



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

(11) PI 0816046-5 B1



(22) Data do Depósito: 26/09/2008

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: POLÍMERO FLEXÍVEL, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, VEDAÇÃO COM BAIXA DEFORMAÇÃO PERMANENTE POR COMPRESSÃO E MÉTODO PARA PREPARAR UM POLÍMERO FLEXÍVEL

(51) Int.Cl.: C08F 265/04; C08L 51/00; C08L 51/04.

(30) Prioridade Unionista: 26/09/2007 EP 07301398.9; 26/09/2007 US 60/995,368.

(73) Titular(es): OMNOVA SOLUTIONS.

(72) Inventor(es): SOPHIE DRILLIERES; BERNARD NIGEN; ERIC MEDARD.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008062978 de 26/09/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/040432 de 02/04/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/03/2010

(57) Resumo: "POLÍMERO FLEXÍVEL, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, VEDAÇÃO COM BAIXA DEFORMAÇÃO PERMANENTE POR COMPRESSÃO E MÉTODO PARA PREPARAR UM POLÍMERO FLEXÍVEL" A presente invenção refere-se a um polímero flexível que compreende: (a) acrilato de butila ou uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila; (b) pelo menos um membro selecionado do grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila e acrilato de etila; (c) acrilonitrila; (d) estireno; (e) um sabão de meio éster de maleato, e (f) um agente reticulante selecionado a partir de metacrilato de alila, e misturas de metacrilato de alila com metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetil, metacrilato de dicitropenteniloxietil e divinilbenzeno.

**“POLÍMERO FLEXÍVEL, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, VEDAÇÃO COM
BAIXA DEFORMAÇÃO PERMANENTE POR COMPRESSÃO E MÉTODO
PARA PREPARAR UM POLÍMERO FLEXÍVEL”**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a polímeros flexíveis e seu uso na preparação de composições que possuem baixa deformação permanente por compressão, úteis para selagens (*seals*) e vedações.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 Selagens para aplicações em corpos automotivos (tais como janelas, tampa/capô, porta-malas e portas) e aplicações em construção tais como vedações para envidraçar janela e materiais de calefagem (*weather strips*) devem ser dimensionalmente estáveis, fornecer baixa deformação permanente por compressão, e oferecer excelentes características de selagem sob amplo intervalo de temperatura. Tais selagens devem ser capazes de
15 evitar o barulho, vento e água, enquanto fornece resistência prolongada à luz ultravioleta. Ao mesmo tempo, o material utilizado na selagem deve oferecer o grau de flexibilidade necessário para a aplicação particular. Materiais de calefagem de janelas e portas para automóveis e caminhões é uma aplicação de alto volume para ditas selagens. Entretanto, selagens apresentando
20 essencialmente as mesmas características também foram requeridas para selagens de teto solar, vedação de cabo, espaçadores de janela, guia de janelas, selagens de fechaduras, selagens de paletas limpadoras de para-brisas e em aplicações de construção, tais como vedações para envidraçar janela e materiais de calefagem.

25 Misturas flexíveis de cloreto de polivinila (PVC) com uma borracha nitrila (NBR) foram algumas vezes utilizadas em selagens para aplicações em corpo automotivo. A borracha de nitrila é incluída em tais misturas como um modificador permanente para PVC, que fornece ao mesmo um alto grau de

flexibilidade. Entretanto, o uso de borrachas de nitrila padrão em tais misturas resulta, tipicamente, em características de baixa deformação permanente por compressão apenas moderadas. É muito importante que as selagens possuam boas características de baixa deformação permanente por compressão na maioria das aplicações. Por exemplo, uma resistência aprimorada a goteiras e barulho de vento pode ser obtida através do uso de uma selagem que possui características de baixa deformação permanente por compressão.

Já é conhecido pelos ensinamentos do pedido de patente GB 2.271.115 que características de baixa deformação permanente por compressão podem ser melhoradas pelo uso de uma técnica conhecida como “vulcanização dinâmica”, via geradores de radicais livres, tais como compostos azo ou peróxidos orgânicos. Entretanto, esta técnica de “vulcanização dinâmica” apresenta o ponto fraco de que os compostos azo ou peróxidos orgânicos necessários reduzem a estabilidade térmica da resina de cloreto de polivinila e a resistência à luz ultravioleta da borracha de nitrila. Há ainda um risco aumentado de reticulação precoce durante o processamento, que leva a uma temperatura muito alta e possibilidades reduzidas de reciclagem.

A patente US 5.362.787 descreve uma borracha de nitrila altamente reticulada que pode ser facilmente misturada com PVC para produzir composições que possuem uma excelente combinação de propriedades para uso na produção de selagem e vedações, para aplicações automotivas e de construção. As misturas de PVC produzidas com tal borracha de nitrila altamente reticulada oferecem excelente comportamento de dispersão, estabilidade dimensional, baixa deformação permanente por compressão, excelentes características de selagem e flexibilidade a baixas temperaturas.

A patente US 5.362.787 descreve, mais especificamente, uma composição de borracha de nitrila altamente reticulada que pode ser misturada com cloreto de polivinila para produzir composições com excelentes

características para selagem e vedações, incluindo estabilidade dimensional, baixa deformação permanente por compressão, excelentes características de selagem, e boa flexibilidade a baixas temperaturas, em que dita composição de borracha de nitrila altamente reticulada compreende (1) uma borracha de nitrila altamente reticulada que possui unidades repetidas que são derivadas de (a) 1,3-butadieno, (b) acrilonitrila, e (c) um agente reticulante, em que dita borracha de nitrila altamente reticulada possui uma viscosidade *Mooney* de cerca de 50 a cerca de 120, um índice de inchaço de menos do que cerca de 10 %, uma redução de moagem menor do que 10 %, e um teor de gel maior do que 90 %; e (2) de cerca de 1 a cerca de 30 phr (partes por cem partes de borracha) de um plastificante.

