

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 334**

51 Int. Cl.:

C08L 31/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/US2013/072954**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14089136**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13812298 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2928960**

54 Título: **Composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al envejecimiento por calor y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

04.12.2012 US 201261733081 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.04.2018

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

ORIANI, STEVEN, R.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 664 334 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al envejecimiento por calor y procedimiento para su producción

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo curable con peróxido, a un procedimiento para producir una composición de elastómero de etileno y acetato de vinilo termoestable que tiene un rendimiento de envejecimiento por calor mejorado, y a artículos formados a partir de la composición elastomérica termoestable.

Antecedentes de la invención

- 10 Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo resistentes al aceite son materiales sintéticos bien conocidos formados por la copolimerización de etileno y al menos 40% en peso de acetato de vinilo. Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo pueden contener únicamente unidades de etileno y unidades de acetato de vinilo copolimerizadas o los copolímeros pueden comprender monómeros copolimerizados adicionales, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como acrilato de metilo o acrilato de butilo. Los polímeros en bruto, también
15 conocidos como gomas o cauchos de goma, se pueden curar mediante generadores de radicales libres tales como peróxidos, azidas, o mediante el uso de radiación de alta energía. Los ejemplos de copolímeros de etileno y acetato de vinilo disponibles comercialmente incluyen productos de resina Elvax® de E. I. du Pont de Nemours and Company y productos Levapren® de Lanxess Corp.

- 20 En vista de su bajo coste en comparación con otros elastómeros resistentes al aceite, los copolímeros de etileno y acetato de vinilo se usan ampliamente en la fabricación de revestimientos de cables y alambres, así como en la producción de piezas de automóviles tales como mangueras y juntas.

- 25 La resistencia al envejecimiento por calor es una propiedad particularmente deseable en piezas de caucho que se usan en aplicaciones automotrices bajo el capó, por ejemplo, mangueras, empaquetaduras, y juntas. Debido a que dichas piezas pueden estar expuestas a temperaturas superiores a 160°C durante períodos de tiempo, incluyendo hasta varias horas de manera regular, se puede producir una degradación de las propiedades físicas a través de la fragilidad oxidativa. En los cauchos de etileno y acetato de vinilo, esto a menudo da como resultado una reducción en la extensibilidad y un aumento en la dureza y el módulo del artículo de caucho. Estos efectos se describen, por ejemplo, en la patente publicada EP1081188. Los métodos para mejorar la resistencia al envejecimiento por aire caliente o por calor de los cauchos de etileno y acetato de vinilo han implicado intentos de identificar sistemas
30 antioxidantes más eficaces. Sin embargo, todavía existe la necesidad de mejorar la resistencia a altas temperaturas de estos copolímeros.

- 35 Se ha encontrado ahora que es posible producir composiciones curadas de copolímero de etileno y acetato de vinilo de alta dureza, resistencia, y elasticidad que presentan excelente resistencia al envejecimiento por calor dispersando partículas de poliamida en una mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo y un elastómero de poliacrilato curable con peróxido. El elastómero de poliacrilato curable con peróxido comprende unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y epóxidos insaturados. El monómero reactivo con amina o ácido permite que el elastómero de poliacrilato compatibilice la poliamida y el copolímero de etileno y acetato de vinilo, mejorando así las propiedades físicas tales como la resistencia y el alargamiento a la rotura. Los elastómeros de poliacrilato que comprenden sólo unidades polimerizadas de monómeros de acrilato presentan generalmente una respuesta de curado insatisfactoria al peróxido. Esto se debe a que unidades contiguas polimerizadas de monómeros de acrilato pueden dar lugar a una escisión de cadena significativa en presencia de radicales libres, por lo que el aumento neto en la densidad de reticulación es bajo. Como se define en la presente memoria, un elastómero de acrilato curable con peróxido debe comprender al menos un 0,5% en moles de un grupo colgante insaturado que funciona como un monómero de sitio de curado con peróxido, o al menos un 50% en moles de unidades copolimerizadas de etileno. Las unidades monoméricas de etileno copolimerizadas actúan como espaciadores entre las unidades monoméricas de acrilato polimerizadas para limitar la escisión β .

- 45 En la técnica anterior se han descrito varias composiciones de mezclas de copolímero de etileno y acetato de vinilo - poliamida. Por ejemplo, es conocido el añadir copolímeros de etileno y acetato de vinilo no curados (es decir, gomas) a poliamidas para formar composiciones termoplásticas endurecidas. La patente de EE.UU. 4.174.358 ejemplifica el uso de copolímeros de etileno y acetato de vinilo no curados en concentraciones de hasta el 20% en peso como aditivos endurecedores para poliamidas. También se puede incluir un compatibilizador tal como un copolímero de etileno y acetato de vinilo injertado con anhídrido maleico en la mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo - poliamida, como se describe en J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 47, 877-887
55 (2009). El componente de poliamida en estas composiciones comprende la matriz polimérica continua y el copolímero de etileno y acetato de vinilo no curado es un aditivo minoritario. Cuando la poliamida comprende la fase continua en la mezcla, la composición generalmente no se puede procesar a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de la poliamida, o se puede procesar sólo con gran dificultad a dichas temperaturas.

También es conocido el formar composiciones elastoméricas termoplásticas que comprenden copolímero de etileno y acetato de vinilo y poliamida. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.948.503 describe composiciones que comprenden un polímero elástico no curado, una poliamida en forma de fibras delgadas, y una poliolefina que tiene una temperatura de fusión de 80°C a 250°C. Además, en la misma se describen ciertas composiciones vulcanizadas.

También se conocen vulcanizados termoplásticos que comprenden copolímero de etileno y acetato de vinilo, y poliamida, en los que el copolímero de etileno y acetato de vinilo está dinámicamente reticulado (es decir, reticulado bajo mezclamiento con cizalla para crear una dispersión de partículas de elastómero en una fase continua de otro polímero). Dichas composiciones se describen en el documento de patente EP2098566, y se pueden mejorar mediante el uso de un agente de acoplamiento tal como copolímero de etileno y acetato de vinilo injertado con anhídrido maleico, como se describe en el documento de patente US7691943.

La patente de EE.UU. 7.608.216 y la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2006/0100368 describen composiciones preparadas mezclando un elastómero no curado, por ejemplo, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, con un polímero termoplástico u otro elastómero no curado (goma). Se describen técnicas tales como el curado fraccional, la vulcanización dinámica parcial, o el uso de cargas de refuerzo de alto rendimiento para aumentar la resistencia en verde del compuesto no curado o parcialmente curado. Las composiciones mezcladas se pueden reticular posteriormente con un agente de curado para el componente de elastómero.

En la técnica anterior se han descrito varias composiciones de mezcla de caucho de acrilato y poliamida. Por ejemplo, es conocido añadir elastómeros de acrilato no curados (es decir, gomas) a poliamidas para formar composiciones termoplásticas endurecidas. La patente de los EE.UU. 4.174.358 describe el uso de varios elastómeros de acrilato no curados o resinas termoplásticas basadas en etileno que comprenden hasta 95 por ciento en moles de etileno, tales como tetrapolímeros de etileno/acrilato de metilo/maleato de monoetilo/dimetacrilato de etileno o ionómeros de terpolímeros de etileno/acrilato de metilo/maleato de monoetilo, como aditivos de endurecimiento para poliamidas. El componente de poliamida en dichas composiciones comprende la matriz polimérica continua y el elastómero de acrilato no curado es un aditivo minoritario.

La patente de EE.UU. 5.070.145 describe mezclas termoplásticas de poliamidas con copolímeros de etileno que comprenden unidades copolimerizadas de anhídridos de ácido dicarboxílico y opcionalmente (met)acrilatos de alquilo. La patente de EE.UU. 7.544.757 describe que las mezclas de polímeros de etileno - acrilato de alquilo se pueden mezclar en concentraciones de hasta 30% en peso en poliamida para producir composiciones de poliamida endurecidas.

Las mezclas de elastómeros acrílicos de etileno no curados, poliamidas y metales en polvo se describen en la patente japonesa 2001-1191387.

