Um aumento de temperatura ocorre durante esse procedimento. O torque passa através de um máximo com um platô final. Depois da mistu-

ra, amostras oticamente homogêneas, que têm aproximadamente a cor do microge,l são retiradas.

3. Detecção da morfologia

A morfologia é detectada com a ajuda de fotografias por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e com a ajuda de microscopia de força atômica (AFM).

1. TEM:

Preparação de amostra para a análise por microscopia eletrônica de transmissão.

Crio-ultramicrotomia

Procedimento:

Seções delgadas tendo uma espessura de seção de aproximadamente 70 nm foram produzidas sob condições crio por meio de lâminas de diamante. Para aperfeiçoar o contraste, OsO_4 pode ser usado como um meio de contraste.

As seções delgadas foram transferidas para tela de cobre, secadas e inicialmente avaliadas por sobre uma área extensa no TEM. Depois disso, com uma voltagem em aceleração de 80 kV a uma ampliação de 12.000 vezes, área exibida = 833,7* 828,8 nm, seções de imagens características foram armazenadas e avaliadas por meio de software de imagem digital para fins de documentação.

2.AFM: modelo Topometrix TMX 2010.

Para análise, seções claras foram preparadas e transferidas para o microscópio AF. As fotografias foram produzidas pelo método de formação de imagens em camadas.

Se a concentração do microgel é muito alta, isto é, as partículas primárias se sobrepõem, uma diluição pode ser realizada de antemão.

exemplo 1

(Composição de acordo com a invenção com base em PP)

O microgel OBR 1118 do exemplo de Preparação 4 é misturado com PP Atofina PPH 3060 (produzido por ATOFINA) como descrito abaixo. A preparação da composição é realizada com uma extrusora de laboratório

(ZSK 25, fabricante Krupp Werner u. Pfleiderer, Stuttgart; diâmetro de parafuso d = 25 mm, l/d > 38; produtividades: 2,0 a 5,0 kg/h; velocidades: 100 a 220 rpm) com eixos funcionando na mesma direção. Imisção é realizada a uma velocidade de 100 a 200 rpm, uma temperatura de zona de admissão de 160°C e uma produtividade de 5 kg/h. Misturas tendo razão em peso de MG/PP de 5/95 %, 10/90 %, 15/85 %, 20/80 %, 25/75 %, 30/70 % e 35/65 % são preparadas. Para isto, PP e MG são inicialmente medidos, continuamente, na extrusora via balanças de medidas gravimétricas. Um aumento na temperatura para 180°C a 195°C ocorre na extrusora. Após o processamento, amostras oticamente homogêneas, que têm aproximadamente a cor do microgel, são retiradas.

TPE-V preparado convencionalmente (Borracha Santoprene 201-87) da Advanced Elastomer Systems (M1) é empregado como referência para TPF-Vs com base em microgel.

As composições/espécimes de teste obtidas mostraram as seguintes propriedades:

Tabela 2: Resultados do teste físico das misturas de microgel/TPEV de acordo com a invenção analisada (M2 a M7) e do TPE-V (M1)

Material		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Borracha Santopreno 201-87		100	0	0	0	0	0	0	0
Atofina PPH 3060	[%]	0	95	90	85	80	75	70	65
OBR1118	[%]	0	5	10	15	20	25	30	35
Dureza, teste imediato	Shore A	87	-	-	-	96	92	89	86
Resistência à tração	[MPa]	15,9	34	30,6	27,1	22,7	19,8	19,2	18,5
Elongação na ruptura	[%]	530	15	30	57	89	133	210	270
Módulo a 100 % de elongação	[MPa]	6,9	-	-	-	-	7,4	7,6	7,9

Exemplo 2

(Composição de acordo com a invenção com base em PP)

O microgel do exemplo 2 (OBR 1046 C) é misturado com PP Atofina PPH 3060 (produzido por ATOFINA) conforme descrito abaixo. A preparação da composição é realizada com uma extrusora de laboratório (ZSK 25, do fabricante Krupp Werner u. Pfleiderer, Stuttgart; diâmetro de parafuso d = 25 mm, l/d > 38; velocidades de processamento: 2,0 a 3,5 kg/h, velocidades: 100 a 200 rpm), com eixos funcionando na mesma direção. A mistura é realizada em uma velocidade de 100 a 220 rpm, uma temperatura de zona de admissão de 165°C e uma velocidade de processamento de 5 kg/h. São preparadas misturas tendo uma razão em peso de MG/PP, por exemplo, de 5/95 %, 10/90 %, 15/85 %, 20/80 %, 25/75 %, 30/70 % e 35/65 %. Para isto, PP e MG são, primeiro, continuamente medidos na extrusora via balanças de medidas gravimétricas. Um aumento da temperatura para 190 a 210°C ocorre na extrusora. Após processamento, amostras oticamente homogêneas, que têm aproximadamente a cor do microgel são retiradas.