As patentes US 5.380.785 e US 5.415.940 descrevem um polímero flexível que pode ser misturado com cloreto de polivinila para produzir composições de couro que possuem boa resistência ao calor e à luz ultravioleta, em que dito polímero flexível é compreendido de unidades repetidas que consistem de:

(a) acrilato de butila, ou opcionalmente uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila contendo até cerca de 40% de acrilato de 2-etilhexil, (b) pelo menos um membro selecionado do grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila, e acrilato de etila, (c) acrilonitrila, (d) estireno, (e) um sabão de meio éster de maleato, e (f) um agente reticulante; em que os agentes reticulantes preferidos são metacrilato de etilenoglicol, divinilbenzeno e 1,4-butanodiol dimetacrilato.

A patente US 5.552.468 descreve uma composição de borracha de nitrila altamente reticulada que pode ser misturada com cloreto de polivinila para produzir composições que possuem excelentes características para selagem e vedações, incluindo estabilidade dimensional, baixa deformação permanente por compressão, e excelentes características de selagem, em que

dita composição de borracha de nitrila altamente reticulada é composta de:

(1) uma borracha de nitrila altamente reticulada que possui unidades repetidas derivadas de (a) 1,3-butadieno, (b) acrilonitrila, e (c) um agente reticulante, em que dita borracha de nitrila altamente reticulada possui
5 uma viscosidade *Mooney* de cerca de 50 a cerca de 120, um índice de inchação menor do que cerca de 10 %, uma redução de moagem menor do que 10 %, e um teor de gel maior do que 90 %; e (2) de cerca de 1 a cerca de 30 phr (partes por cem partes de borracha) de um plastificante.

Existe na técnica uma alta necessidade por polímeros flexíveis a
10 serem misturados com resinas termoplásticas para alcançar uma baixa deformação permanente por compressão, enquanto mantém estabilidade dimensional, baixa temperatura de flexibilidade e excelentes características de selagem para aplicações de vedações de construções e automotivas coloridas por luz.

15 A presente invenção refere-se a um polímero flexível que pode ser misturado com resinas termoplásticas para gerar composições poliméricas que podem ser empregadas em selagens e vedações, para aplicação de construção e automotiva. Tais composições poliméricas possuem boa força de tensão, resistência a rachadura, resistência à luz ultravioleta, e resistência à
20 baixa deformação permanente por compressão.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se, portanto, a um polímero flexível que pode ser misturado com uma resina termoplástica a fim de conferir à dita resina termoplástica, uma baixa deformação permanente por compressão.

25 Mais precisamente, o polímero flexível que pode ser misturado com uma resina termoplástica compreende:

(a) acrilato de butila, ou uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila,

(b) pelo menos um membro selecionado a partir grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila, e acrilato de etila,

(c) acrilonitrila,

5 (d) estireno,

(e) um sabão de meio éster de maleato, e

(f) um agente reticulante selecionado a partir de metacrilato de alila, metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetil, metacrilato de dicitopenteniloxietil, divinilbenzeno, e suas misturas,

10 em que o dito polímero flexível pode ser obtido por um processo que compreende as etapas de:

(I) polimerização de monômeros selecionados de (a) a (f), conforme descritos acima, sob condições de polimerização de emulsão, para produzir um polímero de origem elastomérica contendo látex, em que o
15 metacrilato de alila está necessariamente presente,

(II) adição de monômeros adicionais selecionados de (a) a (f), conforme descritos acima, a um polímero de origem elastomérica contendo látex, sob condições de polimerização de emulsão,

(III) recuperação do polímero flexível a partir da emulsão contendo
20 o polímero flexível.

Para os propósitos da presente invenção, o termo "elastomérico" é destinado a caracterizar um polímero reticulado que possui propriedades flexíveis a temperatura ambiente e superior, e uma temperatura de transição vítrea abaixo de zero, de acordo com a norma DIN53520. Por exemplo, um
25 polímero de origem elastomérica contendo látex pode ser obtido se pelo menos 50 % em peso do acrilato de butila for utilizado na etapa (I).

Vantajosamente, a etapa (I) compreende a polimerização dos monômeros (a), (b), (c), (e) e (f), em que o metacrilato de alila está

necessariamente presente, e a etapa (II) compreende a adição de monômero (c) adicional, monômero (d) e monômero (f) adicional.

Tecnicamente, o polímero flexível de acordo com a presente invenção contém unidades repetidas (ligações de cadeia) que são derivadas de:

5 (a) acrilato de butila ou uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila,

(b) pelo menos um membro selecionado do grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila e acrilato de etila,

(c) acrilonitrila,

10 (d) estireno,

(e) um sabão de meio éster de maleato, e

(f) um agente reticulante selecionado a partir de metacrilato de alila, e misturas de metacrilato de alila com metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilopropanotrimetil, metacrilato de dicitlopenteniloxietil, divinilbenzeno.

15 Tais unidades repetidas diferem dos monômeros de que são derivados pelo fato de conter 1 ligação dupla entre carbonos a menos do que as ligações presentes no monômero respectivo. Em outras palavras, uma ligação dupla entre carbonos é consumida durante a polimerização do monômero em uma unidade repetida no polímero flexível. Quando se diz que o
20 polímero flexível é compreendido de diversos monômeros, deve-se entender, na realidade, que ele contém unidades repetidas que são derivadas destes monômeros.

