



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

(11) BR 112016005658-2 B1



(22) Data do Depósito: 12/09/2014

(45) Data de Concessão: 26/10/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO À BASE DE POLIAMIDA QUE CONTÉM POLICETONA E BORRACHA, ARTIGO PRODUZIDO A PARTIR DA MESMA E MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08L 77/00; C08L 77/02; C08L 77/06; C08L 73/00; C08L 51/04; (...).

(30) Prioridade Unionista: 17/09/2013 EP 13184671.9.

(73) Titular(es): PERFORMANCE POLYAMIDES, SAS.

(72) Inventor(es): JIN-KYUNG JUNG.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014069553 de 12/09/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/039975 de 26/03/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/03/2016

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO À BASE DE POLIAMIDA QUE CONTÉM POLICETONA E BORRACHA. A presente invenção refere-se a uma composição de poliamida que compreende poliamida, policetona e borracha, em que a policetona está presente em uma quantidade de não mais que 5% em peso, com base no peso total da composição de poliamida. A composição de poliamida da invenção tem e exibe propriedades mecânicas e resistência química aprimoradas tanto a sal de zinco quanto a glicol e, portanto, é particularmente útil na fabricação de artigos para aplicação automotiva.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO À BASE DE POLIAMIDA QUE CONTÉM POLICETONA E BORRACHA, ARTIGO PRODUZIDO A PARTIR DA MESMA E MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO**".

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[0001] presente pedido reivindica prioridade para o pedido nº EP 13184671.9, depositado em 17 de setembro de 2013, sendo que todo o conteúdo deste pedido é incorporado ao presente documento a título de referência. Caso a descrição de quaisquer patentes, pedidos de patente e publicações que estão incorporados ao presente documento a título de referência conflite com a descrição do presente pedido na medida em que a mesma pode tornar um termo obscuro, a presente descrição deverá prevalecer.

CAMPO DA TÉCNICA

[0002] A presente invenção refere-se principalmente a uma composição à base de poliamida com resistência química e propriedades mecânicas aprimoradas. A composição compreende adicionalmente pelo menos um componente de policetona e aditivo de borracha, e é particularmente vantajosa no uso de fabricação de artigos automotivos.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

[0003] As poliamidas são polímeros sintéticos que são amplamente usados em muitas aplicações industriais. Particularmente, um uso bem conhecido de poliamidas está presente no campo da fabricação de autopeças, que têm altas exigências de rigidez, resistência mecânica, estabilidade dimensional e resistência física/química ao ambiente ao qual as mesmas são expostas. Com o objetivo de corresponder às exigências, é normalmente desejado que as poliamidas sejam modificadas: tanto pela adição de aditivos diferentes quanto pela mesclagem das mesmas com outro material polímero.

[0004] Por exemplo, o documento nº US 5486594 (SHELL OIL COMPANY), 6/11/1994, descreve uma composição de poliamida modificada que compreende 80 a 85 por cento em peso de uma poliamida selecionada dentre Náilon 6, Náilon 11 e Náilon 12 e de 15 a 20 por cento em peso de uma policetona como um endurecedor de Náilon. De maneira perceptível, conforme observado nos Exemplos do documento nº US 5486594, exige-se que a quantidade de aditivo de policetona na composição de poliamida modificada alcance pelo menos 15 por cento em peso, de outro modo o efeito de endurecimento a impacto desejado não aconteceria.

[0005] No entanto, a mesclagem de uma quantidade significativa de policetona em uma composição de poliamida é conhecida por ser difícil, pois há o risco de reticulação ou decomposição. Além disso, devido às propriedades de cura de policetonas (por aquecimento ou por irradiação de luz), o uso excessivo desse polímero em autopeças poderia aumentar sua dificuldade de reciclagem.

[0006] Com o objetivo de resolver esse problema de mesclagem, o documento nº US 6150474 (EMS-INVENTA AG), 12/22/1998, fornece uma composição de mescla de poliamida-policetona na qual a poliamida é preparada para ter um excedente limpo de grupos COOH. Mais especificamente, conforme revelado a partir dos Exemplos do documento nº US 6150474, uma mescla de poliamida-policetona estável foi apenas alcançada por poliamidas nas quais a concentração de grupo NH₂ terminal é menos que 15 µeq/g e a concentração de grupo carboxila terminal é pelo menos 80 µeq/g. Em comparação, as amostras de mescla que não correspondem a esses critérios de concentração de grupo terminal não mostraram nenhuma extrudabilidade devido a reações de decomposição.

[0007] Além das dificuldades de composição/extrusão acima mencionadas, a composição à base de poliamida mesclada com uma me-

nor quantidade de policetona também demonstrou ser suscetível a rachadura de corrosão induzida por tensão causada por sal, uma propriedade que torna a mesma um material menos desejável para componentes de veículo. Isso se deve ao fato de que, em climas mais frios, os componentes de veículo são algumas vezes expostos a sais tais como cloreto de sódio ou cloreto de cálcio que são usados para derreter neve e gelo.

[0008] Adicionalmente, uma composição à base de poliamida mesclada com uma menor quantidade de policetona também falha em fornecer resistência a glicol confiável, que é uma propriedade crucial para as peças do veículo que são expostas aos agentes anticongelantes.

[0009] Portanto, sentiu-se a necessidade de ter novas mesclas de poliamida-policetona aprimoradas, que contornam as limitações da técnica anterior fornecendo-se boa extrudabilidade e excelente resistência química em uma composição que é fácil de compor e reciclar.

[00010] A Requerente descreveu agora que combinando-se um componente de borracha e uma menor quantidade de policetona em uma composição à base de poliamida, o objetivo da técnica acima pode ser alcançado.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00011] A presente invenção, portanto, pertence a uma composição de poliamida [composição (C)] que compreende:

- pelo menos uma poliamida [poliamida (A)];
- pelo menos uma policetona [policetona (K)], em uma quantidade de não mais que 5% em peso, com base no peso total da composição (C); e
- pelo menos uma borracha [borracha (R)].

[00012] A Requerente revelou de modo surpreendente que a adição combinada de um componente de borracha e uma menor quantidade

de policetona à composição de poliamida acima fornece vantajosamente uma mescla de polímero que é fácil de misturar e extrudar. Além disso, os artigos produzidos a partir de tal mescla de polímero exibiram rigidez, resistência mecânica e estabilidade dimensional bem equilibradas, e mostraram excelente resistência química a rachaduras causadas tanto por glicol quanto por sal.

[00013] Adicionalmente, a Requerente também descreveu que, incorporando-se um componente de borracha na mistura de poliamida/policetona, é possível reduzir ou mesmo eliminar o uso pesado de plastificantes tóxicos (por exemplo, N-butilbenzenossulfonamida, ou "BBSA") que são de outro modo necessários por propósito de extrusão ou por modificações de propriedades para adequar-se ao uso automotivo.

A POLIAMIDA (A)

[00014] Para o propósito da invenção, o termo "poliamida" destina-se a indicar qualquer polímero que tem grupos amida recorrentes (-NH-CO-) como uma parte integral da cadeia de polímero.

[00015] Especificamente, a poliamida (A) é um produto de condensação de pelo menos uma mistura selecionada dentre:

- misturas (M1) que compreendem pelo menos um diácido [ácido (DA)] (ou derivado do mesmo) e pelo menos uma diamina [amina (NN)] (ou derivados da mesma);
- misturas (M2) que compreendem pelo menos uma lactama [lactama (L)];
- misturas (M3) que compreendem pelo menos um ácido amino carboxílico [aminoácido (AN)]; e
- combinações dos mesmos.

[00016] Os derivados de ácido (DA) incluem, a saber, sais, anidrido, ésteres e haletos de ácido, com capacidade para formar grupos amida; de modo similar, os derivados de amina (NN) incluem, a saber, sais do

mesmo, tem a capacidade igualmente para formar grupos amida.

[00017] O dito ácido (DA) pode ser um ácido dicarboxílico aromático que compreendem dois grupos ácido carboxílico reativos [ácido (AR)] ou um ácido dicarboxílico alifático que compreendem dois grupos ácido carboxílico reativos [ácido (AL)]. Para o propósito da presente invenção, um ácido dicarboxílico é considerado como "aromático" quando o mesmo compreende um ou mais de um grupo aromático.