La patente de EE.UU. 3.965.055 describe vulcanizados preparados a partir de una mezcla de caucho y de 2% en peso a 10% en peso de un termoplástico formador de fibras cristalinas, en donde el termoplástico se dispersa en el componente de caucho en partículas no mayores de 0,5 micrómetros en sección transversal con una relación de longitud a diámetro mayor que 2. La alta relación de aspecto de las partículas termoplásticas permite un curado carente de presión sin formación de vacío.

La solicitud de patente japonesa publicada H10-251452 describe una dispersión de partículas de poliamida en una matriz de caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR) en la que también está presente un polímero compatibilizante que puede ser un copolímero de etileno o un elastómero de acrilato. El polímero compatibilizante se reticula iónicamente mediante óxido metálico durante el mezclamiento con HNBR y poliamida, lo que evita que el elastómero de acrilato forme una fase continua. El componente HNBR se cura luego con un peróxido o con azufre.

La patente de EE.UU. 6.133.375 describe mezclas de cauchos funcionalizados con termoplásticos en los que el componente termoplástico se dispersa en la fase de caucho. Después de la adición de un agente de curado para el caucho, la composición se reticula para producir un artículo vulcanizado. Los ejemplos de cauchos funcionalizados que se describen incluyen cauchos acrílicos tales como caucho de nitrilo-butadieno, caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de epiclorhidrina y cauchos sobre los que se han injertado grupos reactivos, tal como caucho de nitrilo-butadieno carboxilado. Los termoplásticos que se describen incluyen copolímeros de bloque de poliéster, poliuretanos, poliamidas, copolímeros de bloque de poliamida y éster o éter, y mezclas de poliamidas y poliolefinas. En este último caso, se pueden usar copolímeros de etileno - acrilato de alquilo que comprenden anhídrido maleico injertado o copolimerizado, metacrilato de glicidilo, o unidades de ácido (met)acrílico para compatibilizar la combinación de poliamida - poliolefina.

La patente de EE.UU. 4.694.042 describe un material de moldeo termoplástico elastomérico que contiene una fase coherente de poliamida y polímeros de carcasa y núcleo de poliacrilato elastomérico reticulado.

La patente de EE.UU. 4.275.180 describe mezclas de polímeros termoplásticos con cauchos de acrilato, siendo las mezclas reticuladas o reticulables por radiación o peróxido. Los rellenos se pueden usar en cantidades de hasta 40% en peso de la composición.

La solicitud de patente de EE.UU. 2006/0004147 describe mezclas de elastómeros, por ejemplo, elastómeros de acrilato, con polímeros termoplásticos tal como poliamidas, en los que ambos polímeros están acoplados y reticulados por radicales libres, por ejemplo, mediante radiación de haz de electrones. Las composiciones pueden comprender una fase continua de termoplástico con partículas de elastómero reticuladas dispersas, o una fase de elastómero reticulado continuo con partículas reticuladas dispersas de lo que inicialmente fue termoplástico.

La patente de EE.UU. 8.142.316 describe mezclas curadas de elastómeros y termoplásticos para su uso en correas de transmisión de potencia. El elastómero puede ser un elastómero acrílico de etileno, y el termoplástico puede ser una poliamida. Los agentes de curado de radicales libres se describen como agentes de curado.

También es conocido el formar composiciones termoplásticas dinámicamente curadas que tienen una fase continua de matriz de poliamida y una fase de caucho de acrilato curado que está presente en forma de partículas discretas. Las composiciones elastoméricas termoplásticas que comprenden mezclas de poliamida y caucho acrílico de etileno iónicamente reticulado se describen en la patente de EE.UU. 4.310.638. Las patentes de EE.UU. 5.591.798 y 5.777.033 describen composiciones elastoméricas termoplásticas que comprenden una mezcla de resinas de poliamida y caucho de acrilato covalentemente reticulado.

Las composiciones de mezcla de poliacrilato de caucho y poliamida descritas en Zeon Chemicals L.P., HyTemp® Technical Manual, Rev. 2009-1, p. 46 (2009) se cree que mejoran la resistencia al impacto de los plásticos. También se pueden usar para producir elastómeros termoplásticos.

Se ha encontrado ahora que cuando una dispersión de partículas de poliamida está presente en una mezcla que comprende copolímero de etileno y acetato de vinilo y elastómero de poliacrilato curable con peróxido, las composiciones resultantes, cuando se curan mediante un generador de radicales libres, presentan una resistencia mejorada a la pérdida de propiedades físicas durante el envejecimiento por calor. Además, estas composiciones mantienen excelentes propiedades de resistencia a la tracción, módulo, dureza, y elasticidad, tales como resistencia a la deformación permanente por compresión y el alargamiento a la rotura que caracterizan a las composiciones de etileno y acetato de vinilo convencionales que carecen de elastómero de poliacrilato y poliamida.

Compendio de la invención

En este documento se describe una composición de mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido, y poliamida, consistiendo dicha composición de mezcla esencialmente en (A) 10% en peso a 98% en peso de un componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo, comprendiendo dicho componente de copolímero de etileno uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo de al menos 40% en peso de unidades monoméricas de acetato de vinilo copolimerizadas; y (B) 1% en peso a 50% en peso de uno o más componentes de elastómeros de poliacrilato curables con peróxido que comprenden unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados; y (C) 1% en peso a 60% en peso de un componente de poliamida que comprende una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C, en donde dicha composición de mezcla tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) determinada de acuerdo con la norma ASTM D1646 de 5 a 200; y en donde cada uno de los porcentajes en peso del copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato y componentes de poliamida se basa en el peso combinado de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, elastómeros de poliacrilato, y poliamidas en la composición de mezcla.

También se describe en la presente invención una composición de mezcla curable que comprende (A) una composición de mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido y poliamida que comprende: (i) de 10% en peso a 98% en peso de un componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo, en donde el copolímero de etileno y acetato de vinilo comprende al menos 40% en peso de unidades de acetato de vinilo copolimerizadas; y (ii) de 1% en peso a 50% en peso de uno o más de un elastómero de poliacrilato curable con peróxido que comprende unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados; y (iii) de 1% en peso a 60% en peso de un componente de poliamida que comprende una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C, en donde la composición de mezcla (A) tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) determinada de acuerdo con la norma ASTM D1646 de 5 a 200; y en donde los porcentajes en peso de cada uno de los componentes del copolímero de etileno y acetato de vinilo, del elastómero de poliacrilato y de la poliamida se basan en el peso combinado de los componentes de la mezcla; y B un agente de curado. Se describe adicionalmente una composición curable de acuerdo con la reivindicación 7. También se describe en la presente memoria un procedimiento para la producción de una composición de mezcla curable que comprende copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido, poliamida y agente de curado de peróxido que comprende las etapas (A) proporcionar: (i) uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo que comprenden al menos 40% en peso de monómero de acetato de vinilo; (ii) uno o más elastómeros de poliacrilato curables con peróxido que comprenden unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados,

anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y epóxidos insaturados; y (iii) una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C; (B) mezclar A (i), A (ii) y A (iii) a una temperatura superior a las temperaturas máximas de fusión de la una o más poliamidas para dispersar la una o más poliamidas dentro de la mezcla de uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo y elastómeros de poliacrilato, de manera que uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo comprenden 10% en peso hasta 98% en peso, el uno o más elastómeros de poliacrilato curables con peróxido comprenden 1% en peso hasta 50% en peso, y la una o más poliamidas comprenden 1% en peso hasta 60% en peso de la mezcla basada en el peso total de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, elastómeros de poliacrilato, y poliamidas presentes y; (C) enfriar la composición de mezcla a una temperatura por debajo de las temperaturas máximas de cristalización de la una o más poliamidas, formando así una composición de mezcla que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) de 5 a 200, según se determina de acuerdo con la norma ASTM D1646; y (D) añadir un agente de curado de peróxido a la mezcla de la parte C a una temperatura inferior a 160°C. Se describe adicionalmente un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 10, para la producción de una composición curable. Una descripción adicional en la presente memoria es un procedimiento para preparar una composición de mezcla curable que comprende elastómero de poliacrilato, poliamida, copolímero de etileno y acetato de vinilo, y agente de curado de peróxido, comprendiendo dicho procedimiento las etapas: (A) proporcionar (i) uno o más elastómeros de poliacrilato curables con peróxido que comprenden unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y epóxidos insaturados; y (ii) una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C; y (B) mezclar el uno o más elastómeros de poliacrilato curables con peróxido y una o más poliamidas a una temperatura superior a las temperaturas máximas de fusión de la una o más poliamidas para dispersar la una o más poliamidas dentro de uno o más elastómeros de poliacrilato; (C) enfriar la mezcla de la parte B a una temperatura por debajo de las temperaturas máximas de cristalización de la una o más poliamidas para producir una composición de mezcla intermedia que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) menor que 200 como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1646; (D) proporcionar uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo que comprenden al menos 40% en peso de monómero de acetato de vinilo; y (E) mezclar la composición de mezcla intermedia de la etapa (C) con el uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo de la etapa (D) para proporcionar la composición de mezcla, en donde dicha composición de mezcla comprende de 10% en peso a 98% en peso de copolímero de etileno y acetato vinilo, de 1% en peso a 50% en peso de elastómero de poliacrilato curable con peróxido, y de 1% en peso a 60% en peso de poliamida, basándose cada uno en el peso combinado de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, elastómeros de poliacrilato, y poliamidas en la composición de mezcla, y en donde dicha composición de mezcla tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) de 5-200, como se determina de acuerdo con ASTM D1646; y (E) y agregar un agente de curado de peróxido a la mezcla de la parte D a una temperatura inferior a 160°C.

35 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden una mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido, y poliamida que, cuando se cura con una fuente de radicales libres tal como un sistema de curado de peróxido, presenta una resistencia mejorada a la pérdida de propiedades físicas durante el envejecimiento por calor. La invención también se refiere a composiciones que consisten esencialmente en mezclas de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido, y poliamida, y a composiciones curables que comprenden copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido, poliamida, y agente de curado de peróxido. La invención también se refiere a composiciones de mezcla curables que comprenden adicionalmente agente de curado de peróxido, y a un procedimiento para la preparación de artículos curados a partir de composiciones de copolímeros de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor.

En la presente memoria se describen composiciones en las que las partículas de poliamida se dispersan en mezclas de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, (también conocidas como cauchos de EVM) y elastómeros de poliacrilato curables con peróxido. Las composiciones resultantes, cuando se curan, muestran mejoras sorprendentes en las propiedades físicas. Es decir, el procedimiento de curado, que también se denomina comúnmente reticulación o vulcanización, convierte la mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato, y poliamida en una composición de elastómero que presenta una resistencia al envejecimiento por calor mejorada en comparación con las composiciones de elastómero de etileno y acetato de vinilo que carecen tanto de elastómero de poliacrilato como de poliamida.

Otra descripción en la presente memoria es una composición de mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido, y poliamida, consistiendo dicha composición de mezcla esencialmente en: (A) 10% en peso a 98% en peso de un componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo, comprendiendo dicho componente de copolímero de etileno uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo de al menos 40% en peso de unidades monoméricas de acetato de vinilo copolimerizadas; y (B) 1% en peso a 50% en peso de uno o más de un componente elastomérico de poliacrilato curable con peróxido que comprende unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y epóxidos insaturados; y (C) 1% en peso a 60% en peso de un componente de poliamida que comprende una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C, en donde dicha

composición de mezcla tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) determinada de acuerdo con la norma ASTM D1646 de 5 a 200; y en donde cada uno de los porcentajes en peso del copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato, y componentes de poliamida se basan en el peso combinado de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, elastómeros de poliacrilato, y poliamidas en la composición de mezcla.

- 5 Una realización de la invención es una composición de mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo curable que comprende un agente de curado, preferiblemente un agente de curado de peróxido. La composición de mezcla se caracteriza por tener una viscosidad de Mooney de 5 a 200 como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1646, ML 1 + 4, 100°C.

- 10 La composición de mezcla comprende, o en algunas realizaciones consiste esencialmente en, tres componentes poliméricos: un componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo, un componente de elastómero de poliacrilato, y un componente de poliamida, y cuando se combinan con un agente de curado de peróxido para formar una composición curable se denomina en este documento una composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor. El componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo de la mezcla comprende uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo, comprendiendo cada uno al menos 40% en peso de unidades copolimerizadas de acetato de vinilo.

- 15 Como se usa en la presente memoria, la expresión "consiste esencialmente" significa con respecto a la composición de mezcla que no está presente más de 30 partes de una poliolefina que tiene una temperatura máxima de fusión mayor de 80°C por cien partes en peso, basándose en el peso de la suma del componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo, y el componente de elastómero de poliacrilato. Cuando más de 30 partes en peso de dicha poliolefina de alto punto de fusión está presente en la composición de la mezcla, la composición de mezcla puede ser difícil de procesar para formar una composición curable, y si se procesa con éxito, puede tener una elasticidad insatisfactoria.

- 20 Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo útiles en la práctica de la invención descrita en la presente memoria comprenden unidades copolimerizadas de comonómeros de etileno y acetato de vinilo. Otros comonómeros pueden estar presentes opcionalmente, incluyendo ésteres de alquilo o ésteres de alcoxilalquilo de ácido propenoico, monóxido de carbono, alfa-olefinas tales como propeno, 1-buteno, 1-hexeno y similares, o comonómeros que proporcionan funcionalidad de epóxido o ácido en el polímero de etileno y acetato de vinilo, por ejemplo, metacrilato de glicidilo, anhídrido maleico y sus semiésteres, o ácido (met)acrílico.

- 25 La concentración de comonómero de acetato de vinilo presente en estos copolímeros de etileno y acetato de vinilo será de al menos 40 por ciento en peso, basado en el peso de las unidades de comonómero de etileno y acetato de vinilo en el copolímero. Preferiblemente, la concentración será de al menos 45 por ciento en peso, y más preferiblemente de al menos 50 por ciento en peso. Si la concentración de acetato de vinilo es inferior al 40% en peso, el copolímero de etileno y acetato de vinilo carecerá de propiedades elásticas.

- 30 Los ejemplos de copolímeros de etileno y acetato de vinilo incluyen resina Elvax® 40L03, disponible de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, EE.UU. y Levapren® calidades 400 a 900, disponible de Lanxess Corp., Alemania.

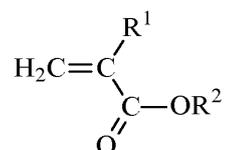
- 35 Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo que se usan para preparar las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor de la invención son gomas curables, es decir, son cauchos sustancialmente no curados. Por sustancialmente no curado se entiende que el copolímero de etileno y acetato de vinilo no mezclado tiene una viscosidad suficientemente baja para mezclarse con elastómero de poliacrilato y poliamida. Preferiblemente, la viscosidad de Mooney (ASTM D1646, ML 1 + 4 a 100°C) del copolímero de etileno y acetato de vinilo es inferior a 120, más preferiblemente inferior a 80 y lo más preferiblemente inferior a 40.

- 40 Los elastómeros de poliacrilato útiles en la práctica de la invención descrita en la presente memoria son amorfos. Es decir, el calor de fusión del elastómero de poliacrilato será generalmente inferior a 4 J/g medido por ASTM D3418-08, preferiblemente inferior a 2 J/g, y lo más preferible aproximadamente 0 J/g. Los elastómeros de poliacrilato comprenden unidades polimerizadas de ésteres alquílicos y/o ésteres alcoxilalquílicos de ácido propenoico. Los ejemplos de dichos ésteres incluyen acrilatos de alquilo, y acrilatos de alcoxilalquilo, así como especies en las que el ácido propenoico está sustituido por un grupo alquilo C1-C10. Los ejemplos de estas especies incluyen metacrilatos de alquilo, etacrilatos de alquilo, propacrilatos de alquilo, y hexacrilatos de alquilo, metacrilatos de alcoxilalquilo, etacrilatos de alcoxilalquilo, propacrilatos de alcoxilalquilo y hexacrilatos de alcoxilalquilo. Además, los grupos éster de alquilo de los ésteres de ácido propenoico pueden estar sustituidos con grupos ciano o uno o más átomos de flúor. Es decir, el grupo éster será un grupo cianoalquilo C1-C12 o un grupo fluoroalquilo C1-C12. Los polímeros de acrilato también pueden comprender unidades copolimerizadas de más de una especie de los ésteres de alquilo y/o ésteres de alcoxilalquilo, por ejemplo, dos acrilatos de alquilo.