Vantajosamente, o polímero flexível de acordo com a presente invenção compreende:

25 (a) de 40 a 80 % em peso de acrilato de butila ou de 40 a 80 % em peso de uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila contendo até cerca de 40 % em peso de acrilato de 2-etilhexila,

(b) de 1 a 35 % em peso de um membro selecionado a partir do

grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila, e acrilato de etila,

(c) de 4 a 30 % em peso de acrilonitrila,

(d) de 3 a 25 % em peso de estireno, e

5 (e) de 0,5 a 8 % em peso de um sabão de meio éster de maleato,
e

(f) de 0,2 a 8 % em peso de agente reticulante selecionado a partir de metacrilato de alila e misturas de metacrilato de alila com metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetil, metacrilato de
10 dicitopenteniloxietil, e divinilbenzeno. Mais vantajosamente, o polímero flexível de acordo com a presente invenção compreende:

(a) de 50 a 80 % em peso de acrilato de butila, ou de 50 a 80 % em peso de uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila contendo até cerca de 40 % em peso de acrilato de 2-etilhexila,

15 (b) de 1 a 25 % em peso de um membro selecionado a partir do grupo que consiste em metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila e acrilato de etila,

(c) de 6 a 30 % em peso de acrilonitrila,

(d) de 5 a 18 % em peso de estireno, e

20 (e) de 1 a 5 % em peso de um sabão de meio éster de maleato, e

(f) de 0,25 a 4 % em peso de um agente reticulante selecionado a partir de metacrilato de alila e misturas de metacrilato de alila com metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetila, metacrilato de
dicitopenteniloxietil, divinilbenzeno.

25 Ainda, mais vantajosamente, o polímero flexível de acordo com a presente invenção compreende:

(a) de 55 a 75 % em peso de acrilato de butila, ou uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila contendo até cerca de 40 % em peso

de acrilato de 2-etilhexila,

(b) de 1 a 20 % em peso de pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila e acrilato de etila,

5 (c) de 10 a 25 % em peso de acrilonitrila,

(d) de 8 a 14 % em peso de estireno,

(e) de 2 a 4 % em peso de um sabão de meio éster de maleato, e

(f) de 0,25 a 3 % em peso de um agente reticulante selecionado a partir de metacrilato de alila, e misturas de metacrilato de alila com metacrilato
10 de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetil, metacrilato de dicitopenteniloxietil, divinilbenzeno. De acordo com a presente invenção, o agente reticulante preferido é metacrilato de alila e o polímero flexível compreende, preferencialmente, de 0,25 a 3 % em peso, preferencialmente, cerca de 0,5 % em peso de metacrilato de alila.

15 O polímero flexível de acordo com a presente invenção pode ser preparado por qualquer método conhecido por um técnico no assunto. Por exemplo, pode ser sintetizado em uma mistura reacional aquosa pelo uso de uma técnica de polimerização de radical livre descrita em detalhes na US 5.380.785 e US 5.616.651.

20 Os polímeros flexíveis de acordo com a presente invenção são sintetizados em uma mistura reacional aquosa, a partir do uso de uma técnica de polimerização de radicais livres. A mistura reacional utilizada nesta técnica de polimerização é compreendida de água, monômeros apropriados, um iniciador de radical livre apropriado, um agente reticulante selecionado a partir
25 de metacrilato de alila, e misturas de metacrilato de alila com metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetila, metacrilato de dicitopenteniloxietila, e divinilbenzeno, um sabão de meio éster de maleato e um sal metálico de sulfonato de alquila, ou um sal metálico de sulfato de

alquila. A mistura reacional utilizada nesta técnica de polimerização irá conter, normalmente, de 5 a 80 % em peso de monômeros, com base no peso total da mistura reacional. A mistura reacional irá conter, preferencialmente, de 15 a 70 % em peso de monômeros, e irá conter mais particularmente, de 25 a 50 % em peso de monômeros.

As misturas reacionais utilizadas na realização de tais polimerizações conterão, tipicamente, de 0,005 phm (partes por cem partes de monômero em peso) a 1 phm de pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste de sais metálicos de sulfatos de alquila e sais metálicos de sulfonatos de alquila. Geralmente, prefere-se que a mistura reacional contenha de 0,008 phm a 0,5 phm do sal metálico de sulfonato de alquila ou o sal metálico de sulfato de alquila. Normalmente, é preferível que a mistura reacional contenha de 0,05 phm a 0,3 phm de sal metálico de sulfonato de alquila ou o sal metálico de sulfato de alquila.

A técnica de polimerização por radical livre utilizada na presente síntese é normalmente iniciada pela inclusão de um iniciador de radical livre na mistura reacional. Na prática, qualquer tipo de composto capaz de gerar radicais livres pode ser utilizado como iniciador de radical livre. O gerador de radical livre é normalmente empregado a uma concentração dentro da faixa de 0,01 phm a 1 phm. Os iniciadores de radicais livres comumente utilizados incluem os vários compostos de peroxigênio, tais como persulfato de potássio, persulfato de amônio, peróxido de benzoíla, peróxido de hidrogênio, peróxido de di-t-butila, peróxido de dicumila, peróxido de 2,4-diclorobenzoil, peróxido de decanoil, peróxido de laurila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de t-butila, peróxido de acetila, peróxido de metil etil cetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de dicetila, peroxiacetato de t-butila, ácido peroximaléico de t-butila, peroxibenzoato de t-butila, peróxido de acetil ciclohexil sulfonila, e similares; os diversos compostos

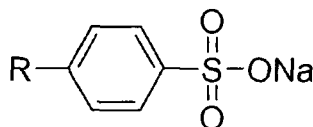
azo, tais como 2-t-butilazo-2-cianopropano, dimetil azodiisobutirato, azodiisobutironitrila, 2-t-butilazo-1-cianociclohexano, 1-t-amilazo-1-cianociclohexano, e similares, os vários alquil peróxidos, tais como 2,2-bis-(t-butil-peroxi)butano, e similares. Iniciadores de radicais livres de peróxido solúveis em água são particularmente úteis em tais polymerizações aquosas.