[00018] Exemplos não limitativos de ácidos (AR) são, a saber, ácidos ftálicos, incluindo ácido isoftálico (IA), e ácido tereftálico (TA), ácido 2,5-piridinodicarboxílico, ácido 2,4-piridinodicarboxílico, ácido 3,5-piridinodicarboxílico, 2,2-bis(4-carboxifenil)propano, bis(4-carboxifenil)metano, 2,2-bis(4-carboxifenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(4-carboxifenil) cetona, 4,4'-bis(4-carboxifenil)sulfona, 2,2-bis(3-carboxifenil) propano, bis(3-carboxifenil)metano, 2,2-bis(3-carboxifenil) hexafluoropropano, 2,2-bis(3-carboxifenil)cetona, bis(3-carboxifenóxi) benzeno, ácidos naftalina dicarboxílicos, incluindo ácido 2,6-naftalina dicarboxílico, ácido 2,7-naftalina dicarboxílico, ácido 1,4-naftalina dicarboxílico, ácido 2,3-naftalina dicarboxílico, ácido 1,8-naftalina dicarboxílico.

[00019] Dentre os ácidos (AL), é possível mencionar, nomeadamente, ácido oxálico (HOOC-COOH), ácido malônico ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$), ácido succínico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$], ácido glutárico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$], ácido 2,2-dimetil-glutárico [$\text{HOOC-C(CH}_3\text{)}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$], ácido adípico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$], ácido 2,4,4-trimetil-adípico [$\text{HOOC-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$], ácido pimélico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$], ácido subérico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$], ácido aze-laico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$], ácido sebácico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$], ácido undecanodioico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOH}$], ácido dodecanodioico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$], ácido tetradecanodioico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-COOH}$], ácido octadecanodioico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$].

[00020] Preferencialmente, o ácido (DA) usado para a fabricação da

poliamida (A) será um ácido (AL), conforme detalhado acima, possivelmente em combinação com uma menor quantidade de um ácido (AR), conforme detalhado acima. Exemplos preferenciais de ácido (AL) incluem ácido adípico, ácido sebácico, e ácido dodecanodioico.

[00021] A amina (NN) é geralmente selecionada a partir do grupo que consiste em diaminas alquilenas alifáticas, diaminas aromáticas e misturas das mesmas.

[00022] As ditas diaminas alquilenas alifáticas são tipicamente diaminas alquilenas alifáticas que têm de 2 a 18 átomos de carbono.

[00023] A dita diamina alquilena alifática é vantajosamente selecionada a partir do grupo que consiste em 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano, propileno-1,3-diamina, 1,3-diaminobutano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-1,1-dimetilbutano, 1,4-diamino-1-etilbutano, 1,4-diamino-1,2-dimetilbutano, 1,4-diamino-1,3-dimetilbutano, 1,4-diamino-1,4-dimetilbutano, 1,4-diamino-2,3-dimetilbutano, 1,2-diamino-1-butiletano, 1,6-diamino-hexano, 1,7-diamino-heptano, 1,8-diamino-octano, 1,6-diamino-2,5-dimetil-hexano, 1,6-diamino-2,4-dimetil-hexano, 1,6-diamino-3,3-dimetil-hexano, 1,6-diamino-2,2-dimetil-hexano, 1,9-diaminononano, 1,6-diamino-2,2,4-trimetil-hexano, 1,6-diamino-2,4,4-trimetil-hexano, 1,7-diamino-2,3-dimetil-heptano, 1,7-diamino-2,4-dimetil-heptano, 1,7-diamino-2,5-dimetil-heptano, 1,7-diamino-2,2-dimetil-heptano, 1,10-diaminodecano, 1,8-diamino-1,3-dimetiloctano, 1,8-diamino-1,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-2,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-3,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-4,5-dimetiloctano, 1,8-diamino-2,2-dimetiloctano, 1,8-diamino-3,3-dimetiloctano, 1,8-diamino-4,4-dimetiloctano, 1,6-diamino-2,4-di-til-hexano, 1,9-diamino-5-metilnonano, 1,11-diaminoundecano e 1,12-diaminododecano, 1,13-diaminotridecano.

[00024] A diamina alquilena alifática de preferência compreende pelo menos uma diamina selecionada a partir do grupo que consiste em 1,6-diamino-hexano, 1,8-diamino-octano, 1,10-diaminodecano,

1,12-diaminododecano e misturas dos mesmos. De mais preferência, a diamina alquilena alifática compreende pelo menos uma diamina selecionada a partir do grupo que consiste em 1,6-diamino-hexano, 1,10-diaminodecano e misturas dos mesmos.

[00025] A diamina aromática é de preferência selecionada a partir do grupo que consiste em meta-fenileno diamina, meta-xilileno diamina e para-xilileno diamina.

[00026] Preferencialmente, a amina (NN) usada para a fabricação da poliamida (A) será uma diamina alquilena alifática, conforme detalhado acima, possivelmente em combinação com uma menor quantidade de uma diamina aromática, conforme detalhado acima.

[00027] As misturas preferenciais (M1) são selecionadas dentre:

- misturas de ácido adípico e 1,6-diamino-hexano;
 - misturas de ácido adípico, ácido tereftálico e 1,6-diamino-hexano;
 - misturas de ácido sebácico e 1,6-diamino-hexano;
 - misturas de ácido sebácico e 1,10-diaminodecano;
 - misturas de ácido dodecanodioico e 1,10-diaminodecano;
- e
- misturas de ácido dodecanodioico e 1,12-diaminododecano.

[00028] A lactama (L) adequada para uso para a fabricação de poliamida (A) pode ser qualquer uma dentre β -lactama ou ϵ -caprolactama.

[00029] A mistura preferencial (M2) compreende ϵ -caprolactama.

[00030] O aminoácido (AN) adequado para uso para a fabricação de poliamida (A) pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em ácido 6-amino--hexanoico, ácido 9-aminononanoico, ácido 10-aminodecanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico.

[00031] Está ainda dentro do escopo da invenção a adição a qualquer uma das misturas (M1), (M2), (M3), e suas combinações, de um

ou mais de uns monômeros de ácido/amina polifuncionais que compreendem mais de dois grupos ácido carboxílico e amina, por exemplo, ácido policarboxílico que tem três ou mais grupos ácido carboxílico, poliaminas que têm três ou mais grupos amina, diácido polifuncional incluindo dois grupos carboxílicos e um ou mais grupos amina, di-amina polifuncional incluindo dois grupos amina e um ou mais grupos ácido carboxílico. A incorporação dos ditos monômeros de ácido/amina polifuncionais geralmente levam a estruturas ramificadas, similares a estrela ou similares a árvore, tal como aquelas, a saber, descritas no documento nº WO 97/24388 (NYLTECH ITALIA [IT]), 7/10/1997, e no documento nº WO 99/64496 (NYLTECH ITALIA [IT]), 12/16/1999.

[00032] É também adicionalmente entendido que um ou mais de um agente de terminação [agente (M)] pode ser adicionado a qualquer das misturas (M1), (M2), (M3), e suas combinações para a fabricação de poliamida (A), sem se afastar do escopo da invenção. O agente (M) é geralmente selecionado a partir do grupo que consiste em um ácido que compreende apenas um grupo ácido carboxílico reativo [ácido (MA)] e uma amina que compreende apenas um grupo amina reativa [agente (MN)].

[00033] O ácido (MA) é de preferência selecionado a partir do grupo que consiste em ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido cicloexano carboxílico, ácido benzoico, de preferência a partir de ácido acético e ácido benzoico.

[00034] A amina (MN) é de preferência selecionada a partir do grupo que consiste em metilamina, etilamina, butilamina, -hexilamina, octilamina, benzilamina, anilina, toluidina.

[00035] Exemplos preferenciais de poliamida (A) podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em: poli(ϵ -caprolactama) (PA 6),

poli(tetrametileno adipamida) (PA 46), poli(hexametileno adipamida) (PA 66), poli(hexametileno decanodiamida) (PA 610), poli(decametileno decanodiamida) (PA1010), poli(decametileno dodecanodiamida) (PA1012), e poli(dodecametileno dodecanodiamida) (PA1212).

[00036] De mais preferência, a composição (C) contém uma mescla de pelo menos duas poliamidas (A) selecionado dentre o grupo descrito acima, por exemplo, mas sem limitação a uma mescla de PA 610 e PA 1010.

[00037] De acordo com uma modalidade preferencial da presente invenção, a poliamida (A) tem uma viscosidade relativa de cerca de 3, que é especialmente adequada para aplicação de extrusão. No entanto, também é possível usar poliamidas com viscosidades relativas menores ou maiores na composição (C).