Um TPE-V preparado convencionalmente (Borracha Santoprene 201-87) da Advanced Elastomer Systems (M1) é empregado como referência para TPE-Vs com base em microgel.

As composições/espécimes de teste obtidas mostraram as seguintes propriedades:

Tabela 3: Resultados do teste físico das misturas de microgel/TPE-V de acordo com a invenção analisada (M2 e M3) e do TPE-V (M1)

Material		M1	M2	M3
Borracha Santopreno 201-87		100	0	0
Atofina PPH 3060	[%]	0	70	65
OBR 1046C	[%]	0	30	35
Dureza, teste imediato	Shore A	87	93	88
Resistência à tração	[MPa]	15,9	23,2	19,8
Elongação na ruptura	[%]	530	168	250
Módulo a 100 % de elongação	[MPa]	6,9	8,7	8,3

Exemplo 3

(Composição de acordo com a invenção com base em PP)

Microgéis (OBR 1126 E) do exemplo 3 são misturados com um PP Moplen Q 30 P (produzido por Montel Polyolefins) conforme descrito abaixo. A preparação da composição é realizada com uma extrusora de laboratório (ZSK 25, do fabricante Krupp Werner u. Pfleiderer, Stuttgart; diâmetro de parafuso d = 25 mm, l/d > 38; velocidade de processamento: 2,0 kg/h, velocidades: 100 a 190 rpm) com eixos funcionando na mesma direção. Mistura é realizada a uma velocidade de 100 a 220 rpm, um temperatura de zona de admissão de 165°C e um velocidade de processamento de 5 kg/h. Misturas tendo uma razão em peso de MG/PP, por exemplo, de 5/95 % 10/90 %, 15/85 %, 20/80 %, 25/75 %, 30/70 % e 35/65 % são preparadas. Para isto, o PP e MG são inicialmente medidos de forma contínua na extrusora via balanças de medidas gravimétricas. Um aumento da temperatura para 175 a 190°C ocorre na extrusora. Após o processamento, amostras oticamente homogêneas que têm aproximadamente a cor do microgel são retiradas.

Um TPE-V preparado convencionalmente (borracha Santopreno 201-87) da Advanced Elastomer Systems (M1) é empregado como referência para os TPE-Vs com base em microgel.

As composições/espécimes de teste obtidas mostraram as seguintes propriedades.

Tabela 4: Resultados do teste físico das misturas de microgel/TPE-V de acordo com a invenção analisada (M2 e M3) e do TPE-V (M1).

Material		M1	M2	M3
Borracha Santopreno 201-87		100	0	0
Moplen Q 30 P	[%]	0	70	65
OBR 1126 E	[%]	0	30	35
Dureza, teste imediato	Shore A	87	88	85
Resistência à tração	[MPa]	15,9	16,2	17,8
Elongação na ruptura	[%]	530	193	327
Módulo a 100 % de elongação	[MPa]	6,9	9,2	8,9

Exemplo 4

(Composições de acordo com a invenção com base em TPE-U)

O microgel do exemplo de Preparação 2 (OBR 1046C) é usado como o microgel. Desmopan 385, um TPE-U da Bayer AG, é usado como o TPU ao qual o microgel é adicionado.

A preparação da composição é realizada com uma extrusora de laboratório (ZSK 25, do fabricante Krupp Werner u. Pfleiderer, Stuttgart; diâmetro de parafuso d = 25 mm, l/d > 38; velocidade de processamento: 2,0 a 5,0 kg/h, velocidades: 100 a 220 rpm;) com eixos funcionando na mesma direção. Mistura é realizada a uma velocidade de 100 a 220 rpm, uma temperatura na zona de admissão de 160°C e uma velocidade de processamento de 5 kg/h. Misturas tendo uma razão em peso de MG/TPU de 5/95 %, 10/90 %, 15/85 %, 20/80 %, 25/75 % e 30/70 % são preparadas. Para isto, o TPU e MG são, primeiro, medidos de forma contínua na extrusora, via balanças de medidas gravimétricas. Um aumento da temperatura para 195°C ocorre na extrusora. Após o processamento, amostras ótica e fisicamente homogêneas, que têm aproximadamente a cor do microgel e são transparentes são retiradas.