As polymerizações de emulsão de acordo com a presente invenção são tipicamente realizadas a uma temperatura que varia entre 20°C (60°F) e 88°C (190°F). Em temperaturas acima de 88°C, monômeros de acrilato de alquila, tais como acrilato de butila, possuem uma tendência a ebulição. Desta forma, um revestimento pressurizado seria necessário para aquecer tais monômeros de acrilato de alquila a temperaturas em excesso de cerca de 88°C. Por outro lado, sob temperaturas de polymerização de menos do que 55°C um sistema iniciador *redox* é necessário para assegurar taxas de polymerização satisfatórias.

Os tensoativos de sulfonato que são úteis de acordo com a presente invenção são comercialmente disponíveis a partir de uma série de fontes. Por exemplo, a Du Pont vende alquilarilsulfonato de sódio sob o nome comercial de Alkanol™, STEPAN vende sulfonatos de dodecilbenzeno de sódio sob o nome comercial de Polystep, e Nease Performance Chemicals vende sulfonato cumeno de sódio sob o nome comercial de Naxonate Hydrotrope™. Alguns exemplos representativos de tensoativos de sulfonato que podem ser utilizados incluem sulfonato de tolueno-xileno de sódio, sulfonato de tolueno de sódio, sulfonatos de cumeno de sódio, sulfonato de decildifeniléter de sódio, dodecilbenzenosulfonato de sódio, sulfonato de dodecildifeniléter de sódio, sulfonato de 1-octano de sódio, sulfonato de tetradecano de sódio, sulfonato de pentadecano de sódio, sulfonato de heptadecano de sódio, e sulfonato de tolueno de potássio.

Sais metálicos de sulfonatos de alquilbenzeno representam uma

classe altamente preferida de tensoativo sulfonato. O metal será, geralmente, sódio ou potássio, sendo que o sódio é preferido. Os sais de sódio de sulfonatos de alquilbenzeno possuem a fórmula estrutural:



em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 20 átomos de carbono. É preferível que o grupo alquila contenha de 8 a 14 átomos de carbono.

A polimerização da emulsão de radicais livres, utilizada na síntese dos polímeros elásticos da presente invenção, é tipicamente conduzida a uma temperatura que está dentro da faixa de 10 a 95°C. Na maioria dos casos, a temperatura de polimerização utilizada irá variar entre cerca de 20 e 80°C.

De acordo com técnicas bem conhecidas no estado da técnica, modificadores (ou agentes de transferência de cadeia) podem ser adicionados à mistura reacional a fim de terminar os polímeros e controlar o comprimento da cadeia durante a polimerização da emulsão. O modificador pode ser, vantajosamente, t-dodecilmercaptano, mas outros modificadores podem ser selecionados por um técnico no assunto.

A polimerização é vantajosamente realizada como um processo de batelada de duas etapas. Em uma primeira etapa, um polímero de origem elastomérica contendo látex é sintetizado, sendo que o metacrilato de alila está necessariamente presente.

Tal etapa pode ser vantajosamente realizada pela polimerização de (a) acrilato de butila, ou uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila, (b) pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila, e acrilato de etila, (c) acrilonitrila, (e) um sabão de meio éster de maleato, e (f) metacrilato de alila, metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetil,

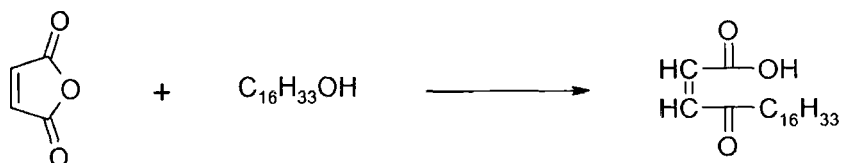
metacrilato de dicitlopenteniloxietila, divinilbenzeno, e suas misturas, em que o metacrilato de alila está, necessariamente, presente.

Após a preparação do látex de polímero de origem, um monômero adicional é adicionado ao polímero de origem contendo látex.

5 Esta etapa pode ser realizada vantajosamente pela adição de um monômero estireno, monômero acrilonitrila adicional, e um agente reticulante adicional, selecionado a partir de metacrilato de alila, metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetila, metacrilato de dicitlopenteniloxietil, divinilbenzeno e suas misturas, ao polímero de origem elastomérica contendo
10 látex.

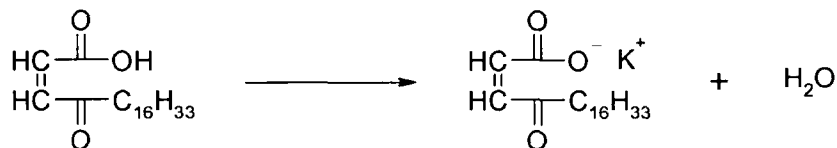
Na maioria dos casos, a polimerização será continuada até que uma alta conversão de monômero seja alcançada. Neste ponto, o polímero elástico, vantajosamente produzido pelo processo de polimerização de
15 batelada em duas etapas, é recuperado a partir da emulsão (látex). Esta etapa pode ser realizada pelo uso de técnicas de coagulação padrão. Por exemplo, a coagulação pode ser realizada pela adição de sais, ácidos, ou ambos ao látex, de acordo com técnicas conhecidas no estado da técnica.