[00038] Conforme usado no presente documento, a "viscosidade relativa" se refere à razão de viscosidades de solução e solvente medidas em um viscosímetro capilar a 25 °C. O solvente é 96% de ácido sulfúrico e a solução é 1,0% em peso de polímero de poliamida dissolvida no dito solvente.

[00039] A poliamida (A) pode em particular ser um polímero que compreende cadeias macromoleculares em estrela ou H, um polímero ramificado ou hiperramificado, e, se apropriado, um polímero que compreendem cadeias macromoleculares lineares. Os polímeros que compreendem tais cadeias macromoleculares em estrela ou H são, por exemplo, descritos nos documentos nº FR 2743077, nº FR 2779730, nº US 5959069, nº EP 0632703, nº EP 0682057 e nº EP 0832149.

[00040] A poliamida (A) pode ser um polímero do tipo árvore aleatória, de preferência uma copoliamida que exhibe uma estrutura de árvore aleatória. Essas copoliamidas com uma estrutura de árvore aleatória e

seu processo de preparação são descritas em particular no documento nº WO 99/03909. A poliamida (A) também pode ser uma copoliamida hiperramificada do tipo dessas descritas no documento nº WO 00/68298. A composição da invenção também pode compreender qualquer combinação de combinação de polímero termoplástico linear, em estrela e em árvore e copoliamida hiperramificada conforme descrito acima.

[00041] A poliamida (A) pode exibir diversos grupos ácido terminais entre 30 e 100 meq/kg. A poliamida (A) pode exibir diversos grupos amina terminais entre 30 e 100 meq/kg.

[00042] A composição (C) de acordo com a invenção geralmente contém de 30% a 90% em peso de poliamida (A), de preferência de 50% a 90% em peso, e de mais preferência de 70% a 85% em peso, com relação ao peso total da composição.

A POLICETONA (K)

[00043] A policetona (K) usada de acordo com a presente invenção pode ser alifática e/ou aromática, de preferência alifática.

[00044] A policetona (K) compreende unidades de repetição de Fórmula (a) abaixo:

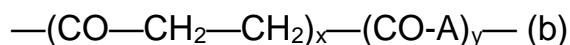


[00045] em que R representa um grupo hidrocarboneto. Quando a policetona (K) é uma policetona aromática, R é independentemente em cada ocorrência um grupo aromático substituído ou não substituído, monocíclico ou policíclico que tem 6 a 30 carbonos, e os grupos aromáticos exemplificativos incluem fenila, tolila, naftila e bifenila.

[00046] Tipicamente, a policetona (K) é uma policetona alifática, no caso em que R é independente em cada ocorrência um substituído opcionalmente, grupo hidrocarboneto etilenicamente insaturado que tem de 2 a 12 átomos de carbono. Preferencialmente, a policetona ali-

fática (K) é selecionada dentre copolímeros de etileno e óxido de carbono ou copolímeros de etileno, propileno e óxido de carbono.

[00047] Uma classe preferencial de policetona (K) compreende unidades de repetição de fórmula (b) abaixo:



[00048] Em que A representa um grupo hidrocarboneto etilenicamente insaturado que tem pelo menos 3 átomos de carbono, tais como, radicais de propileno $\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—}$, fenileno $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ ou éter de arilo $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$. A razão x/y pode ser pelo menos 2. As ditas unidades de repetição podem ser distribuídas aleatoriamente na cadeia principal da policetona (K).

[00049] A média numérica das massas molares da policetona (K) pode estar entre 1.000 e 200.000 g/mol, vantajosamente entre 20.000 e 90.000 g/mol, medida por cromatografia de permeação com gel. O ponto de fusão da policetona (K) pode estar entre 175°C e 3°C, geralmente entre 200°C e 270°C.

[00050] As sínteses dessas policetonas são descritas nas patentes nº US 4843144, nº US 4880903 e nº US 3694412. É dada preferência, em particular, a policetonas alifáticas obtidas por reação de etileno e/ou propileno gasoso com monóxido de carbono por meio de catálise com paládio (II).

[00051] A composição (C) de acordo com a invenção geralmente compreende não mais que 5% em peso de policetona (K), de preferência entre 1% e 4% em peso, com base no peso total da composição (C).

A BORRACHA (R)

[00052] Tipicamente, a composição (C) de acordo com a invenção contém de 5% a 35% em peso de uma borracha (R), de preferência de 10% a 30% em peso, e de mais preferência de 15% a 25% em peso, com base no peso total da composição (C).

[00053] Conforme usado no presente documento, o termo "borra-

cha" é para representar materiais elastoméricos ou materiais borrachosos incluindo borrachas naturais e borrachas sintéticas que têm a capacidade de serem curadas ou vulcanizadas, conforme pelo auxílio de calor e agentes de vulcanização adequados.

[00054] A borracha (R) pode ser selecionada dentre homopolímeros e copolímeros de dienos conjugados. Preferencialmente, a borracha (R) é selecionado dentre copolímeros acumulados a partir de pelo menos dois dos seguintes monômeros como componentes principais: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinila, estireno, acrilonitrila e ésteres acrílicos e metacrílicos de 1 a 18 átomos de carbono no componente de álcool.

[00055] Para a seleção da borracha (R), aqueles que contém componentes reativos que produzem adesão a grupos amina ou carboxila terminais na poliamida são preferenciais. Os componentes reativos adequados são ácidos carboxílicos e anidridos insaturados olefinicamente do mesmo.

[00056] Alguns dos tipos preferenciais de borracha (R) são descritos como a seguir.

[00057] Um primeiro grupo preferencial de borracha (R) são borrachas de copolímero de etileno [borracha (ER)], a saber, incluindo:

- borrachas etileno-propileno (EPM) e etileno-propileno-dieno (EPDM) que, de preferência, têm uma razão de etileno/propileno dentro da faixa de 40:60 a 90:10, tal como aquelas descritas no documento nº US 5030689 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 7/9/1991; e
- copolímeros de etileno com ácido acrílico e/ou ácido metacrílico e/ou os ésteres desses ácidos, incluindo copolímeros de etileno ácido acrílico (EAA) e copolímeros de ácido metacrílico etileno (EMAA), de preferência copolímeros EEA.

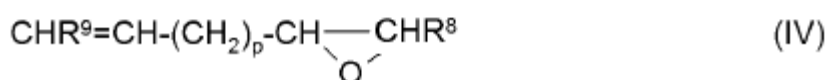
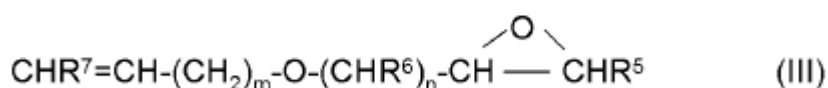
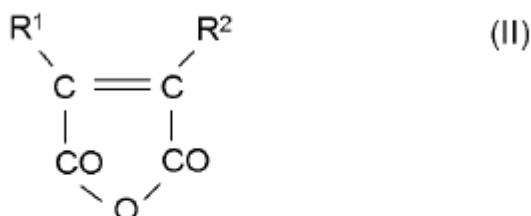
[00058] Borrachas EPM, em geral, praticamente não têm ligações duplas mais longas, enquanto que borrachas EPDM podem ter de 1 a

20 ligações duplas por 100 átomos de carbono.

[00059] Os monômeros de dieno adequados para borrachas EPDM são, por exemplo, dienos conjugados tais como isopreno e butadieno, dienos não conjugados de 5 a 25 átomos de carbono, tais como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetil-hexa-1,5-dieno e octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tais como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclo-octadienos e dicitopentadieno e também alqueni-norbornenos tais como 5-etildieno-2-norborneno, 5-butildieno-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno e triciclodienos tais como 3-metiltriciclo[5.2.1,0.2.6]-3,8-decadieno ou misturas dos mesmos. A preferência é dada a 1,5-hexadieno, 5-etildenorborneno e dicitopentadieno. O teor de dieno de borrachas EPDM é de preferência de 0,5% a 50%, de mais preferência de 1% a 8% em peso, com base no peso total da borracha.

[00060] Adicionalmente, para copolímeros de etileno com os ésteres de ácido acrílico e/ou metacrílico, os ésteres preferenciais de ácido acrílico e/ou metacrílico são os ésteres de metila, de etila, de propila e de i ou t-butila.