Um TPU preparado convencionalmente (Desmopan 385) (M1) é empregado como referência para os TPE-Us com base em microgel.

Moldagem por injeção:

Espécimes de teste de tração padrão são moldados por injeção a partir dos grânulos obtidos dos TPE-Us com base em MG e o Desmopan 385 puro. Isto é realizado com uma máquina de moldagem por injeção (modelo 320S da Arburg) a uma temperatura na máquina de 205-215°C, sob uma pressão dinâmica de 10 bar e a uma temperatura de moldagem de 60°C. O tempo de residência da amostra na máquina e no molde de temperatura é de 50 segundos. O peso de carga é de 29,5 g.

A figura 1 mostra uma fotografia de microscopia eletrônica do material obtido no exemplo 4. Os microgéis aproximadamente esféricos, dispersos podem ser claramente vistos.

Produção dos espécimes de teste:

50% de barras de teste padrão F3 são produzidas a partir de

todas as amostras. Isto é realizado por moldagem por injeção de folhas de teste para todos os materiais. Os espécimes de teste são preparados dessas folhas de teste. Todas as barras padrão têm uma largura de 14 mm na região do topo e uma largura de ponte de 7 mm. A espessura das barras padrão é de 2 mm.

Teste físico:

1. Teste de tração

O teste de tração na amostras é realizado em 50% das barras de teste padrão F3 (vide acima) de acordo com DIN 53455. Teste é realizado com uma máquina de teste universal (modelo 1445, Frank) com registradores de comprimento ótico. A faixa de medição do transdutor de força é 0 - 1.000 N. Os resultados das medições estão resumidos na tabela 5.

Os seguintes parâmetros de máquina foram aqui estabelecidos:

- força preliminar 0,1 N
- velocidade para força preliminar 1 mm/mim
- carga 1000 N
- Teste V 400 mm/min

A elongação na ruptura e tensão no valores de ruptura dos TPE-Us com base em microgel são acima dos valores da fase do constituinte TPU puro, mesmo sob altas cargas. Os valores determinados estão sumarizados na tabela 2.

Dureza Shore A:

Como comparação a temperatura ambiente, os espécimes de teste foram adicionalmente armazenados a +80°C e a -2°C, em cada caso por 64h e condicionado por 1 hora na temperatura ambiente, antes da medição. Dentro da estrutura de trabalho de acurácia de medição, as amostras com microgel não-mostram alterações significantes na dureza Shore A. Os valores determinados estão resumidos na tabela 6.

Determinação de cor:

A cor das folhas de teste é determinada de acordo com os padrões DIN DIN 5033 e DIN 6174 com um colorímetro Match Rite CFS57 da X-Rite GmbH. Os valores de cor determinados estão sumarizados na tabela

6. Embora as folhas de teste contendo microgel tenham uma cor intrínseca, elas permanecem transparentes mesmo em um teor de 30 % de MG.

Tabela 5: Resultados do teste físico das misturas de microgel/TPU de acordo com a invenção analisada (M2 a M7) e do TPU Desmopan 385 (M)

Material		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Desmopan 385	[%]	100	95	90	85	80	75	70
OBR 1046 C	[%]	0	5	10	15	20	25	30
Dureza, teste imediato	Shore A	87	87	87	87	85	84	84
Dureza,armazenagem a +80°C, por 64 h	Shore A	87	85	84	84	82	81	81
Dureza, armazenagem a -21°C, por 64 h	Shore A	88	89	88	88	87	87	87
Resistência à tensão	[N/mm^2]	9,6	19,1	17,9	17,4	16,6	15,8	13,2
Elongação na ruptura	[%]	160	450	424	385	362	350	310
Cor L		70,26	56,24	54,35	53,39	51,56	50,25	49,90
Cor A		-0,86	0,83	1,00	1,44	1,74	2,18	3,13
Cor B		4,80	10,36	10,77	10,81	11,02	11,18	15,56

Envelhecimento ao ar quente:

O envelhecimento ao ar quente foi realizado a 130°C e 180°C, em cada caso por 1 hora. Os espécimes de teste foram então avaliados quanto à aparência, forma e cor. Como comparação, espécimes de teste sem envelhecimento em ar quente foram avaliados também. Os resultados estão mostrados na figura 4. É constatado aqui que os espécimes de teste de acordo com a invenção são, de forma surpreendente, mais dimensionalmente, estáveis devido à adição do microgel do que sem ele, a estabilidade dimensional aumenta conforme o teor de microgel aumenta.