O sabão de meio éster de maleato utilizada na polimerização é preparada pela reação de anidrido maléico com um álcool graxo contendo de
20 10 a 24 átomos de carbono. Prefere-se, tipicamente, utilizar um álcool graxo que contenha de 12 a 16 átomos de carbono. Um mol de anidrido maléico é reagido com um mol de álcool graxo na produção de um sabão de meio éster de maleato. Esta reação é tipicamente conduzida a uma temperatura que está dentro de uma faixa de 50°C a 80°C e pode ser realizada conforme segue:



25 O hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio é então adicionado,

tipicamente, para produzir um sabão de meio éster de maleato. Esta etapa pode ser ilustrada conforme segue:



Após o polímero flexível ser recuperado por coagulação, ele é seco. É algumas vezes vantajoso converter o polímero flexível em um pó, para facilitar seu uso. Neste caso, é benéfico adicionar um agente de divisão para o polímero flexível. Alguns exemplos representativos de agentes de divisão que podem ser empregados incluem carbonato de cálcio, emulsão de cloreto de polivinila e sílica. O carbonato de cálcio é um agente de divisão altamente desejável que pode ser utilizado em tais aplicações.

Assim, a presente invenção refere-se ainda a um método para a preparação de um polímero flexível de acordo com a presente invenção, que compreende as etapas de:

(I) polimerização de monômeros selecionados a partir de (a) a (f), conforme descritos acima, sob condições de polimerização por emulsão, para produzir um polímero de origem elastomérica contendo látex, em que o metacrilato de alila está necessariamente presente,

(II) adição de monômeros adicionais selecionados a partir de (a) a (f), ao polímero de origem elastomérica contendo látex sob condições de polimerização por emulsão,

(III) recuperação do polímero flexível a partir da emulsão contendo o polímero flexível.

Em uma realização preferida do método de acordo com a presente invenção, a etapa (I) compreende a polimerização dos monômeros (a), (b), (c), (e) e (f), em que o metacrilato de alila está necessariamente presente, e a etapa (II) compreende a adição de monômero (c) adicional,

monômero (d) e monômero (f) adicional.

A presente invenção também se refere a uma composição polimérica que é uma mistura que compreende pelo menos uma resina termoplástica e um polímero flexível, conforme anteriormente descrito.

5 Uma ampla variedade de resinas termoplásticas pode ser utilizada nas misturas de acordo com a presente invenção. Por exemplo, a resina termoplástica pode ser uma resina termoplástica halogenada, ou pode ser um termoplástico livre de halogênio. Alguns exemplos representativos de resinas termoplásticas que podem ser utilizadas incluem polivinilcloreto (PVC),
10 polietileno clorado, polivinilcloreto enxertado de vinilacetato, polivinilcloreto enxertado de butilacetato, etilenvinilacetato, copolímero de etilenvinilacetato/monóxido de carbono, terpolímero de etileno/acrilato de butila/monóxido de carbono, polietileno, polipropileno, resinas ABS, copolímeros em bloco de acrilonitrila/estireno/acrilonitrila (resinas ASA),
15 copolímeros em bloco de estireno/butadieno/estireno (resinas SBS), estireno/etileno – cerca de 5 % em peso a 40 % em peso do polímero flexível e de cerca de 60 % em peso a cerca de 95% em peso da resina termoplástica.

A composição polimérica pode ser preparada através da mistura do polímero flexível em pelo menos uma resina termoplástica utilizando
20 técnicas padrões de mistura, conforme descritas, por exemplo, em US 5.362.787.

A composição polimérica de acordo com a presente invenção pode ainda conter, opcionalmente, um plastificante.

Uma ampla variedade de plastificantes que são compatíveis com
25 resinas termoplásticas pode ser empregada. Alguns exemplos representativos de plastificantes altamente apropriados para esta realização incluem derivados abiéticos, tais como álcool hidroabietil, abietato de metila e abietato de metila hidrogenado; derivados de ácido acético, tais como acetato de cumilfenil;

derivados de ácido adípico, tais como adipato de benziloctil, adipato de dibutila, adipato de diisobutila, adipato de di-(2-etilhexila), adipato de diisononila, adipato de diisooctila, adipato de dinonila, adipato C₇-C₉ linear, adipato de dicaprila, adipato de octil decila (adipato de n-octila, n-decila), adipato álcool de cadeia linear, adipato de didecila (adipato de diisodecila), adipato de dibutoxietila, adipato de alto peso molecular, adipato de polipropileno, adipato de polipropileno modificado; derivados de ácido azeláico, tais como azelato de dicitlohexila, azelato de di-(2-etilhexila), azelato de di-n-hexila, plastificante de baixa temperatura, azelato de diisooctila; derivados de ácido benzóico tais como dibenzoato de dietileno glicol, dibenzoato de dipropileno glicol, benzoato de dietileno glicol, e mistura de benzoato dipropileno glicol, mancha de baixa propriedade, dibenzoato de neopentil glicol, tribenzoato de glicerila, tribenzoato de timetiloletano, tribenzoato de pentaeriltritol, benzoato de cumilfenila; derivados de polifenila tais como terfenil hidrogenado; derivados de ácido cítrico, tais como citrato de trietila, citrato de tri-n-butila, citrato de acetil trietila, citrato de acetil tri-n-butila, citrato de acetal tributila; derivados epóxi tais como estearato de butil epóxi, plastificante do tipo epóxi, plastificante talato do tipo epóxi, estearato de alquil epóxi, butiléster epoxidado, talato de octil epoxidado, óleo de soja epoxidado, triglicerídeo epoxidado, óleo de feijão de soja epoxidado, óleo de girassol epoxidado, plastificante do tipo epoxidado, óleo de linhaça epoxidado, éster de talato epoxidado, 2-etilhexilepóxi talato, estearato de octil epóxi; ésteres de propriedade, tais como éster de propriedade e éster misturado; derivados éteres, tais como cumilfenil benzil éter; derivados de formal tais como butil carbitol formal; derivados de ácido fumárico, tais como dibutil fumarato, diisooctil fumarato, dioctil fumarato; derivados de ácido glutárico tais como glutaratos de dialquila misturados e glutarato de dicumilfenila; derivados de glicol tais como dietileno glicol dipelargonato, trietileno glicol dipelargonato, trietileno glicol di-(2-etilbutirato), trietileno glicol di-