[00061] Adicionalmente, a borracha descrita acima (ER) pode ser enxertada com ácidos dicarboxílicos (por exemplo, ácido maleico e ácido fumárico) ou seus derivados (por exemplo, ésteres e anidridos), e/ou grupos epóxi, para produzir uma classe de copolímero de etileno enxertado, doravante no presente documento denominada de "borracha (GER)". Na preparação de borracha (GER), os derivados de ácido dicarboxílico e grupos epóxi podem ser incorporados na cadeia de polímero adicionando-se à mistura de monômeros, monômeros que contêm dicarboxila e epóxi das fórmulas gerais I ou II ou III ou IV



[00062] em que R¹-R⁹ são, cada um, hidrogênio ou alquila de 1 a 6 átomos de carbono, m é um número inteiro de 0 a 20, n é um número inteiro de 0 a 10, e p é um número inteiro de 0 a 5. Preferencialmente, R¹-R⁹ são, cada um, hidrogênio, m é 0 ou 1 e n é 1. Os compostos correspondentes são ácido maleico, ácido fumárico, anidrido maleico, éteres alquil glicidílicos e éteres vinil glicidílicos.

[00063] Os compostos preferenciais das fórmulas I, II e III são ácido maleico, anidrido maleico e ésteres que contém epóxi de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico, sendo que a preferência particular é dada a acrilato de glicidila e metacrilato de glicidila.

[00064] O teor de etileno da borracha (GER) está em geral dentro da faixa de 50% a 98% em peso, e as proporções de monômeros que contêm epóxi e do éster acrílico e/ou metacrílico estão, cada uma, dentro da faixa de 1% a 49% em peso.

[00065] Para a seleção de borracha (GER), a preferência particular é dada a copolímeros de:

[00066] de 50% a 98%, em particular de 60% a 95%, em peso de etileno,

[00067] de 0,5% a 40%, em particular de 3% a 20%, em peso de

acrilato de glicidila e/ou metacrilato de glicidila, anidrido acrílico e/ou maleico, e

[00068] de 1% a 45%, em particular de 10% a 35%, em peso de acrilato de n-butil e/ou acrilato de 2-etil-hexil.

[00069] A borracha descrita acima (ER) pode ser preparada em qualquer maneira convencional, por exemplo, por copolimerização aleatória sob alta pressão e temperaturas elevadas.

[00070] Um segundo grupo preferencial de borrachas (R) incluem copolímeros enxertados com butadieno, butadieno/estireno, butadieno/acrilonitrila e ésteres acrílicos, conforme descrito, por exemplo, nos documentos nº DE 1694173 A e nº DE 2348377 A. Exemplos particulares entre os mesmos incluem polímeros ABS, tal como aqueles descritos no documento nº EP 022216 A.

[00071] Conforme um terceiro grupo preferencial, a borracha (R) também pode ser um polímero enxertado de

[00072] 25% a 98% em peso de uma borracha de acrilato que tem uma temperatura de transição vítrea de abaixo de -20°C conforme uma base de enxertia (polímero base) e

[00073] de 2 a 75% em peso de um monômero etilenicamente insaturado copolimerizado cujos homopolímeros ou copolímeros têm uma temperatura de transição vítrea de mais de 25 °C conforme uma superfície de enxerto (bainha de enxerto), doravante no presente documento denominada de "borracha (GAR)".

[00074] Os rendimentos de enxertia de borracha (GAR), isto é, a razão da quantidade de monômero enxertado pela quantidade de monômero de enxerto usado, está, em geral, dentro da faixa de 20% a 80%.

[00075] A base de enxertia de borracha (GAR) compreende borrachas de acrilato ou metacrilato nas quais mais até 40% em peso de comonômeros adicionais podem estar presentes. Os C₁-C₈-ésteres de ácido acrílico e ácido metacrílico e derivados halogenados do mesmo

e também ésteres acrílicos aromáticos e misturas dos mesmos são preferenciais. Os comonômeros adequados para a base de enxertia de borracha (GAR) são acrilonitrila, metacrilonitrila, estireno, α -metil estireno, acrilamidas, metacrilamidas e éteres vinil C₁-C₆-alquil.

[00076] A base de enxertia de borracha (GAR) pode ser não reticulada, ou parcial ou completamente reticulada. A reticulação é obtida, por exemplo, por copolimerização, de preferência, de 0,02% a 5% em peso, em particular de 0,05% a 2% em peso, de um monômero de reticulação que tem mais de uma ligação dupla. Os monômeros de reticulação preferenciais incluem cianurato de triálilo, isocianurato de triálilo, triacriloilhexahidro-estriazina e triálquilbenzenos.

[00077] Se os monômeros de reticulação na base de enxertia da borracha (GAR) têm mais de 2 ligações polimerizáveis, é vantajoso restringir a quantidade do mesmo a não mais que 1% em peso, com base na base de enxertia.

[00078] As bases de enxertia particularmente preferenciais de borracha (GAR) são polímeros de emulsão que têm um teor de gel de mais que 60% em peso (determinado no dimetilformamida a 25°C). Outras bases de enxertia úteis de borracha (GAR) são borrachas de acrilato que têm um núcleo de dieno, tal como aquelas descritas no documento nº EP 50262 A.

[00079] Os monômeros de enxerto adequados de borracha (GAR) são, em particular, estireno, ϵ -metil estireno, acrilonitrila, metacrilonitrila e metil metacrilato ou misturas dos mesmos, em particular aqueles de estireno e acrilonitrila em uma razão de peso de 1:1 a 9:1.

[00080] As borrachas (R) de preferência têm uma temperatura de transição vítrea abaixo de -30°C, em particular abaixo de -40°C.

[00081] Será prontamente entendido que também é possível usar misturas dos tipos especificados acima de borracha (R), na composição (C) da invenção.

ENCHIMENTO (F)

[00082] Opcionalmente, a composição (C) da invenção pode compreender adicionalmente enchimentos (F) convencionalmente usados na fabricação de composições à base de poliamida.

[00083] O dito enchimento (F) pode ser qualquer agente de reforço ou intumescimento, e é, de preferência, selecionado a partir do grupo que consiste em carbonato de cálcio, fibras de vidro, flocos de vidro, grânulos de vidro, fibras de carbono, talco, mica, wolastonita, argila calcinada, caulim, diatomita, sulfato de magnésio, silicato de magnésio, sulfato de bário, dióxido de titânio, carbonato de alumínio de sódio, ferrita de bário, titanato de potássio.

[00084] O enchimento (F), a partir da perspectiva morfológica, pode ser selecionado dentre enchimentos fibrosos e enchimentos particulados.

[00085] Preferencialmente, o enchimento é escolhido dentre os enchimentos fibrosos. Dentre os enchimentos fibrosos, as fibras de vidro são preferenciais; as mesmas incluem fibras de vidro A, E, C, D, S e R de filamento cortado. Fibras de vidro podem ser formadas com cortes transversais circulares e não circulares. Conforme usado no presente documento, a expressão "fibras de vidro com corte transversal não circular" é usada para indicar fibras de vidro que tem um corte transversal que tem um eixo geométrico maior situado perpendicular à direção longitudinal da fibra de vidro e correspondente à distância linear mais longa no corte transversal, e um eixo geométrico menor, correspondente à distância linear no corte transversal em uma direção perpendicular ao eixo geométrico maior. O corte transversal não circular da fibra pode ter uma variedade de formatos incluindo formato do tipo casulo, um formato retangular, um formato elíptico, um formato poligonal, um formato oblongo e similares. Uma razão do comprimento do eixo geométrico maior no eixo geométrico menor está, de preferência, entre cerca de

1,5:1 a cerca de 6:1, de mais preferência entre cerca de 2:1 a cerca de 5:1, ainda de mais preferência entre cerca de 3:1 a cerca de 4:1.

[00086] Em modalidades preferenciais, fibras de vidro, e mais particularmente, fibras de vidro de corte transversal circular serão usadas como enchimento (F).

[00087] A composição (C) pode compreender pelo menos 15% em peso, de preferência pelo menos 20% em peso de enchimento (F), com relação ao peso total da composição (C).

[00088] Adicionalmente, a composição (C) normalmente compreende no máximo 60% em peso, de preferência no máximo 55% em peso, e de mais preferência no máximo 50% em peso de enchimento (F), com relação ao peso total da composição (C).

[00089] Particularmente foram obtidos bons resultados quando a composição (C) compreendia de cerca de 10 a cerca de 40% em peso de enchimento (F), com relação ao peso total da composição (C).

COESTABILIZADORES OPCIONAIS (S)

[00090] A composição (C) também pode compreender um ou mais de um estabilizador de calor ou antioxidante, aqui denominado de co-estabilizador (S).

[00091] Os coestabilizadores (S), quando usados na composição (C) são geralmente selecionados a partir do grupo que consiste em compostos de amina impedida, compostos de fenol impedido, compostos fosforosos e estabilizadores que contêm cobre.