Exemplo 5

(Composições de acordo com a invenção com base em TPE-A e composições de comparação)

Processo de preparação

A preparação dos TPE-As foi realizada com um misturador interno de laboratório (Rheocord 90, câmara de mistura Rheomix 600 E, Haake) com rotores tangenciais, refrigeração por ar comprimido e um volume de câmara de 350 cm^3. Misturamento foi realizado a uma velocidade de 100

rpm, uma temperatura inicial de câmara de 190°C e um nível de preenchimento de 70 %. Misturas tendo uma razão de microgel de borracha/termoplástico de 70/30 foram preparadas (amostras 1 e 2). Para isso, o termoplástico (Grilamid L 1120 G) foi, primeiro, introduzido na mistura, e fundido dentro de 4 min. O microgel foi então aí medido, o êmbolo foi fechado e os componentes foram misturados por 8 min. Um aumento de temperatura ocorreu durante esse procedimento (amostras 1 e 2: T_{max} = 251°C. O torque passou através de um máximo. Depois da mistura, amostras ótica e fisicamente homogêneas, que tinham aproximadamente a cor do microgel foram retiradas. Esse material foi então granulado.

Um TPE-A convencional (amostra 5) que tinha a mesma razão de borracha/termoplástico foi preparado como referência para os TPE-As com base em microgel de acordo com a invenção. A PA empregada tem o nome (Grilamid L 1120 G) da EMS-GRIVORY e a borracha de nitrila empregada tem o nome (Perbunan NT 3465) da Bayer AG. O agente de reticulação empregado é um peróxido de dicumila. Ele é designado como Poly-Dispersion E(DIC)D-40 da Rhein Chemie Corporation. Ele é uma mistura de 40% de mistura de DCP em um aglutinante de EPM. 5 phr da substância química são aí medidas. Misturamento desses TPE-As foi realizado no mesmo misturador, mas temperatura inicial de 180°C, velocidade de rotor de 75 rpm e tempo total de mistura de 12 minutos foram selecionados. A Grilamid L 1120 G foi, primeiro, introduzida (63,4 g). Após sua fusão, a borracha NBR Perbunan NT 3465 (149 g) e o agente de reticulação Poly-Dispersion E(DIC)D-40 (18,6 g) foram aí medidos sucessivamente e o êmbolo foi fechado. Após a mistura, amostras ótica e fisicamente homogêneas foram retiradas. Esse material foi então granulado. A morfologia obtida é mostrada na figura 3 a). Na figura 3 b), depois da adição da borracha NBR (Perburan NT 3465), 5 phr do transpolioctenâmero de mediador de fase (Vestenamer 8012 da Degussa AG) foram adicionalmente medidas no misturador interno antes da adição do agente de reticulação.

PA pura (Grilamid L 1120 G (amostra 3)) e produto da vulcanização de NBR pura (Perbunan NT 3465 reticulado com 5 phr de Poly-

Dispersion E(DIC)D-40 (amostra 4)) são usados como uma referência posterior para as TPE-As com base em microgel.

Moldagem por injeção

Barras foram moldadas por injeção a partir dos grânulos dos TPE-As e dos termoplásticos puros. Isto foi realizado com uma máquina de moldagem por injeção de laboratório (Injektometer, Göttfert), em uma temperatura de máquina de 230 a 240°C, sob pressão de 10 bar e uma temperatura de molde de 120°C. O tempo de residência da amostra na máquina e no molde foi de cerca de 1 minuto.

Produção dos espécimes de teste

Barras padrão S2 são preparadas a partir de todas as amostras. Isto é realizado por trituração no caso dos materiais termoplásticos puros (espécime 3). As barras padrão de todos os outros espécimes são cunhadas. Todas as barras padrão têm uma largura de somente 10 mm na região de topo, já que os brancos moldados por injeção têm um diâmetro de somente 10 mm. A espessura das barras padrão é de 4 mm.