caprilatecaprato, trietileno glicol di-(2-etilhexoato), trietileno glicol dicaprilato, tetraetileno glicol dicaprilato, polietileno glicol di-(2-etilhexoato), butil ftalil butil glicolato, triglicoléster de ácido graxo de óleo vegetal, trietileno glicol éster de ácido graxo; derivados de ácido dibásico linear, tais como éster dibásico
5 misturado; derivados de petróleo tais como hidrocarbonetos aromáticos; derivados de ácido isobutírico tais como 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol diisobutirato; derivados de ácido isoftálico tais como isoftalato de di(2-etilhexila), isoftalato de diisooctila, dioctilisoftalato; derivados de ácido láurico tais como butilaurato, 1,2-propileno glicol monolaurato, etileno glicol monoetil
10 éter laurato, etileno glicol monobutil éter laurato, glicerol monolaurato, polietileno glicol-400-dilaurato; melitatos tais como trimelitato de n-octila, n-decila, trimelitato de tri-n-octil-n-decila, trimelitato de triisononila, trimelitato de triisooctila, trimelitato de tricaprila, trimelitato de diisooctil monoisodecila, trimelitato de triisodecila, tri(C₇-C₉ alquila), trimelitato de tri-2-etilhexila;
15 derivados de nitrila tais como nitrila de ácido graxo; derivados de ácido oléico tais como oleato de butila, monooleato de 1,2-propileno glicol, oleato de etileno glicol monobutil éter, oleato de tetrahidrofurfuril, monooleato de glicerila; derivados de parafina tais como parafinas cloradas, dietileno glicol dipelargonato, trietileno glicol dipelargonato, 2-butoxietil dipelargonato;
20 plastificantes de fenóxi tais como acetil paracumil fenol; derivados de ácido fosfórico tais como tri-(2-etilhexil) fosfato, tributoxietil fosfato, trifenil fosfato, cresil difenil fosfato, tricresil fosfato, triisopropilfenil fosfato, alquil aril fosfatos, difenil-xilenil fosfato, fenil isopropilfenil fosfato; derivados de ácido ftálico tais como ftalatos de alquil benzeno, ftalato de dimetil, ftalato de dibutyl, ftalato de diisobutil, ftalato de dihexil, ftalato de butil octil, ftalato de butil isodecil, ftalato de butil iso-hexil, ftalato de diisononil, ftalato de dioctil, ftalato de di-(2-etilhexil), ftalato de n-octil-n-decila, ftalato de hexiloctildecila, ftalato de didecil ftalato diisodecila, ftalato de diisodecila, ftalato de diundecila, ftalato de butil-etilhexila,

ftalato de butilbenzila, ftalato de octilbenzila, ftalato de dicitclohexila, ftalato de difenila, ftalatos de alquilarila e 2-etilhexilisodécila; derivados de ácido ricinoléico tais como metilacetil ricinoleato, n-butil acetil ricinoleato, gliceril triacetil ricinoleato; derivados de ácido sebácico tais como dimetil sebacato, 5 dibutil sebacato, e dibutoxiel sebacato; derivados de ácido esteárico tais como estearato de gliceril tri-acetóxi, estearato de butil acetóxi, estearato de metilpentacloro, e estearato de metoxietyl acetóxi; derivados de sacarose tais como benzoato de sacarose; derivados de ácido sulfônico tais como ésteres alquilsulfônicos de fenol; derivados de resina líquida (*tall-oil*), tais como 10 metiléster de resina líquida e isooctil éster de resina líquida; e derivados de ácido tereftálico tais como tereftalato de dioctil.

Outros ingredientes, tais como antioxidantes e cargas podem ser adicionados à composição polimérica para alcançar as propriedades desejáveis e para reduzir custos. Diversos colorantes e/ou pigmentos serão ainda 15 tipicamente adicionados à composição para a obtenção da coloração desejada.

A presente invenção também se refere a uma vedação com baixa deformação permanente por compressão que compreende uma mistura contendo pelo menos uma resina termoplástica e um polímero flexível, conforme descrito acima.

20 O polímero flexível de acordo com a presente invenção confere uma baixa deformação permanente por compressão à resina: a mistura satisfaz a especificação Alemã RAL-GZ716/1 (Reichsausschuss für Lieferbedingungen – padrão para vedações dinâmicas externas), em particular quando a resina termoplástica é PVC, com uma baixa deformação permanente por compressão, 25 inferior a 50%. As misturas produzidas com o polímero flexível da presente invenção oferecem excelente comportamento, estabilidade dimensional, baixa deformação permanente por compressão, coloração suave, excelentes características de selagem e estabilidade a baixas temperaturas.

A presente invenção é ilustrada pelos exemplos a seguir, que são meramente ilustrativos, e não devem ser considerados como limitantes do escopo de proteção da presente invenção ou a maneira pela qual ela pode ser realizada. A menos que especificado de outra forma, todas as partes e
5 porcentagens são dadas em peso.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

PREPARAÇÃO DE UM POLIMERO FLEXIVEL POR TECNICA PADRÃO

Um pó de fluxo livre foi preparado de acordo com o procedimento descrito na US 5.380.785. As quantidades de monômeros e reagentes foram
10 ajustadas para um reator que possui uma capacidade de 5 litros.

EXEMPLO 2

PREPARAÇÃO DE UM POLIMERO FLEXIVEL

Neste experimento, um polímero flexível foi produzido utilizando as técnicas da presente invenção. A polimerização foi conduzida em um reator
15 que possui uma capacidade de 5 litros. O reator foi equipado com uma turbina de agitação de fluxo axial (*axially flow turbine agitator*) que foi operado a 350 rpm (rotações por minuto).