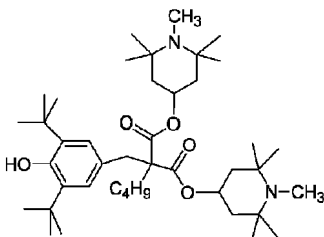
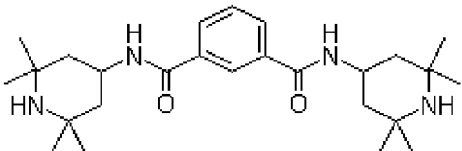
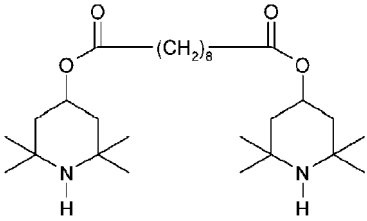
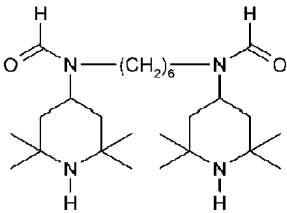
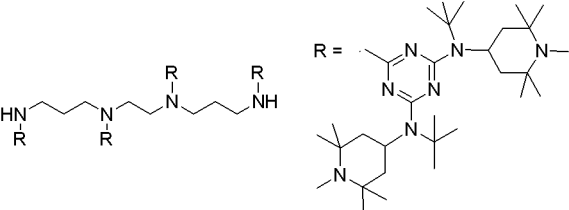
[00092] A expressão "composto de amina impedida" é usada de acordo com seu significado costumeiro nesse campo e geralmente destina-se a representar derivados de 2,2,6,6-tetrametil piperidina bem conhecidos na técnica. O composto de amina impedida da composição de acordo com a presente invenção pode ser de peso molecular tanto baixo quando alto.

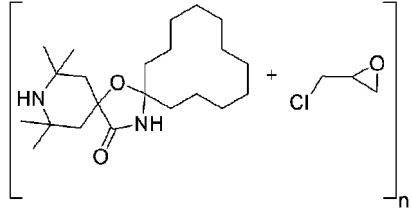
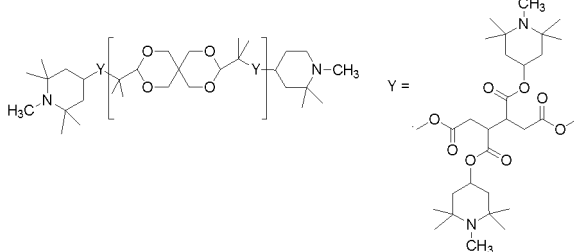
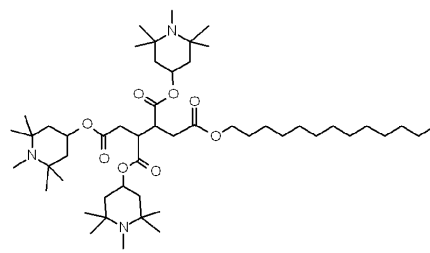
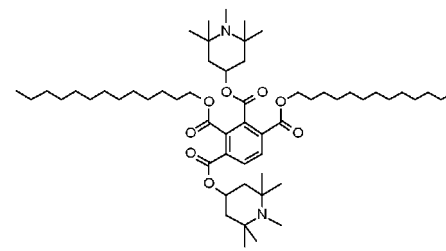
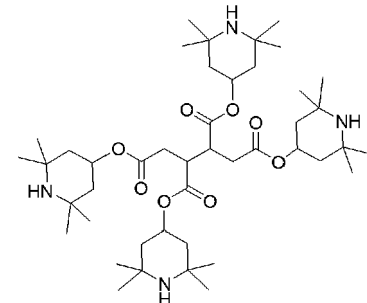
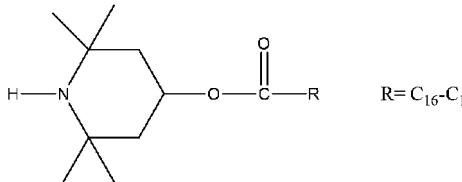
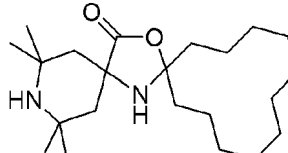
[00093] Os compostos de amina impedida de baixo peso molecular

têm tipicamente um peso molecular de no máximo 900, de preferência no máximo 800, de mais preferência de no máximo 700, de ainda mais preferência no máximo 600 e o de máxima preferência de no máximo 500 g/mol.

[00094] Exemplos de compostos de amina impedida de baixo peso molecular são listados na Tabela A a seguir:

TABELA A

Fórmula
<p>(a1)</p> 
<p>(a2)</p> 
<p>(a3)</p> 
<p>(a4)</p> 
<p>(a5)</p> 

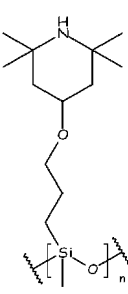
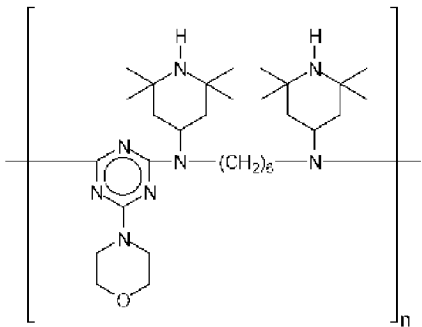
Fórmula
<p>(a6)</p> 
<p>(a7)</p> 
<p>(a8)</p> 
<p>(a9)</p> 
<p>(a10)</p> 
<p>(a11)</p> 
<p>(a12)</p> 

[00095] Dentre esses compostos de baixo peso molecular, a amina impedida é de preferência selecionada a partir do grupo que consiste naqueles correspondentes à fórmula (a1), (a2), (a11) e (a12). De mais preferência, a amina impedida é selecionada a partir do grupo que consiste naqueles correspondentes à fórmula (a1), (a2) e (a12). De ainda mais preferência, a amina impedida é aquela correspondente à fórmula (a2).

[00096] Os compostos de amina impedida de alto peso molecular são tipicamente poliméricos e têm tipicamente um peso molecular de pelo menos 1.000, de preferência pelo menos 1.100, de mais preferência de pelo menos 1.200, de ainda mais preferência pelo menos 1.300 e o de máxima preferência de pelo menos 1.400 g/mol.

[00097] Exemplos de compostos de amina impedida de alto peso molecular são listados na Tabela B a seguir:

TABELA B

Fórmula	
(b1)	
(b2)	

Fórmula	
(b3)	
(b4)	
(b5)	
(b6)	

[00098] O "n" nas fórmulas (b1) a (b6) da Tabela B indica o número de unidades de repetição no polímero e é normalmente um número inteiro igual maior que 4.

[00099] Dentre esses compostos de alto peso molecular, a amina impedida é de preferência selecionada a partir do grupo que consiste naqueles correspondentes à fórmula (b2) e (b5). De mais preferência, a amina impedida de alto peso molecular é aquela correspondente à fórmula (b2).

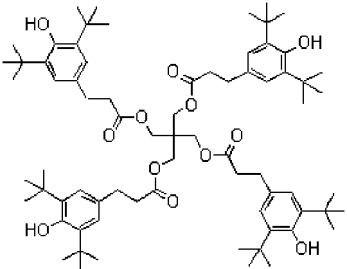
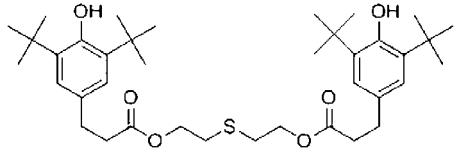
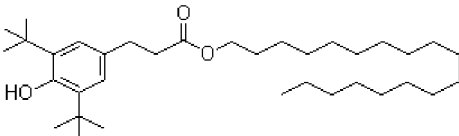
[000100] Se usado, o composto de amina impedida é tipicamente presente em uma quantidade vantajosamente de pelo menos 0,01% em peso, de mais preferência pelo menos 0,05% em peso, de ainda mais preferência pelo menos 0,1% em peso, com base no peso total da composição.