- 45 Los ésteres de alquilo y alcoxilalquilo de ácido propenoico y ácidos propenoicos sustituidos son preferiblemente ésteres alquílicos C1-C12 de ácido acrílico o metacrílico o ésteres alcoxilalquílicos C1-C20 de ácido acrílico o metacrílico. Los ejemplos de estos ésteres incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilohexilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato

de 2-etoxietilo, etilacrilato de 2-(n-propoxi), etilacrilato de 2-(n-butoxi), acrilato de 3-metoxipropilo y acrilato de 3-etoxipropilo. Los ejemplos de ésteres que contienen grupos cianoalquilo y fluoroalquilo C1-C12 incluyen acrilato de cianometilo, acrilato de 1-cianoetilo, acrilato de 2-cianopropilo, acrilato de 3-cianopropilo, acrilato de 4-cianobutilo, metacrilato de 1,1-dihidroperfluoroetilo, acrilato de 1,1-dihidroperfluoroetilo, metacrilato de 1,1-dihidroperfluoropropilo, acrilato de 1,1-dihidroperfluoropropilo y (met)acrilato de 1,1,5-trihidroperfluorohexilo, y metacrilato de 1,1,5-trihidroperfluorohexilo. Preferiblemente, el grupo éster comprenderá grupos alquilo C1-C8. Más preferiblemente, el grupo éster comprenderá grupos alquilo C1-C4. Los ésteres de acrilato de alquilo particularmente útiles son acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo. Un éster de metacrilato de alquilo particularmente útil es el metacrilato de metilo. Se pueden incorporar cantidades menores de acetatos insaturados tales como acetato de etenilo o acetato de 3-butenilo en el elastómero de poli(acrilato) sin desviarse del alcance de esta invención. Por cantidades menores se entiende menos del 1% en peso, basado en el peso del elastómero de poli(acrilato).

Los ésteres que comprenden unidades comonoméricas en los elastómeros de poli(acrilato) pueden representarse generalmente por la fórmula



en donde R1 es H o alquilo C1-C10, y R2 es alquilo C1-C12, alcoxilalquilo C1-C20, cianoalquilo C1-C12, o fluoroalquilo C1-C12.

En ciertas realizaciones, los elastómeros de poli(acrilato) pueden ser polímeros derivados de la copolimerización de más de un comonomero de acrilato. Los ejemplos de dichos polímeros de acrilato incluyen copolímeros de acrilato de metilo y acrilato de butilo; copolímeros de acrilato de metilo, acrilato de butilo y el éster monoetílico del ácido 1,4-butenodioico.

La concentración de comonomeros de éster de ácido propenoico que están presentes en el elastómero de poli(acrilato) será al menos 50 por ciento en peso, basado en el peso del polímero. Preferiblemente, la concentración será al menos 55 por ciento en peso, y más preferiblemente al menos 60 por ciento en peso. Si la concentración de éster de ácido propenoico está por debajo de 50% en peso, la probabilidad de parte de la cristalinidad esté presente es alta, por ejemplo, en los polímeros de acrilato que son copolímeros de etileno y acrilato de éster. Además, un alto contenido de monómero no polar tal como el etileno disminuye la compatibilidad del polímero de poli(acrilato) con poliamida, y por lo tanto las propiedades físicas de la mezcla disminuirán.

Los elastómeros de poli(acrilato) útiles en la práctica de esta invención son curables con peróxido, lo que significa que comprenden un monómero de sitio de curado de dieno a un nivel de al menos 0,5% en moles, o al menos 50% en moles de etileno. Por ejemplo, el poli(acrilato) puede comprender monómeros de sitio de curado dieno para formar una insaturación colgante que puede formar enlaces cruzados en presencia de radicales libres, tales como 1,4-butadieno, 1,6-hexadieno, etiliden-norborneno, y similares. Si los monómeros de sitio de curado dieno copolimerizado no están presentes a una concentración de al menos 0,5% en moles, los polímeros de acrilato deben comprender al menos 50% en moles de etileno para conferir capacidad de curado con peróxido sobre el elastómero de poli(acrilato).

Los elastómeros de poli(acrilato) útiles en la práctica de la invención comprenden además unidades monoméricas copolimerizadas seleccionadas del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, epóxidos insaturados, y mezclas de dos o más de los mismos. Estas unidades monoméricas contienen grupos químicos (por ejemplo, grupos carboxilo y epoxi) que reaccionan con grupos terminales comunes en poliamidas, por ejemplo, aminas y ácidos carboxílicos, y mejoran las propiedades físicas de la mezcla.

Los ácidos carboxílicos insaturados incluyen, por ejemplo, ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos 1,4-butenodioico, ácido citracónico y ésteres monoalquílicos de ácidos 1,4-butenodioicos. Los ácidos 1,4-butenodioicos pueden existir en forma cis o trans o en ambas, es decir, ácido maleico o ácido fumárico, antes de la polimerización. Los monómeros de sitio de curado copolimerizables útiles también incluyen anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido citracónico y anhídrido itacónico. Los monómeros de sitio de curado preferidos incluyen ácido maleico y cualquiera de sus semiésteres ácidos (monoésteres) o diésteres, particularmente los ésteres de semiácidos de metilo o etilo (por ejemplo, maleato de monoetilo); ácido fumárico y cualquiera de sus semiésteres o diésteres ácidos, en particular los ésteres de ácidos metílicos, etílicos o butílicos; y monoalquil y monoarilalquilésteres de ácido itacónico. La presencia de estos monómeros copolimerizados produce composiciones de elastómeros de poli(acrilato) que presentan una buena compatibilidad de mezcla con poliamidas.

Los ejemplos de epóxidos insaturados útiles incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo, alil glicidil éter, glicidil vinil éter, y (met)acrilatos que contienen epoxi alicíclico.

Preferiblemente, el caucho de goma de copolímero de acrilato comprende al menos 0,03% en moles de unidades monoméricas en el sitio de curado que llevan la amina o el grupo ácido reactivo, sobre la base del número total de monómeros en el copolímero, más preferiblemente al menos 0,1% en moles y lo más preferiblemente más de 0.2% en moles

5 En algunas realizaciones, los elastómeros de poliacrilato útiles en la práctica de la invención también comprenderán unidades copolimerizadas de comonómeros adicionales, por ejemplo, etileno y otras olefinas tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. La olefina estará presente en una concentración de menos de 50% en peso, más preferiblemente de menos de 45% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 40% en peso o menos, sobre la base del peso del polímero de poliacrilato.

10 Las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor descritas en la presente memoria comprenden de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 60% en peso de una o más poliamidas basadas en los pesos combinados de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato, y componentes de poliamida, en donde el componente de poliamida tiene una temperatura máxima de fusión de al menos aproximadamente 160°C, más preferiblemente de al menos 180°C, y lo más preferible de al menos 200°C, y
15 preferiblemente menos de 270°C como se determina de acuerdo con ASTM D3418-08. Preferiblemente, la poliamida es sólida a la temperatura de curado de la composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor, lo que significa que la temperatura de curado es menor que la temperatura máxima de fusión de la poliamida. Sin desear limitación alguna por la teoría, cuando la poliamida no es sólida a la temperatura de curado, el agente de curado se difunde fácilmente en la poliamida, haciendo que la mezcla sea difícil de curar. Las resinas de poliamida
20 son bien conocidas en la técnica y abarcan aquellas resinas semicristalinas que tienen un peso molecular medio en peso de al menos 5.000 e incluyen aquellas composiciones comúnmente denominadas náilon. Por tanto, el componente de poliamida útil en la práctica de la invención incluye poliamidas y resinas de poliamida tales como nailon 6, nailon 7, nailon 6/6, nailon 6/10, nailon 6/12, nailon 11, nailon 12, poliamidas que comprenden monómeros aromáticos, y elastómeros de bloque de poliamida tales como copoli(amida-éter) o copoli(amida-éster). Las resinas
25 pueden estar en cualquier forma física, tales como pellets y partículas de cualquier forma o tamaño, incluidas las nanopartículas.