O reator foi carregado com 3040 g (gramas) de água, 35,6 g de um sabão de meio éster de maleato (produzido com álcool graxo com C₁₆),
20 15,2 g de uma solução hidróxido de potássio 45% aquosa, 8,4 g de uma solução de sulfonato de dodecilbenzeno de sódio 25% aquosa, 2,6 g de pirofosfato tetrassódico, 907 g de n-butilacrilato, 107 g de acrilonitrila, 53 g de metilmetacrilato, 6,4 g de metacrilato de alila, 1,02 g de t-dodecilmercaptano, 0,77 g de trietanol amina e 64 g de uma solução persulfato de potássio 5%
25 aquosa. Uma temperatura de cerca de 40°C foi mantida durante a primeira parte da polimerização. Quando um teor de sólidos de cerca de 20% foi alcançado, a temperatura reacional foi aumentada para até 60°C. Esta primeira etapa da polimerização foi considerada como completa quando um teor de

sólidos total de de cerca de 26% foi alcançado. O látex de polímero de origem assim obtido foi utilizado na segunda etapa da polimerização.

Na segunda etapa de polimerização, 61 g de acrilonitrila, 142 g de estireno, 2,3 g de divinilbenzeno e 0,38 g de t-dodecilmercaptano foram carregados no reator contendo o látex de polímero de origem. A polimerização foi continuada até um teor de sólidos de cerca de 30% ser alcançado. O látex produzido possuía uma coloração branca, um pH de cerca de 7, uma tensão de superfície de cerca de 52 dina por centímetro, um tamanho de partícula de cerca de 80 nanômetros.

O látex produzido foi coagulado e uma borracha seca na forma de migalha foi recuperada. As migalhas foram então misturadas com carbonato de cálcio (como um agente de divisão) e moídas para então obter um pó de fluxo livre.

EXEMPLO 3

PREPARAÇÃO DE UM POLÍMERO FLEXÍVEL

Neste experimento, um polímero flexível foi sintetizado utilizando um procedimento similar ao procedimento empregado no exemplo 2.

O reator foi carregado com 3040 g (gramas) de água, 35,6 g de um sabão de meio éster de maleato (produzido com álcool graxo C₁₆), 15,2 g de uma solução de hidróxido de potássio 45% aquosa, 8,4 g de uma solução de sulfonato dodecilbenzeno de sódio 25% aquosa, 2,6 g de pirofosfato tetrassódico, 907 g de n-butilacrilato, 107 g de acrilonitrila, 53 g de metilmetacrilato, 6,4 g de metacrilato de alila, 1,02 g de t-dodecilmercaptano, 0,77 g de trietanol amina e 64 g de uma solução de persulfato de potássio 5% aquosa. Uma temperatura de cerca de 40°C foi mantida durante a primeira parte da polimerização. Quando um teor de sólidos de cerca de 20% foi alcançado, a temperatura reacional foi aumentada para até 60°C. Esta primeira etapa de polimerização foi considerada como completa quando um teor total de

sólidos de cerca de 26% foi alcançado. O látex de polímero de origem assim obtido foi utilizado na segunda etapa da polimerização.

Na segunda etapa de polimerização, 61 g de acrilonitrila, 142 g de estireno, 15,2 g de metacrilato de alila e 0,38 g de *terc*-dodecilmercaptano foram carregados no reator contendo o látex de polímero de origem. A polimerização foi continuada até um teor de sólidos de cerca de 30% ser alcançado. O látex produzido possuía uma coloração branca, um pH de cerca de 7, uma tensão de superfície de cerca de 52×10^{-7} N.m, um tamanho de partícula de cerca de 85 nanômetros.

O látex obtido foi coagulado e uma borracha seca na forma de migalha foi recuperada. As migalhas foram então misturadas com carbonato de cálcio (como um agente de divisão) e moídas para obter um pó de fluxo livre.

EXEMPLO 4

PREPARAÇÃO DE UM POLIMERO FLEXIVEL

Neste experimento, um polímero flexível foi sintetizado utilizando um procedimento similar ao procedimento empregado no exemplo 3, exceto pelo fato de que, na segunda etapa da polimerização, 5 g de trimetacrilato de trimetilopropano foi utilizado como um agente reticulador adicional no lugar de divinilbenzeno.

EXEMPLO 5:

PREPARAÇÃO DE UMA MISTURA

Neste experimento, uma mistura seca de mistura base (*masterbatch*) contendo 100 partes de polivinilcloro com um valor K de 71, 80 partes de ftalato de diisodecila e 3 partes de estabilizante Ca/Zn foi produzido utilizando um misturador *Henschel*. A seguir, 80 partes do pó de fluxo livre produzido pelo procedimento descrito no exemplo 2 (contendo 100 partes de polímero puro e cerca de 7-10 partes de carbonato de cálcio) foram misturadas nesta mistura seca de polivinilcloro. O composto referenciado como B foi

gelificado com uma injeção combinada de retirada de compressão moldada para gerar amostras de teste que possui as características reportadas na tabela 1.

Uma segunda composição referenciada como C foi preparada utilizando o pó de fluxo livre produzido no exemplo 3, no lugar do polímero flexível produzido no exemplo 2.

Uma terceira composição referenciada como D também foi preparada utilizando o pó de fluxo livre produzido no exemplo 4, no lugar do polímero flexível produzido no exemplo 2.

Para os propósitos de comparação, uma composição referenciada como A foi preparada utilizando o polímero do exemplo comparativo 1.