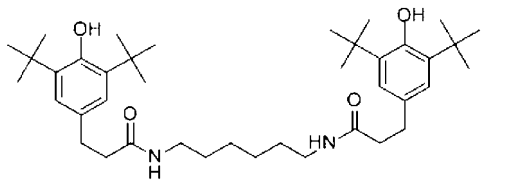
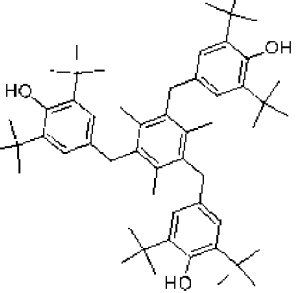
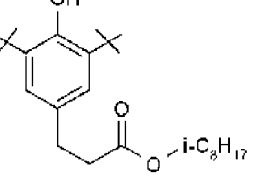
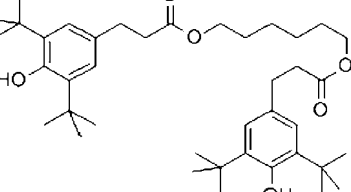
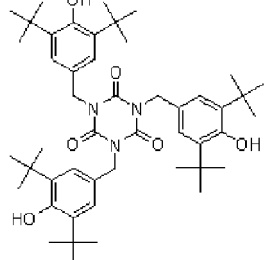
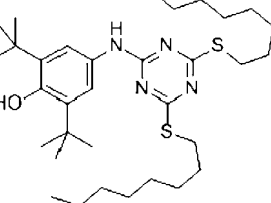
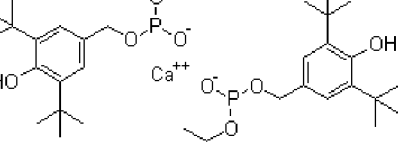
[000101] De modo similar, quando presente, o composto de amina impedida também é tipicamente presente em uma quantidade vantajosamente de no máximo 3,5% em peso, de preferência no máximo 3% em peso, de mais preferência no máximo 2,5% em peso, de ainda mais preferência no máximo 2,0% em peso, de ainda mais preferência no máximo 0,8% em peso e o de máxima preferência no máximo 0,6% em peso, com base no peso total da composição.

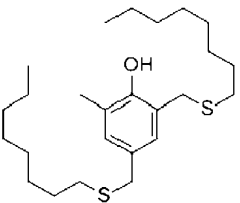
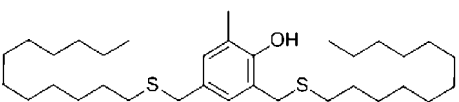
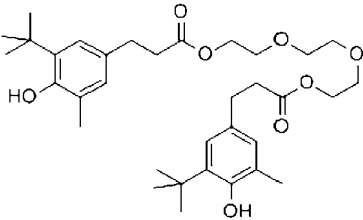
[000102] A expressão "composto de fenol impedido" é usada de acordo com seu significado costumeiro nesse campo e geralmente destina-se a representar derivados de fenol ortossustituídos, especialmente (mas não se limitando a) derivados di-terc-butil-fenol, bem conhecidos na técnica.

[000103] Exemplos de compostos de fenol impedido são listados na Tabela C a seguir:

TABELA C

<p>(d1) tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato), disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 1010 de BASF</p>	
<p>(d2) Tiodietileno bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-fenil)propionato], disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 1035 de BASF</p>	
<p>(d3) Octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 1076 de BASF</p>	

<p>(d4) N,N'-hexano-1,6-di-ilbis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida)), disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 1098 de BASF</p>	
<p>(d5) 1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)benzeno, disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 1330 de BASF</p>	
<p>(d6) Ácido benzenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidróxi-, C7-C9 ésteres de alquil ramificados, disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 1135 de BASF</p>	
<p>(d7) Hexametileno bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 259 de BASF</p>	
<p>(d8) Tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) isocianurato, disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 3114 de BASF</p>	
<p>(d9) 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazina-2-ilamino)fenol, disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 565 de BASF</p>	
<p>(d10) disponível para comercialização, a saber, como estabilizador Irganox® 1425 de BASF</p>	

<p>(d11) 2-Metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol, disponível para comercialização, a sa- ber, como estabilizador Irganox® 1520 de BASF</p>	
<p>(d12) 2,4-Bis(dodeciltiometil)-6-metil fenol, disponível para comercialização, a sa- ber, como estabilizador Irganox® 1726 de BASF</p>	
<p>(d13) Trietilen glicol bis(3-terc-butil-4-hidróxi- 5-metilfenila)propionato, disponível para comercialização, a saber, como estabili- zador Irganox® 245 de BASF</p>	

[000104] Um composto de fenol impedido que foi revelado como particularmente eficaz na composição (C) é N,N'-hexano-1,6-diilbis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida)) da fórmula (d4), conforme especificado acima.

[000105] Se usado, o composto de fenol impedido é tipicamente presente em uma quantidade vantajosamente de pelo menos 0,01% em peso, de mais preferência pelo menos 0,05% em peso, de ainda mais preferência pelo menos 0,1% em peso, com base no peso total da composição.

[000106] De modo similar, quando presente, o composto de fenol impedido também é tipicamente presente em uma quantidade vantajosamente de no máximo 3,5% em peso, de preferência no máximo 3% em peso, de mais preferência no máximo 2,5% em peso, de ainda mais preferência no máximo 2,0% em peso, de ainda mais preferência no máximo 0,8% em peso e o de máxima preferência no máximo 0,6% em peso, com base no peso total da composição.

[000107] Os coestabilizadores (S) podem ser pelo menos um composto fosforoso selecionado a partir do grupo que consiste em um álcali ou hipofosfitos de metal alcalino terroso, ésteres de fosfito, fosfoni-

tos e misturas dos mesmos.

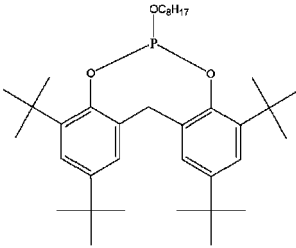
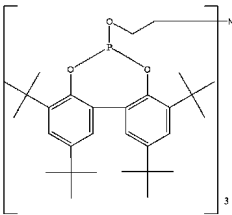
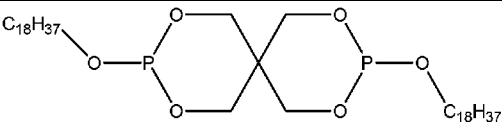
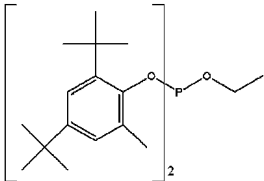
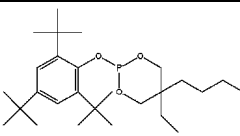
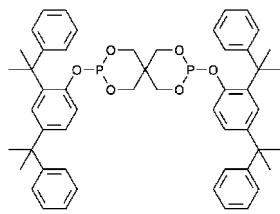
[000108] Os hipofosfitos de sódio e de cálcio são preferencialmente hipofosfitos alcalinos ou de metal alcalino terroso.

[000109] Um éster de fosfito pode ser representado pela fórmula $P(OR)_3$, enquanto que um fosfonito pode ser representado pela fórmula $P(OR)_2R$, em que cada um de R pode ser idêntico ou diferente e são tipicamente independentemente selecionados a partir do grupo formado por uma porção de C_{1-20} alquila, C_{3-22} alquenila, C_{6-40} cicloalquila, C_{7-40} cicloalquilenos, arila, alcarila ou arilaquila.

[000110] Exemplos de ésteres de fosfito são listados na Tabela D a seguir:

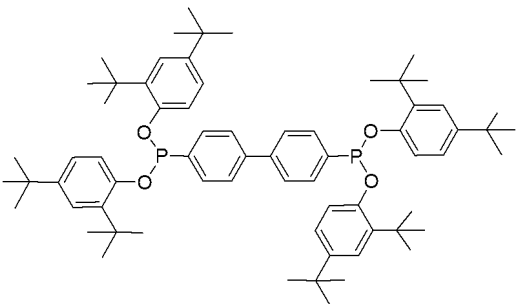
TABELA D

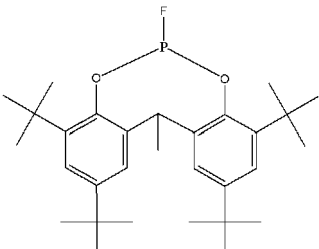
Fórmula	
(e1)	
(e2)	$P\left(O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}\right)_3$
(e3)	
(e4)	
(e5)	
(e6)	

Fórmula	
(e7)	
(e8)	
(e9)	
(e10)	
(e11)	
(e12)	

[000111] Exemplos de fosfonitos são listados na Tabela E a seguir:

TABELA E

Fórmula	Estrutura
(f1)	

Fórmula	Estrutura
(f2)	

[000112] Quando usado na composição (C), o composto fosforoso está de preferência presente em uma quantidade de pelo menos 0,01% em peso, de mais preferência pelo menos 0,05% em peso, com base no peso total da composição.