La viscosidad de las resinas de poliamida puede variar ampliamente al tiempo que se satisfacen los objetivos de la presente invención. Para asegurar que la poliamida se disperse dentro de una fase continua de copolímero de etileno y acetato de vinilo, es deseable que la poliamida tenga una viscosidad inherente mayor que 0,9 dL/g, más
30 preferiblemente mayor que 1,1 dL/g, y más preferiblemente mayor que 1,3 dL/g, medida de acuerdo con la norma ASTM D2857-95, usando 96% en peso de ácido sulfúrico como disolvente a una temperatura de ensayo de 25°C.

En general, a medida que aumenta la concentración de la poliamida en la composición de elastómero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor, se hace más deseable el uso de una poliamida de mayor viscosidad inherente.

35 La resina de poliamida se puede producir mediante polimerización por condensación de cantidades equimolares de un ácido dicarboxílico saturado que contiene de 4 a 12 átomos de carbono con una diamina, conteniendo dicha diamina de 4 a 14 átomos de carbono. La poliamida también se puede preparar mediante una reacción de polimerización por apertura de anillo tal como nailon 6, o por condensación de ácidos aminocarboxílicos tales como nailon 7 u 11.

40 Los ejemplos de poliamidas incluyen polihexametileno adipamida (nailon 66), polihexametileno azelaamida (nailon 69), polihexametileno sebacamida (nailon 610) y polihexametileno dodecanoamida (nailon 612), la poliamida producida por la apertura del anillo de lactamas, es decir, policaprolactama, lactama poliláurica, ácido poli-11-aminoundecanoico, y bis(p-aminociclohexil)metanododecanoamida. También es posible usar poliamidas preparadas mediante la polimerización de dos de los polímeros anteriores o la terpolimerización de los polímeros anteriores o sus componentes, por ejemplo, un elastómero de hexametildiamina de ácido isoftálico y ácido adipico.

45 Típicamente, las poliamidas son productos de condensación de uno o más ácidos dicarboxílicos y una o más diaminas, y/o uno o más ácidos aminocarboxílicos, y/o productos de polimerización de apertura de anillo de una o más lactamas cíclicas. Las poliamidas pueden ser completamente alifáticas o semi-aromáticas.

50 Las poliamidas completamente alifáticas útiles en la práctica de la presente invención se forman a partir de monómeros alifáticos y alicíclicos tales como diaminas, ácidos dicarboxílicos, lactamas, ácidos aminocarboxílicos y sus equivalentes reactivos. Un ácido aminocarboxílico adecuado es ácido 11-aminododecanoico. Las lactamas adecuadas son caprolactama y laurilactama. En el contexto de esta invención, la expresión "poliamida completamente alifática" también se refiere a elastómeros derivados de dos o más de tales monómeros y mezclas de dos o más poliamidas completamente alifáticas. Se pueden usar monómeros lineales, ramificados y cíclicos.

55 Los monómeros de ácido carboxílico comprendidos en las poliamidas completamente alifáticas incluyen, pero no se limitan a, ácidos carboxílicos alifáticos, tales como, por ejemplo, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, y ácido pentadecanodioico. Las diaminas se pueden elegir entre diaminas que tienen cuatro o más átomos de carbono, que incluyen, pero no se limitan a, tetrametildiamina, hexametildiamina, octametildiamina, decametildiamina,

dodecametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, 2-etiltetrametilendiamina, 2-metiloctametilendiamina; trimetilhexametilendiamina, metaxililendiamina, y/o mezclas de las mismas.

Las poliamidas semiaromáticas también son adecuadas para usar en la presente invención. Estas poliamidas son homopolímeros, dipolímeros, terpolímeros o polímeros de orden superior formados a partir de monómeros que contienen grupos aromáticos. Uno o más ácidos carboxílicos aromáticos pueden ser ácido tereftálico o una mezcla de ácido tereftálico con uno o más de otros ácidos carboxílicos, tales como ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2-metil-tereftálico y ácido naftálico. Además, el uno o más ácidos carboxílicos aromáticos se pueden mezclar con uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos. Alternativamente, se puede usar una diamina aromática tal como metaxililendiamina para proporcionar una poliamida semi-aromática, un ejemplo de la cual es un homopolímero que comprende metaxililendiamina y ácido adípico.

Los elastómeros de bloque de copoli(amida) también son adecuados para usar como el componente de poliamida, siempre que la temperatura máxima de fusión del bloque de poliamida sea al menos de 160°C. Si un material de bajo punto de reblandecimiento comprende el elastómero de bloque de copoli(amida), por ejemplo, un oligómero de poliéter o un éter de polialquileo, por ejemplo, poli(óxido de etileno), luego el polímero de bloque será un copoli(amida-éter). Si un material de bajo punto de reblandecimiento del elastómero de bloque de copoli(amida) comprende un éster, por ejemplo, una polilactona tal como policaprolactona, luego el elastómero de bloque será un copoli(amida-éster). Cualquiera de dichos materiales de bajo punto de reblandecimiento se pueden usar para formar un elastómero de bloque de copoli(amida). Opcionalmente, el material de punto de reblandecimiento más bajo del elastómero de bloque de copoli(amida) puede comprender una mezcla, por ejemplo, una mezcla de cualquiera de los materiales de punto de reblandecimiento más bajo anteriormente mencionados. Además, dichas mezclas de materiales de punto de reblandecimiento más bajo pueden estar presentes en una disposición aleatoria o en bloque, o como mezclas de los mismos. Preferiblemente, el elastómero de bloque de copoli(amida) es un bloque de copoli(amida-éster), un bloque de poli(amida-éter), o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el elastómero de bloque de copoli(amida) es al menos un bloque de copoli(amida-éter) o mezclas de los mismos. El copoli(amida-éteres) termoplástico adecuado comercialmente disponible incluye las amidas de bloque de poliéter PEBA[®]X de Elf-Atochem, que incluye PEBA[®]X 4033 y 6333. Lo más preferible, la poliamida es distinta de un bloque de copoli(amida-éter) o copoli(amida-éster). Otras poliamidas tienen generalmente temperaturas máximas de fusión más elevadas y presentan un mejor envejecimiento en aire caliente en comparación con el bloque de poliamida copoli(amida-éter) o copoli(amida-éster).

Las poliamidas preferidas son homopolímeros o copolímeros en donde el término copolímero se refiere a poliamidas que tienen dos o más unidades repetidas moleculares de amida y/o diamida.

El componente de poliamida puede comprender una o más poliamidas seleccionadas de poliamidas del Grupo I que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos aproximadamente 160°C, pero inferior a aproximadamente 210°C, y que comprende una poliamida alifática o semiaromática, por ejemplo, poli(pentametileno decanodiamida), poli(pentametileno dodecanodiamida), poli(ε-caprolactama/hexametileno hexanodiamida), poli(ε-caprolactama/hexametileno decandiamida), poli(12-aminododecanamida), poli(12-aminododecanamida/tetrametileno tereftalamida) y poli(dodecametileno dodecanodiamida); poliamidas del Grupo (II) que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos aproximadamente 210°C, y que comprenden una poliamida alifática seleccionada del grupo que consiste en poli(tetrametileno hexanodiamida), poli(ε-caprolactama), poli(hexametileno hexanodiamida), poli(hexametileno dodecanodiamida) y poli(hexametileno tetradecanodiamida); poliamidas del Grupo (III) que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos aproximadamente 210°C, y que comprenden de aproximadamente 20 a aproximadamente 35 por ciento en moles de unidades de repetición semiaromáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en (i) ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono y diaminas alifáticas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono; y aproximadamente de 65 a aproximadamente 80 por ciento en moles de unidades de repetición alifáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y dicha diamina alifática que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y una lactama y/o ácido aminocarboxílico que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; poliamidas del Grupo (IV) que comprenden de aproximadamente 50 a aproximadamente 95 por ciento en moles de unidades de repetición semiaromáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono y diaminas alifáticas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono; y aproximadamente de 5 a aproximadamente 50 por ciento en moles de unidades de repetición alifáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y dicha diamina alifática que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y una lactama y/o ácido aminocarboxílico que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; poliamidas del Grupo (V) que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos aproximadamente 260°C, que comprenden unidades de repetición semiaromáticas superiores al 95% en moles derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 20 átomos de carbonos y diaminas alifáticas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono; y menos de 5 por ciento en moles de unidades de repetición alifáticas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y dicha diamina alifática que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y una lactama y/o ácido aminocarboxílico que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. La poliamida también puede ser una mezcla de dos o más poliamidas.