Teste físico

Teste de tração

O teste de tração nos espécimes é realizado em barras padrão S2 (vide acima) de acordo com DIN 53504. O teste é realizado com uma máquina de teste universal (modelo 1445, Zwick) com registradores de comprimento ótico. A faixa de medição do transdutor de força é 0-2.00 N. Os resultados das medições estão resumidos na tabela 1.

Os valores de elongação na ruptura e tensão na ruptura das TPE-As com base em microgel/PA estão entre os valores do elastômero constituinte puro e a fase termoplástica. O nível de propriedades de um TPE-A preparado convencionalmente com os mesmos polímeros (amostra 5) pode ser obtido. Quando o microgel OBR1102C (exemplo de Preparação 1) como alto teor de ACN é usado, o TPE-A mais forte é produzido.

Intumescimento

O intumescimento das amostras é realizado em barras padrão S2 (vide acima) de acordo com DIN 53521 a uma temperatura de 125°C, por

uma duração de 4 d no líquido de teste de referência IRM 903 (destilado de nafteno altamente pesado, hidrotratado, material de referência industrial). No final do tempo de exposição, os espécimes de teste são condicionados por armazenagem em agente de teste não-usado, a 23°C, dentro de 30 minutos.

Os resultados analíticos do intumescimento em óleo estão resumidos na tabela 6. O intumescimento de TPE-As com base em microgel/PA em óleo é muito baixo. A resistência a intumescimento de um TPE-A convencionalmente preparado com os mesmos polímeros PA (Grilamid L1120 G) da EMS-GRIVORY e (Perbunan NT 3465) da BAYER AG (amostra 5) é excedida por grande diferença. Quando o microgel OBR1102C, com alto teor de ACN, é usado, o intumescimento inferior em óleo é constatado.

Tabela 6: Resultados analíticos do teste físico dos espécimes de PA

Espécime	Material	σ_B	ε_B	σ_{max}	ε a σ_{max}	Volume de intumescimento	Peso de intumescimento
N°		Mpa	%	Mpa	%	Vol. %	Peso %
1	OBR1102B/PA	17,7	136,5	17,7	136,5	2,3	1,9
2	OBR1102C/PA	18,5	110,2	18,5	110,2	1,6	1,3
3	PA (Grilamid L 1120 G)	28,4	81,5	43	7,7	0,9	0,5
4	NBR (Perbunan NT 3465)	3,8	434,7	3,8	434,7	13,7	12,7
5	NBR/PA (Grilamid L 1120)/(Perbunan NT 3465)	14,1	149,7	14,1	149,7	11	10

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de elastômero termoplástico, caracterizada pelo fato de que compreende:

pelo menos um material termoplástico (A), selecionado a partir de PA-6, PA-4, PA-66, PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 e elastômeros termoplásticos na forma de poliamidas termoplásticas (TPE-A), e

pelo menos um microgel (B) obtido por polimerização em emulsão e que não é reticulado por radiação de alta energia, e à base de partículas de borracha selecionadas a partir de copolímeros de polibutadieno-acrilonitrila (NBR) apresentando teores de acrilonitrila de 5 a 60 por cento em peso, borrachas nitrílicas carboxiladas (X-NBR) e borrachas nitrílicas parcial e completamente hidrogenadas (HNBR),

sendo que os microgéis apresentam substancialmente forma uniformemente esférica, e

a razão em peso de material termoplástico (A)/microgel (B) é de 1:99 a 99:1.

2. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as partículas primárias do microgel (B) apresentam uma geometria aproximadamente esférica.

3. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o desvio dos diâmetros de uma partícula primária individual do microgel (B), definido como

$[(d1-d2)/d2] \times 100$,

em que d1 e d2 são quaisquer dois diâmetros desejados de qualquer seção desejada da partícula primária e d1 é > d2, é inferior a 250 %.

4. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o dito desvio é inferior a 50 %.

5. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que as partículas primárias do microgel (B) apresentam um tamanho médio de par-

tícula de 5 a 500 mn.

6. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que as partículas primárias do microgel (B) apresentam um tamanho médio de partícula inferior a 99 nm.

7. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que os microgéis (B) apresentam teores que são insolúveis em tolueno, a 23°C, de pelo menos cerca de 70 % em peso.

8. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que os microgéis (B) apresentam um índice de intumescimento em tolueno, a 23°C, inferior a cerca de 80.

9. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que os microgéis (B) apresentam temperaturas de transição vítrea de -100°C a +50°C.

10. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que os microgéis (B) apresentam uma largura da faixa de transição vítrea superior a cerca de 5°C.

11. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que os materiais termoplásticos (A) apresentam uma temperatura de amolecimento Vicat de pelo menos 50°C.

12. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que a diferença em temperatura de transição vítrea entre o material termoplástico (A) e o microgel (B) está entre 0°C e 250°C.

13. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que a razão em peso de material termoplástico (A)/microgel (B) é de 10:90 a 90:10,

particular e preferivelmente, de 20:80 a 80:20.

14. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um aditivo convencional para plásticos.

15. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato de que é obtenível por mistura de

pelo menos um material termoplástico (A) selecionado a partir de PA-6, PA-4, PA-66, PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 e elastômeros termoplásticos na forma de poliamidas termoplásticas (TPE-A), e

do microgel (B) não reticulado por radiação de alta energia à base de partículas de borracha, selecionadas a partir de copolímeros de polibutadieno-acrilonitrila (NBR) apresentando teor de acrilonitrila de 5 a 60 por cento em peso, borrachas nitrílicas carboxiladas (X-NBR) e borrachas nitrílicas parcial e completamente hidrogenadas (HNBR),

sendo que os microgéis apresentam substancialmente forma uniformemente esférica, e

a razão em peso de material termoplástico (A)/microgel (B) é de 1:99 a 99:1.

16. Composição de elastômero termoplástico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizada pelo fato de que o microgel (B) apresenta grupos funcionais.

17. Processo para preparação de composições de elastômero termoplástico, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, por mistura de pelo menos um material termoplástico (A), selecionado a partir de PA-6 (Nylon), PA-4, PA-66 (Perlon), PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 e elastômeros termoplásticos na forma de poliamidas termoplásticas (TPE-A) e pelo menos um microgel (B) obtido por polimerização em emulsão e não reticulado por radiação de alta energia, à base de partículas de borracha selecionadas a partir de copolímeros de polibutadieno-acrilonitrila apresentando teor de acrilonitrila de 5 a 60 por cento em peso,

preferencialmente 10 a 50 por cento em peso (NBR), borrachas nitrílicas carboxiladas (X-NBR) e borrachas nitrílicas parcial e completamente hidrogenadas (HNBR),

o referido processo sendo caracterizado pelo fato de que a preparação do microgel (B) é realizada antes da mistura com o material termoplástico (A).

18. Uso das composições de elastômero termoplástico, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizada pelo fato de ser como uma mistura-padrão para incorporação nos materiais termoplásticos.

19. Uso das composições de elastômero termoplástico, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de ser para produção de artigos moldados termoplasticamente processáveis.

20. Artigos moldados, caracterizados pelo fato de serem obteníveis por moldagem das composições de elastômero termoplástico como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