[000113] O composto fosforoso está, também de preferência, presente em uma quantidade de no máximo 1% em peso, de mais preferência no máximo 0,5% em peso, de ainda mais preferência no máximo 0,25% em peso, com base no peso total da composição.

[000114] Os estabilizadores que contêm cobre úteis como coestabilizadores (S) na prática da invenção podem ser distinguidos como compreendendo um composto de cobre e um haleto de metal alcalino. Mais particularmente, o estabilizador que contém cobre irá consistir essencialmente em um composto de cobre [composto (Cu)] selecionado a partir do grupo que consiste em óxido de cobre (I), óxido de cobre (II), sal de cobre (I), por exemplo, acetato cuproso, estereato cuproso, um composto complexo orgânico cuproso tal como acetil acetato de cobre, um haleto cuproso ou similares; e um haleto de metal alcalino [haleto (M)]. Preferencialmente, o estabilizador que contém cobre irá consistir essencialmente em um haleto de cobre selecionado dentre iodeto de cobre e brometo de cobre e o haleto de metal alcalino será de preferência selecionado dentre os iodetos e brometos de lítio, sódio e potássio.

[000115] Uma combinação particularmente preferencial é a combinação de CuI e KI.

[000116] O estabilizador que contém cobre irá de preferência com-

preender um composto de cobre (I) [composto (Cu)] e um haleto de metal alcalino [haleto (M)] em uma razão de peso composto (Cu):haleto (M) de 1:99 a 30:70, de preferência 5:95 a 20:80, de mais preferência de 10:90 a 15:85. Uma razão de peso composto (Cu):haleto (M) que foi encontrada como sendo particularmente eficaz é de cerca de 0,15 (isto é, correspondente a cerca de 13:87).

[000117] O peso combinado de composto (Cu) e haleto (M) na composição (C), quando presente, será uma quantidade de cerca de 0,01 a cerca de 2,5% em peso, de preferência de cerca de 0,1 a cerca de 1,5% em peso, com base no peso total da composição (C).

[000118] A quantidade do composto (Cu) no estabilizador que contém cobre, quando usado, irá geralmente ser suficiente para fornecer um nível de cerca de 25 a cerca de 1.000 ppm, de preferência de cerca de 50 a cerca de 500 ppm, de mais preferência de cerca de 75 a cerca de 150 ppm de cobre na composição (C).

PLASTIFICANTE OPCIONAL

[000119] Opcionalmente, a composição (C) também contém um plastificante como auxiliar de processamento. O plastificante adequado pode ser escolhido a partir de derivados de benzeno sulfonamida, tais como N-butilbenzenossulfonamida (BBSA), etiltoluenosulfonamida ou N-ciclo-hexiltoluenosulfonamida; ésteres de ácidos hidroxibenzoicos, tais como 2-etil-hexil-para-hidroxibenzoato e 2-decil-hexil-para-hidroxibenzoato; ésteres ou éteres de álcool de tetrahidrofurfuril, como álcool de tetrahidrofurfuril oligoetoxilado; e ésteres de ácido cítrico ou ácido hidroximalônico, tal como malonato oligoetoxilado. Também é possível mencionar decil-hexil-para-hidroxibenzoato e etil-hexil-para-hidroxibenzoato. Dentre o grupo acima, N-butilbenzenossulfonamida (BBSA) é considerado um plastificante eficaz e é amplamente usado.

[000120] Uma vantagem significativa da composição (C) da invenção é que a boa processabilidade (esp. extrudabilidade) é fornecida sem o

uso de qualquer um dos plastificantes mencionados acima, ou com um nível muito mais baixo do que a quantidade recomendada geralmente. Isso é significativo visto que muitos plastificantes conforme mencionado acima, tais como BBSA, são conhecidos como sendo tóxicos e nocivos ao meio ambiente.

[000121] Portanto, em uma modalidade preferencial, a composição (C) contém um plastificante em uma mera quantidade de menos que 5% em peso, de preferência menos que 1% em peso, com relação ao peso total da composição (C).

OUTROS ADITIVOS OPCIONAIS

[000122] A composição (C) também pode compreender outros aditivos convencionais usados comumente na técnica, incluindo lubrificantes, corantes, pigmentos, agentes antiestáticos, agentes retardadores de chama, agentes de nucleação, catalisadores e similares.

FABRICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO (C)

[000123] A invenção pertence adicionalmente a um método de fabricação da composição (C) conforme detalhado acima, sendo que o dito método compreende a mesclagem por fusão da poliamida (A), da polietona (K) e da borracha (R), na presença de quaisquer outros ingredientes opcionais.

[000124] A composição (C) da invenção é geralmente obtida mesclando-se os vários constituintes sob condições quentes, por exemplo, em uma extrusora de parafuso simples ou dupla, em uma temperatura suficiente para manter a resina de poliamida como um meio fundido, ou sob condições frias, em um misturador mecânico em particular. Em geral, a mescla obtida é extrudada na forma de hastes, que são cortadas em pedaços para formar grânulos. Compostos/aditivos não poliméricos da composição (C) podem ser adicionados em qualquer ponto no processo de fabricação de composição (C), em particular por mesclagem a quente ou a frio com a matriz de polímero. Especificamente,

esses compostos/aditivos de não polímero podem ser adicionados à matriz de polímero fundida na forma pura ou na forma de uma mistura concentrada em uma matriz, tal como uma matriz plástica.

[000125] A composição (C) é, de preferência a composição a ser moldada, por exemplo, na forma de grânulos ou pó, usados em qualquer processo para formar plásticos, tal como moldagem por injeção, moldagem rotacional, sinterização ou moldagem por fundição, processos de extrusão tal como moldagem por extrusão/sopro e processos de formação de filme e fiação. Vantajosamente, a composição (C) pode ser usada para moldar artigos por meio de um processo de moldagem por extrusão, ainda que a moldagem por injeção também seja possível.

[000126] A invenção, portanto, também se refere a processos para a fabricação de artigos moldados ou extrudados formando-se uma composição (C) da invenção, e artigos produzidos por injeção ou extrusão moldagem da composição (C).

USO DA COMPOSIÇÃO (C)

[000127] Em um aspecto, a presente invenção se refere a um uso da composição (C) para aplicações automotivas e elétricas/eletrônicas.

[000128] Em ainda outro aspecto, a presente invenção se refere a um método para fabricação de um artigo conformando-se a composição (C) da invenção. Exemplos de artigos são filmes ou tubos de produção, autopeças ou peças de motor ou peças elétricas/eletrônicas. Por "conformação", entende-se qualquer técnica de conformação, tal como, por exemplo, extrusão, moldagem por injeção, moldagem por termoformação, moldagem por compressão ou moldagem por sopro. Preferencialmente, o artigo é conformado por extrusão.

[000129] Os artigos extrudados ou moldados conformados pela composição (C) são particularmente vantajosos para aplicação em quaisquer componentes veiculares que se correspondem a um ou

mais das seguintes exigências: exigências de grande impacto; resistência a alta temperatura; e resistência a agentes químicos tais como agentes refrigerantes e sal. Os artigos extrudados ou moldados específicos são selecionados a partir do grupo que consiste em linhas de combustível, mangueiras e tubos flexíveis, tubos corrugados, agente refrigerante e canos de desgaseificação, sistemas de frenagem a ar, resfriador a ar de carga (CAC); coberturas de cabeça do motor (CHC); cárteres; sistemas de resfriamento de motor, incluindo alojamentos de termostato e aquecedor e bombas de agente refrigerante; sistemas de escape incluindo muflas e alojamentos para conversores catalíticos; condutores de entrada de ar (AIM); e coberturas frontais de correia de corrente de comando.

DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES

[000130] A presente invenção é ilustrada adicionalmente pelos exemplos a seguir. Deve-se compreender que os exemplos a seguir são para propósitos de ilustração apenas, não para limitar o escopo da presente invenção.

EXEMPLOS

MATERIAIS

(1) POLIAMIDAS:

[000131] PA 6: fabricada por Hyosung Corp, 1031 BRT (viscosidade relativa* = 3.1)

[000132] PA 610: fabricada por Nexis-Fibers AG (viscosidade relativa = 3.7)

[000133] PA 1010: uma poliamida de alta viscosidade fornecida por Shandong Dongchen Engineering Plastic Co., Ltd.