Las poliamidas preferidas incluyen nailon 6, 6/10, 10/10, 11, 6/12, 12, 6/6, y poliamidas del Grupo IV que tienen una temperatura máxima de fusión inferior a aproximadamente 270°C. Estas poliamidas tienen una temperatura máxima de fusión suficientemente alta como para no limitar el alcance de las aplicaciones para las composiciones de copolímeros de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor, pero no tan altas que la producción de las mezclas cause una degradación significativa del copolímero de etileno y acetato de vinilo o elastómero de poliacrilato. También se prefieren poliamidas formadas por apertura de anillo o condensación de ácidos aminocarboxílicos.

Las poliamidas adecuadas para uso en la invención están ampliamente disponibles comercialmente, por ejemplo, resinas Zytel®, disponibles de E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EE.UU., resinas Durethan®, disponibles de Lanxess Corp., Alemania, y resinas Ultramid® disponible de BASF Corp., EE. UU.

Preferiblemente, el componente de poliamida de las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor está presente en la composición de la mezcla en forma de partículas aproximadamente esféricas, es decir, la relación de aspecto de las partículas es menor que 10 a 1. Cuando la relación de aspecto supera aproximadamente 10 a 1, la viscosidad de la composición de mezcla aumenta y el moldeo o la extrusión de la composición de mezcla a una temperatura inferior a la temperatura máxima de fusión del componente de poliamida se vuelven difícil. Generalmente, el tamaño de las partículas de poliamida es relativamente poco importante, aunque la resistencia a la tracción de la composición curada se vuelve óptima cuando la mayoría de las partículas tienen aproximadamente 2 micrómetros de diámetro o menos. Dichas composiciones de mezcla se pueden mezclar, moldear y/o extruir usando técnicas convencionales para producir composiciones curables que se pueden reticular con sistemas de agentes de curado convencionales para formar una amplia variedad de artículos de elastómero.

Las composiciones de mezcla de la invención comprenden, o en algunos casos consisten esencialmente en, aproximadamente 10 a aproximadamente 98 por ciento en peso del componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo descrito en la presente memoria, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 por ciento en peso del componente de elastómero de poliacrilato descrito en la presente memoria, y de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 por ciento en peso del componente de poliamida descrito en la presente memoria, basado en el peso total del copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato, y componentes de poliamida. El componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo puede estar constituido por uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo del tipo descrito en la presente memoria como adecuados para su uso en la práctica de la invención. De forma similar, el elastómero de poliacrilato o el componente de poliamida puede estar constituido por uno o más de un elastómero de poliacrilato o poliamidas del tipo descrito en la presente memoria como adecuados para su uso en la práctica de la invención. Preferiblemente, las composiciones curables comprenderán de aproximadamente 30 a aproximadamente 90 por ciento en peso de componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por ciento en peso de elastómero de poliacrilato, y de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso de componente de poliamida, sobre la base del peso total de los componentes del copolímero de etileno y acetato de vinilo y poliamida. Más preferiblemente, las composiciones curables comprenderán de aproximadamente 50 a aproximadamente 90 por ciento en peso de componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento en peso del componente de elastómero de poliacrilato, y formarán de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por ciento en peso de componente de poliamida sobre la base del peso total del copolímero de etileno y acetato de vinilo y componentes de poliamida. Estos porcentajes proporcionan una composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor de modo que un artículo curado fabricado a partir de la misma puede someterse a envejecimiento por calor durante una semana a 190°C o dos semanas a 175°C y mantener un alargamiento a la rotura de al menos 100%. Además, las mezclas poliméricas presentan viscosidades de Mooney (ML 1 + 4, 100°C), como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1646, de 5 - 200, preferiblemente 10 - 150, y lo más preferible 10 - 100.

Se pueden usar varias opciones de mezcla, que incluyen: (i) mezclar elastómeros de poliacrilato y copolímeros de etileno y acetato de vinilo con poliamidas fundidas, o (ii) mezclar elastómeros de poliacrilato con poliamidas fundidas que posteriormente se enfrían para solidificar la poliamida y luego se mezclan con copolímeros de etileno y acetato de vinilo. Estas opciones de combinación pueden dar como resultado una amplia gama de morfologías de mezcla, que van desde (i) aquellas en las que existen partículas de poliamida discretas discontinuas dentro de una matriz continua de elastómero de poliacrilato y copolímero de etileno y acetato de vinilo, hasta (ii) composiciones en las que "hilos" de poliamida de alta relación de aspecto están presentes, hasta (iii) composiciones que comprenden estructuras co-continuas, hasta (iv) composiciones que comprenden dominios discretos de elastómero de poliacrilato y copolímero de etileno y acetato de vinilo dentro de una fase continua de poliamida. La mayoría de estas composiciones tienen morfologías que son inadecuadas para usar en la presente invención, porque las mezclas tienen viscosidades de Mooney muy altas, es decir viscosidad de Mooney ML 1 + 4, 100°C mayor que aproximadamente 200, o presentan una procesabilidad tan insatisfactoria a temperaturas menores que la temperatura máxima de fusión de la poliamida que no se puede medir la viscosidad de Mooney. Una viscosidad de Mooney superior a 200, o la incapacidad de medir la viscosidad de Mooney, indica que la poliamida comprende una fase fibrosa de relación de aspecto continua o alta en la mezcla. Dichas mezclas presentan una procesabilidad deficiente para la extrusión o el moldeo, y malas propiedades elásticas después del curado si se puede formar con éxito un artículo curado. Una viscosidad de Mooney menor que 200, preferiblemente menor que 150, y lo más preferible menor que 100, es confirmatoria de una morfología de mezcla en la que la poliamida comprende una fase discontinua que no tiene una alta relación de aspecto.

Con respecto a la poliamida de la presente invención, por "discontinuo" se entiende que la poliamida está presente en las composiciones de mezcla de la invención como partículas dispersas o dominios rodeados por copolímero de etileno y acetato de vinilo y elastómero de poliacrilato. Por "relación de aspecto elevada" se entiende que la relación de las dimensiones más grandes con respecto a las más pequeñas de un dominio de poliamida típico en la mezcla es mayor que aproximadamente 10. En general, los dominios de poliamida en las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor de la invención preferiblemente se deben aislar por completo entre sí dentro de la matriz continua de elastómero de poliacrilato y copolímero de etileno y acetato de vinilo, y ser aproximadamente esféricos. Sin embargo, en ciertos casos puede existir un pequeño porcentaje, menos de aproximadamente 5%, de sitios localizados en la composición de mezcla en donde los dominios de poliamida se agregan o se conectan entre sí, o tienen una relación de aspecto mayor que aproximadamente 10. Después de enfriar, los dominios de poliamida ya no fluyen y la morfología del componente de poliamida permanece sin cambios durante los procedimientos de mezclado posteriores a temperaturas menores que la temperatura máxima de fusión de la poliamida.