TABELA 1

Exemplo	Dureza de margem A	Força de tensão (MPa)	Alongamento à quebra (%)	Módulo		deformação permanente por compressão a 70°C/22 horas (%)
				50 % (MPa)	100% (MPa)	
A	62	12,8	285	2,4	4,5	57
B	62	12,9	283	2,6	4,7	47
C	62	12,2	275	2,7	4,8	48
D	61	11,5	271	2,5	4,7	45

Os valores da deformação permanente por compressão, obtidos pelos polímeros B, C e D são aprimorados de forma significativa em relação à amostra de referência A, enquanto mantêm valores de alongamento à quebra similar e nenhum aumento da dureza da mistura polimérica.

REIVINDICAÇÕES

1. POLÍMERO FLEXÍVEL, que pode ser misturado com uma resina termoplástica, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 (a) acrilato de butila ou uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila,

(b) pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila e acrilato de etila,

(c) acrilonitrila,

10 (d) estireno,

(e) um sabão de meio éster de maleato, e

(f) um agente reticulante selecionado a partir de metacrilato de alila, metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetila, metacrilato de dicitopenteniloxietila, divinilbenzeno, e suas misturas,

15 em que o dito polímero flexível é obtido por um processo que compreende as etapas de:

(I) polimerização de monômeros selecionados a partir de (a) a (f), conforme descritos acima, sob condições de polimerização por emulsão, para produzir um polímero de origem elastomérica contendo látex, sendo que o metacrilato de alila está necessariamente presente,

20 (II) adição de monômeros adicionais selecionados a partir de (a) a (f), conforme descritos acima, ao polímero de origem elastomérica contendo látex, sob condições de polimerização por emulsão,

(III) recuperação do polímero flexível a partir da emulsão contendo polímero flexível.

2. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (I) compreende a polimerização de monômeros (a), (b), (c), (e) e (f), sendo que o metacrilato de alila está

necessariamente presente, e em que a etapa (II) compreende a adição de monômero (c) adicional, monômero (d) e monômero (f) adicional, onde (a) a (f), são conforme descritos na reivindicação 1.

5 3. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) de 40 a 80 % em peso de acrilato de butila ou de 40 a 80 % em peso de uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila, contendo até cerca de 40 % em peso de acrilato de 2-etilhexila,

10 (b) de 1 a 35 % em peso de um membro selecionado a partir do grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila e acrilato de etila,

(c) de 4 a 30 % em peso de acrilonitrila,

(d) de 3 a 25 % em peso de estireno, e

15 (e) de 0,5 a 8 % em peso de um sabão de meio éster de maleato éster, e

(f) de 0,2 a 8 % em peso de agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de metacrilato de alila e misturas de metacrilato de alila com metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetila, metacrilato de dicitlopenteniloxietila e divinilbenzeno.

20 4. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) de 50 a 80 % em peso de acrilato de butila, ou de 50 a 80 % em peso de uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila contendo até cerca de 40 % em peso de acrilato de 2-etilhexila,

25 (b) de 1 a 25 % em peso de um membro selecionado a partir do grupo que consiste de metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila e acrilato de etila,

(c) de 6 a 30 % em peso de acrilonitrila,

(d) de 5 a 18 % em peso de estireno, e

(e) de 1 a 5 % em peso de um sabão de meio éster de maleato, e

(f) de 0,25 a 4 % em peso de um agente reticulante selecionado a partir de metacrilato de alila e misturas de metacrilato de alila com metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetila, metacrilato de dicitropenteniloxietila e divinilbenzeno.

5 5. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) de 55 % em peso a 75 % em peso de acrilato de butila, ou
10 uma mistura de acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila contendo até cerca de 40 % em peso de acrilato de 2-etilhexila,

(b) de 1 % em peso a 20 % em peso de pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila e acrilato de etila,

15 (c) de 10 % em peso a 25 % em peso de acrilonitrila,

(d) de 8 % em peso a 14 % em peso de estireno,

(e) de 2 % em peso a 4 % em peso de um sabão de meio éster de maleato, e

(f) de 0,25 % em peso a 3 % em peso de um agente reticulante
20 selecionado a partir de metacrilato de alila e misturas de metacrilato de alila com metacrilato de glicidila, acrilato de trimetilolpropanotrimetila, metacrilato de dicitropenteniloxietila, divinilbenzeno.

6. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente reticulante é metacrilato de alila.

25 7. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que contém de 0,25 a 3% em peso, preferencialmente cerca de 0,5 % em peso de metacrilato de alila.

8. COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, caracterizada pelo fato de

que é uma mistura que compreende pelo menos uma resina termoplástica e um polímero flexível conforme descrito em uma das reivindicações 1 a 7.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente um ingrediente
5 selecionado a partir de plastificantes, antioxidantes, cargas, colorantes, pigmentos e suas misturas.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que a resina termoplástica é PVC.

11. VEDAÇÃO COM BAIXA DEFORMAÇÃO PERMANENTE
10 POR COMPRESSÃO, caracterizada pelo fato de que compreende uma composição polimérica conforme descrita em uma das reivindicações 8 a 10.

12. MÉTODO PARA PREPARAR UM POLÍMERO FLEXÍVEL, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

15 (I) polimerização de monômeros selecionados a partir de (a) a (f), conforme descritos na reivindicação 1, sob condições de polimerização por emulsão para produzir um polímero de origem elastomérica contendo látex, em que o metacrilato de alila está necessariamente presente,

(II) adição de monômeros adicionais selecionados a partir de (a) a
20 (f) ao polímero de origem elastomérica contendo látex, sob condições de polimerização por emulsão,

(III) recuperação do polímero flexível a partir da emulsão contendo o polímero flexível.

13. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado
25 pelo fato de que a etapa (I) compreende a polimerização dos monômeros (a), (b), (c), (e) e (f), conforme descritos na reivindicação 1, em que o metacrilato de alila está necessariamente presente, e onde a etapa (II) compreende a adição de monômero (c) adicional, mon ômero (d) e monômero (f) adicional.