(2) Policetona: uma policetona alifática fabricada por Hyosung Corp, que é um copolímero de etileno, propileno e óxido de carbono e chamada de M630A

(3) Borracha: EscorTM 5050, uma borracha EAA fabricada

por Exxon Mobile Chemical Corp.

(4) Antioxidante: Irganox® 1098 a 0,2% de concentração

(5) Estabilizador de calor: Cul/KI tipo Mistura padrão a 0,3% de concentração

(6) Lubrificante: Oligômero EAA ACP-540 a 0,5% de concentração

(7) Agente refrigerante A: uma formulação comercial Texaco identificada como Dex-Cool®;

[000134] Agente refrigerante B: GS Caltex agente refrigerante fabricado por GS Caltex Corporation

[000135] * Consistente com a descrição anteriormente mencionada, a viscosidade relativa é a razão de viscosidades de solução e solvente medidas em um viscosímetro capilar a 25°C, em que o solvente é 96% de ácido sulfúrico, e a solução é 1,0% em peso de polímero de poliamida dissolvido no dito solvente.

MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA QUÍMICA

ZnCl₂ TESTE DE RESISTÊNCIA A SAL

[000136] Os corpos de prova usados nesse teste foram barras de teste moldadas por injeção cortadas no artigo de injeção moldado, e cada tem uma dimensão de 80 X 10 X 2 mm. As barras de teste foram dobradas em um formato em U e posicionadas em um retentor com uma largura interior de 18 mm. O retentor foi colocado em grandes recipientes, que são preenchidos com uma solução de ZnCl₂ a 50% em peso que enche de modo imerso as barras de teste. Os recipientes foram, desse modo, colocados em um forno de ar circulado por 72 horas, em que uma temperatura de 90°C foi mantida. Subsequentemente, as barras de teste nos retentores de corpo de prova foram puxadas para fora dos recipientes e colocados no mesmo forno de ar circulado a 90°C por outras 24 horas, após as quais as rachaduras das barras de teste foram examinadas.

TESTE DE RESISTÊNCIA A GLICOL

[000137] A resistência à tração foi medida de acordo com ISO 527-2, com o uso dos corpos de prova do tipo 1A que foram imergidos e envelhecidos em 50% em volume de uma solução de agente refrigerante aquosa a 130°C por 504 horas (com o uso do agente refrigerante A), ou a 146 °C por 144 horas (com o uso do agente refrigerante B).

EXEMPLO 1 A 3

[000138] As amostras mescladas de pelo menos um polímero de poliamida, uma policetona e um componente de borracha são preparados com o uso de uma extrusora de parafuso duplo Coperion, que variou na quantidade ou nos componentes de polímero conforme indicado na Tabela 1 e cada um incorpora 1% em peso de outros aditivos incluindo o mesmo antioxidante, estabilizador de calor, e lubrificante conforme detalhado acima. Essas amostras foram, então, moldadas por injeção com o uso do molde ISO de duas cavidades. Os artigos moldados dessa forma foram, cada um, testados (secos conforme moldados) quanto às propriedades mecânicas e químicas, conforme mostrado na Tabela 2.

EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 A 4

[000139] Nesses exemplos comparativos, várias mesclas de poliamida/policetona foram feitas da mesma maneira que os Exemplos 1 a 3, apenas sem o componente de borracha. Essas mesclas também foram moldadas por injeção com o uso do molde ISO de duas cavidades. Os artigos moldados dessa forma a partir do mesmo foram, cada um, testados (secos conforme moldados) para propriedades mecânicas e químicas, conforme indicado como CE 1 a 4 na Tabela 2.

TABELA 1

	Policetona (% em peso)	Borracha (% em peso)	PA 6 (% em peso)	PA 610 (% em peso)	PA1010 (% em peso)
Ex. 1	2	15	82	--	--
CE. 1	2	--	97	--	--

	Policetona (% em peso)	Borracha (% em peso)	PA 6 (% em peso)	PA 610 (% em peso)	PA1010 (% em peso)
Ex. 2	2	15	--	82	--
CE. 2	2	--	--	97	--
Exemplo 3	2	15	--	55	27
CE. 3	2	--	--	65	32
CE. 4	--	--	--	66	33

TABELA 2

	El ⁰ %	I.I. ¹ kJ/m ²	C.I. ² kJ/m ²	Resistência a glicol (A) ³	Resistência a glicol (B) ⁴	ZnCl ₂ resistência a sal
Ex. 1	86,5	15,0	16,1	51,8%	44,4%	Rachadura menor
CE. 1	65,4	4,8	2,8	45,6%	Ruptura	Rachadura profunda
Ex. 2	97,1	10,4	10,3	77,6%	78,9%	Nenhuma rachadura
CE. 2	43,7	4,9	4,5	75,3%	77,2%	Rachadura menor
Ex. 3	137,2	7,4	7,8	72,9%	77,1%	Nenhuma rachadura
CE. 3	135,9	4,9	3,5	56,8%	74,7%	Nenhuma rachadura
CE. 4	101,9	4,3	3,1	52,3%	65,5%	Rachadura menor

⁰El = Alongamento

¹I.I. = Impacto Izod

²C.I. = Impacto Charpy

³Resistência a glicol (A): testada com o uso da solução aquosa de 50% em volume de agente refrigerante A, a 130°C por 504 horas

⁴Resistência a glicol (B): testada com o uso da solução aquosa de 50% em volume de agente refrigerante B, a 146 °C por 144 horas

[000140] Os dados experimentais acima revelaram que as composições de poliamida de acordo com a invenção têm um equilíbrio aprimorado de modo apreciável de propriedades mecânicas, combinadas com excelente resistência química a rachaduras causadas tanto por glicol quanto por sal. Portanto, as composições da invenção devem ser amplamente aplicadas em vários campos industriais, particularmente a autopeças que são expostas a sal e/ou a agentes anticongelantes.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliamida [composição (C)], caracterizada pelo fato de que compreende:

- pelo menos uma poliamida [poliamida (A)];
- pelo menos uma policetona [policetona (K)], em uma quantidade de 1 a 4% em peso, com base no peso total da composição (C); e
- pelo menos uma borracha [borracha (R)], em uma quantidade de 10 a 35% em peso, com base no peso total da composição (C).

2. Composição de poliamida, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende uma mescla de pelo menos duas poliamidas.

3. Composição de poliamida, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a poliamida (A) é selecionada a partir de um grupo que consiste em poli(ϵ -caprolactama) (PA 6), poli(tetrametileno adipamida) (PA 46), poli(hexametileno adipamida) (PA 66), poli(hexametileno decanodiamida) (PA 610), poli(decametileno decanodiamida) (PA1010), poli(decametileno dodecanodiamida) (PA1012), e poli(dodecametileno dodecanodiamida) (PA1212).

4. Composição de poliamina, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos uma poliamida (A) que é o produto de condensação de uma mistura (M3) que compreende pelo menos um ácido aminocarboxílico [aminoácido (AN)], em que o dito aminoácido (AN) é selecionado a partir de um grupo que consiste em ácido 6-amino-hexanoico, ácido 9-amino-nonanoico, ácido 10-amino-decanoico, ácido 11-amino-undecanoico e ácido 12-amino-dodecanoico.

5. Composição de poliamida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a policetona

(K) é alifática.

6. Composição de poliamida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que a policetona (K) compreende unidades de repetição da fórmula abaixo:



na qual A representa um grupo hidrocarboneto etilenicamente insaturado que tem pelo menos 3 átomos de carbono, e a razão x/y é pelo menos 2.

7. Composição de poliamida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a borracha (R) é borracha de copolímero de etileno.

8. Composição de poliamida, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que a borracha (R) é um copolímero de etileno ácido acrílico (EAA).

9. Composição de poliamida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que a composição (C) contém um plastificante em uma quantidade menor que 5% em peso, de preferência menor que 1% em peso, com base no peso total da composição (C).

10. Artigo, caracterizado pelo fato de que é produzido a partir de uma composição de poliamida, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, mediante moldagem por extrusão da composição (C) ou moldagem por injeção da composição (C).

11. Método para fabricação de um artigo, caracterizado pelo fato de que é mediante conformação da composição (C), como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, por qualquer técnica de conformação, de preferência selecionada a partir do grupo que consiste em extrusão, moldagem por injeção, moldagem por termoformação, moldagem por compressão e moldagem por sopro.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracteriza-

do pelo fato de que a técnica de conformação inclui extrusão.

13. Método, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o artigo é qualquer um dentre filmes, tubos de produção, autopeças, peças de motor e peças elétricas/eletrônicas.