Un método preferido para producir las composiciones de mezcla implica un procedimiento de mezcla secuencial. Un componente de elastómero de poliacrilato curable con peróxido que comprende unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y epóxidos insaturados y un componente de poliamida se mezclan primero a una temperatura superior a la temperatura máxima de fusión de la poliamida, para dispersar la poliamida en una fase continua de elastómero de poliacrilato. La mezcla de elastómero de poliacrilato y poliamida se enfría luego y se mezcla con copolímero de etileno y acetato de vinilo a una temperatura menor que la temperatura máxima de fusión de la poliamida para formar una composición de mezcla que comprende 10-98% en peso de etileno y acetato de vinilo, 1-50% en peso de poliacrilato, y 1-60% en peso de poliamida. Debido a que la morfología de la poliamida está determinada por la etapa inicial de mezclado en masa fundida con elastómero de poliacrilato, para asegurar que la poliamida no comprenda la fase continua de la mezcla de elastómero de poliacrilato y poliamida, la viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) de esta mezcla debe ser medible y menor que 200, preferiblemente menor que 150, lo más preferible menor que 100. El mezclado secuencial como se describe elimina la necesidad de exponer el copolímero de etileno y acetato de vinilo relativamente inestable térmicamente a las altas temperaturas necesarias para el mezclado en masa fundida con poliamida. Además, la reacción de compatibilización entre poliamida y sitios reactivos con ácido o amina en el elastómero de poliacrilato se ve favorecida cuando el copolímero de etileno y acetato de vinilo está sustancialmente ausente durante el procedimiento de mezclado en masa fundida.

Alternativamente, se puede preparar una composición de mezcla, como se describe en este documento mediante el siguiente procedimiento. El procedimiento comienza proporcionando uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo que comprenden al menos 40% en peso de monómero de acetato de vinilo; uno o más elastómeros de poliacrilato curables con peróxido que comprenden unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y epóxidos insaturados; y una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C. El procedimiento requiere por lo tanto mezclar los componentes a una temperatura superior a la temperatura o temperaturas máximas de fusión de la una o más poliamidas para dispersar la una o más poliamidas dentro del uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo, y elastómeros de poliacrilato, de modo que uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo comprenden desde aproximadamente 10% en peso hasta aproximadamente 98% en peso, el uno o más elastómeros de poliacrilato curables con peróxido comprenden desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 50% en peso, y la una o más poliamidas comprenden desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 60% en peso de la mezcla sobre la base del peso total de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, elastómeros de poliacrilato, y poliamidas presentes. Después de mezclar los mismos, la mezcla se enfría a una temperatura inferior a las temperaturas máximas de cristalización de la una o más poliamidas, formando así una composición de mezcla que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) de 5 a 200, como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1646.

Una composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor se puede formar mediante un procedimiento que incluye mezclar un agente de curado de peróxido en una composición de mezcla que comprende 10-98% en peso de etileno y acetato de vinilo, 1-50% en peso de poliacrilato, y 1-60% en peso de poliamida que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) de 5 a 200, como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1646, a una temperatura inferior a la temperatura máxima de fusión de la una o más poliamidas.

Las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor sólo se pueden formar mezclando el componente de poliamida en el componente de elastómero de poliacrilato y opcionalmente el componente de etileno y acetato de vinilo a temperaturas superiores a la temperatura máxima de fusión de la poliamida, en condiciones que no producen un curado dinámico del elastómero de poliacrilato o el copolímero de etileno y acetato de vinilo, seguido de enfriamiento de la mezcla de polímeros así producida. Es decir, el agente de curado, que es generalmente un agente de curado con peróxido, no estará presente cuando se mezclen el componente de poliamida, el componente de elastómero de poliacrilato y, opcionalmente, el componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo. Esto se debe a que la temperatura de mezclado especificada (por encima de la temperatura máxima de fusión de una o más poliamidas) es superior a aquella a la que se producirá la

reticulación y/o gelificación del elastómero de poliacrilato o copolímero de etileno y acetato de vinilo en presencia de peróxido. La gelificación o reticulación del elastómero de poliacrilato o copolímero de etileno y acetato de vinilo durante el mezclado con poliamida fundida fuerza a la poliamida a que se convierta en la fase continua de la mezcla, de modo que después de que la composición de la mezcla se haya enfriado y la poliamida se haya solidificado, la composición de mezcla se vuelve difícil o imposible de procesar adicionalmente a una temperatura inferior a la temperatura máxima de fusión del componente de poliamida. En particular, una composición de mezcla con una fase de poliamida continua puede presentar una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) superior a 200, o puede presentar un comportamiento de flujo de modo que no se pueda medir la viscosidad de Mooney. La incapacidad para medir la viscosidad de Mooney de la composición de la mezcla se produce porque la mezcla no se puede formar en la muestra de ensayo Mooney mediante técnicas de procesamiento de caucho convencionales a una temperatura inferior a la temperatura máxima de fusión de la poliamida, o porque la muestra se desmorona durante el ensayo Mooney.

El enfriamiento de la composición de mezcla formada mezclando el componente de elastómero de poliacrilato, el componente de poliamida, y opcionalmente el componente de etileno y acetato de vinilo sirve para cristalizar los dominios de poliamida de modo que la poliamida se solidifique y por lo tanto no pueda fusionarse para formar una fase continua al mezclarse posteriormente, por ejemplo, cuando se mezcla con un agente de curado de peróxido para formar una composición curable. La mezcla resultante puede ser una composición de mezcla intermedia en el caso de que se añadan uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo, por ejemplo, si el copolímero de etileno y acetato de vinilo no estuvo presente durante el mezclado del elastómero de poliacrilato y poliamida, o si copolímeros adicionales de etileno y acetato de vinilo se agregan a una mezcla de elastómero de poliacrilato, copolímero de etileno y acetato de vinilo, y poliamida. Preferiblemente, el copolímero de etileno y acetato de vinilo se mezcla con la mezcla intermedia a una temperatura menor que la temperatura máxima de fusión de la poliamida. La temperatura por debajo de la cual se debe enfriar la mezcla se puede determinar midiendo la temperatura máxima de cristalización de acuerdo con la norma ASTM D3418-08. Las mezclas de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato, y poliamida pueden presentar múltiples temperaturas máximas de cristalización. En estos casos, la temperatura máxima de cristalización más baja se toma como la temperatura por debajo de la cual la mezcla debe enfriarse para solidificar completamente el componente de poliamida. Generalmente, la mezcla se enfría a 40°C o menos, lo que es suficiente para solidificar las poliamidas útiles en la práctica de la presente invención.

Las composiciones curables que son composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor descritas en la presente memoria también comprenden un agente de curado de peróxido. Por "curable" se entiende que el aumento del par de torsión medido de acuerdo con ASTM D5289-07a usando un MDR 2000 de Alpha Technologies que opera a 0,5° de arco y en condiciones de ensayo de 177°C durante 24 minutos es de al menos 2,5 dN-m. Más preferiblemente, el aumento del par de torsión es de al menos 4 dN-m, y lo más preferible de al menos 5,5 dN-m. El aumento del par de torsión es la diferencia MH-ML, donde ML se refiere al valor mínimo del par de torsión medido y MH se refiere al valor máximo del par de torsión alcanzado después de la medición de ML. Los agentes de curado de peróxido adecuados, también conocidos como sistemas de curado de peróxido, comprenden un peróxido y opcionalmente un coagente. Los ejemplos de peróxidos y coagentes incluyen sistemas de curado generalmente conocidos en la técnica, que incluyen los descritos en este documento, que funcionan a la temperatura empleada durante la vulcanización. Por ejemplo, los peróxidos orgánicos útiles son aquellos que se descomponen rápidamente dentro del intervalo de temperatura de 150°C a 250°C. Estos incluyen, por ejemplo, peróxido de dicumilo, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y α,α' -bis(t-butilperoxi)-diisopropilbenceno (disponible de Arkema Inc. con el nombre comercial Peróxido Vul-Cup®). En una composición curable típica, el peróxido está presente en cantidades de aproximadamente 0,5 a 5 partes phr (partes por cien partes de caucho, es decir, partes por cien partes de la suma de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo y elastómeros de poliacrilato presentes). El peróxido se puede adsorber en un vehículo inerte tal como carbonato de calcio, negro de carbono o tierra de diatomeas; sin embargo, el peso del vehículo no está incluido en el intervalo anterior. En general, estará presente un coagente opcional para aumentar el estado de curado de la pieza terminada. El coagente puede ser, por ejemplo, N,N'-(m-fenileno)dimaleimida, trimetilolpropano trimetilacrilato, tetraaliloxietano, trialil cianurato, tetrametileno diacrilato, o dimetacrilato glicol óxido de polietileno. Un coagente preferido es N,N'-(m-fenileno)dimaleimida, disponible de E. I. du Pont de Nemours and Company como HVA-2. La cantidad del coagente usado es generalmente de aproximadamente 0 a 5 partes en peso por 100 partes (phr) de la suma del copolímero de etileno y acetato de vinilo y el elastómero de poliacrilato, preferiblemente de aproximadamente 1 a 5 partes phr. Los coagentes usualmente contienen múltiples grupos insaturados tales como grupos alilo o grupos éster acrílico.