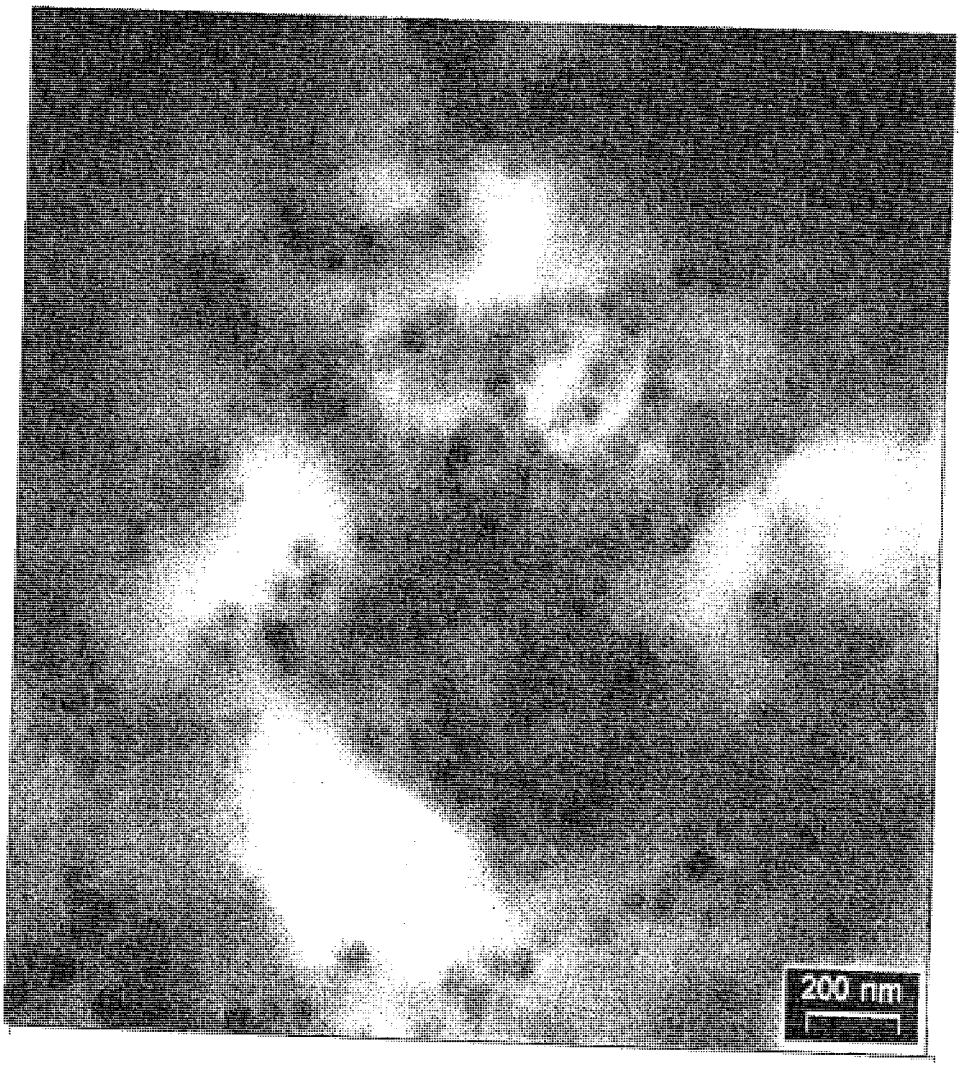


FIG 1

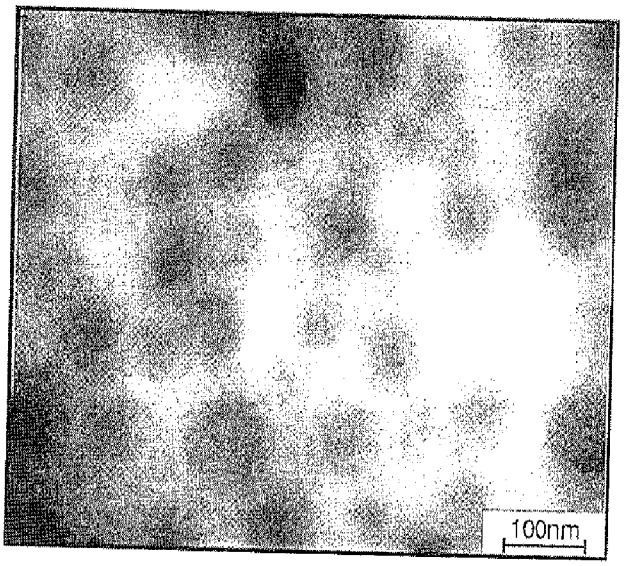
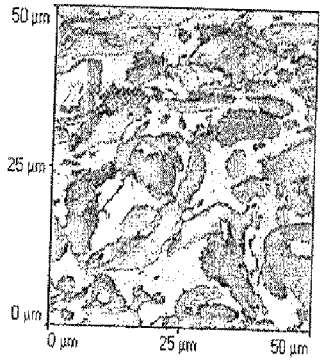
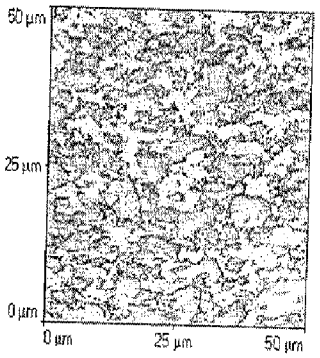


FIG 2



a) Sem medidor de fase



b) Com medidor de fase

FIG 3

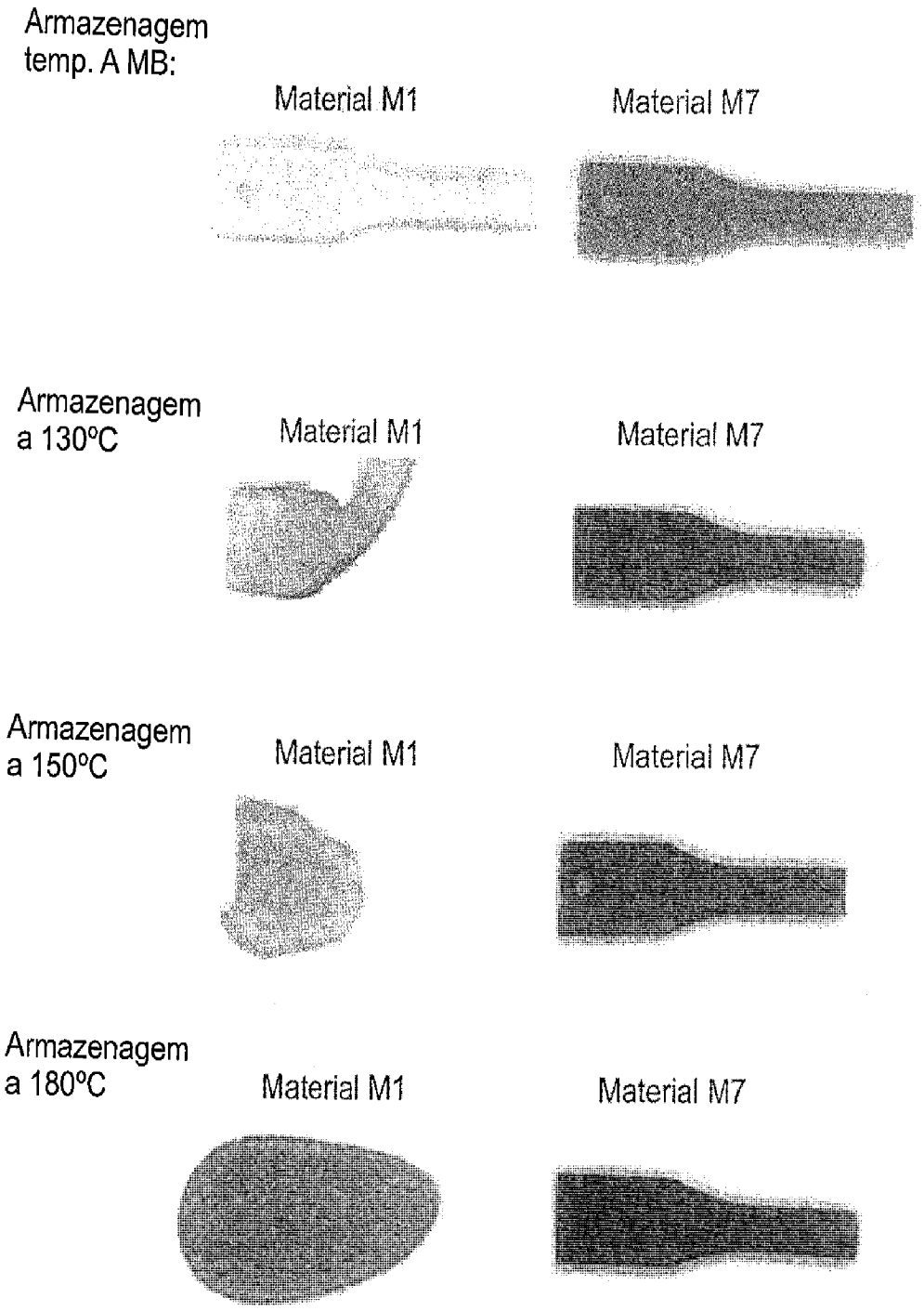

Armazenagem
temp. A MB:
Material M1
Material M7
Armazenagem
a 130ºC
Material M1
Material M7
Armazenagem
a 150ºC
Material M1
Material M7
Armazenagem
a 180ºC
Material M1
Material M7

FIG 4

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÕES DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO COMPREENDENDO MICROGEL, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, SEUS USOS, E ARTIGOS MOLDADOS".**

A presente invenção se refere a uma composição que materiais termoplásticos e microgéis reticulados, que não são reticulados por radiação de alta energia, processos para sua preparação, seu uso para a produção de artigos moldados termoplasticamente processáveis e artigos moldados produzidos a partir da composição.