La adición de agente de curado a la composición de mezcla tendrá lugar deseablemente a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del peróxido y por debajo de la temperatura a la que se produce la reacción de reticulación. En general, la adición tendrá lugar a una temperatura inferior a 160°C, preferiblemente inferior a 140°C, y lo más preferible a una temperatura no superior a 120°C. La adición del agente de curado puede tener lugar simultáneamente con la adición de ingredientes de procesamiento opcionales, tales como colorantes, negro de carbono convencional o agentes de refuerzo minerales, antioxidantes, adyuvantes de procesamiento, rellenos y plastificantes, o puede ser una operación separada de la adición de los otros ingredientes. La adición puede realizarse sobre un molino de caucho de dos cilindros o usando mezcladoras internas adecuadas para

combinar composiciones de caucho de goma, que incluyen las mezcladoras internas Banbury®, mezcladoras Haake Rheocord®, plastógrafos Brabender®, mezcladoras continuas Farrel, o extrusoras simples o de dos husillos.

5 Después de la adición de los agentes de curado y otros ingredientes opcionales tales como cargas, plastificantes, pigmentos, antioxidantes, auxiliares de procedimiento, etc., a la composición de mezcla, la composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor resultante presenta deseablemente una respuesta de curado fuerte (es decir favorable) como se determina de acuerdo con ASTM D5289-07a usando un MDR 2000 de Alpha Technologies, Ohio, EE.UU. que opera a 0,5° de arco y en condiciones de ensayo de 177°C durante 24 minutos.

10 En otra realización, la invención se refiere a una composición curable que es una composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor que comprende copolímero de etileno y acetato de vinilo, poliacrilato, poliamida, y un agente de curado de peróxido. Dicha composición curable muestra un aumento en el par de torsión de al menos 2,5 dN-m, preferiblemente de al menos 4,0 dN-m, y lo más preferible de al menos 5,5 dN-m, como se determina de acuerdo con la norma ASTM D5289-07a usando un MDR 2000 de Alpha Technologies operando a 0,5° de arco y en condiciones de ensayo de 177°C durante 24 minutos.

15 Para lograr una resistencia óptima al envejecimiento por calor, se puede añadir un antioxidante a la composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo curable antes del curado. Los antioxidantes útiles incluyen, pero no se limitan a, arilaminas, compuestos fenólicos, imidazoles y fosfitos. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el antioxidante será un antioxidante de éster de fósforo, un antioxidante fenólico impedido, un antioxidante de amina, o una mezcla de dos o más de estos compuestos. La proporción del compuesto antioxidante en la composición es típicamente de 0,1 a 5 phr, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 2,5 phr. La relación en peso del antioxidante fenólico o amínico al compuesto de fósforo en las mezclas es de aproximadamente 0,5 a 3, y preferiblemente la relación es de aproximadamente 1.

25 Los ejemplos de arilaminas que pueden ser antioxidantes útiles incluyen 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina, difenilamina y difenilaminas alquiladas, 4-aminodifenil amina y N-fenil-N'-(p-toluenosulfonil)-p-fenilendiamina. Los ejemplos de antioxidantes fenólicos incluyen 4,4'-butilenobis(6-t-butil-m-cresol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno y 4,4'-tiobis-(3-metil-6-t-butilfenol). Los ejemplos de antioxidantes de fosfito incluyen trifenilfosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentraeritrol difosfito, y tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito. Los ejemplos de antioxidantes de imidazol incluyen 2-mercaptometilbencimidazol, 2-mercaptobencimidazol y 4- y -5-metil-2-mercaptobencimidazol de cinc. Se pueden usar combinaciones de antioxidantes, generalmente en concentraciones entre 0,1 y 5 phr sobre la base de 100 partes del copolímero de etileno y acetato de vinilo en el compuesto.

30 Los antioxidantes fenólicos impedidos adecuados pueden ser, por ejemplo, 4,4'-butilidenebis(6-t-butil-m-cresol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno, 2,6-di-t-butil-α-dimetilamino-p-cresol y 4,4'-tiobis-(3-metil-6-t-butilfenol).

35 Los antioxidantes que comprenden la sal de una base fuerte y un ácido débil, opcionalmente combinados con una carbodiimida, como se describe en el documento de patente EP1081188, también se pueden usar en las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor.

40 Las composiciones antioxidantes preferidas contienen tri(mono- y dinonilfenilo mixto)fosfato mezclado con 4,4'-butilidenebis(6-t-butil-m-cresol) o 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina. Las composiciones antioxidantes preferidas contienen 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina (disponible comercialmente como Naugard® 445 de Chemtura Corp.) o 4-aminodifenil amina. Se pueden agregar antioxidantes mientras que el copolímero de etileno y acetato de vinilo se mezcla en estado fundido con la poliamida, o después de que la mezcla se haya enfriado.

45 En otras realizaciones, las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor de la invención se pueden mezclar con otro polímero, por ejemplo, un elastómero, para diluir el contenido de poliamida de la composición de la invención por cualquier procedimiento de mezclamiento, ya sea por encima o por debajo de la temperatura máxima de fusión de la poliamida, siempre que la presencia del polímero adicional no aumente la viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) de la composición resultante por encima de 200. El polímero usado para el procedimiento de mezclamiento puede ser un copolímero de etileno y acetato de vinilo o un elastómero de poliacrilato, y puede comprender además cargas, agentes de curado, u otros ingredientes. Preferiblemente, dicha dilución se produce a una temperatura inferior a la temperatura máxima de fusión de la poliamida, y si está presente un agente de curado, está por debajo de la temperatura necesaria para iniciar el curado.

50 Además, las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor pueden comprender opcionalmente componentes adicionales que incluyen rellenos, incluidos pero limitados a negro de carbono, cargas minerales, retardantes de llama, aditivos y cargas resistentes a la ignición, plastificantes, auxiliares de procedimiento, ceras, pigmentos, y colorantes. Dichos componentes opcionales estarán presentes generalmente en cantidades de aproximadamente 0,1 phr a aproximadamente 200 phr, basado en el peso de la suma del copolímero de etileno y acetato de vinilo y del elastómero de poliacrilato. La adición de dichos componentes opcionales puede tener lugar durante la preparación de la mezcla de polímeros o en el momento del mezclamiento del agente de curado en la composición.

El curado o la reticulación (también denominada vulcanización) de las composiciones curables de la invención implican típicamente exponer la composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor a temperatura elevada y presión elevada durante un tiempo suficiente para reticular el copolímero de etileno y acetato de vinilo y elastómero de poliacrilato. Dichas operaciones generalmente se llevan a cabo colocando la composición de etileno y acetato de vinilo resistente al calor curable en un molde que se calienta en una prensa (a menudo denominado curado por presión). Alternativamente, las composiciones curables se pueden extruir para formar diversas formas. Dichas formas o piezas extruidas a menudo se curan en un autoclave presurizado. Después de que se complete el ciclo de curado por presión o de autoclave, este curado inicial puede ir seguido de un ciclo de calentamiento de post-curado opcional a presión ambiente para curar adicionalmente la composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistente al calor. Por ejemplo, el vulcanizado se puede formar y curar usando procedimientos de curado por presión convencionales de aproximadamente 160°C a aproximadamente 220°C durante aproximadamente 1 a 60 minutos. El calentamiento posterior al curado se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 160°C a aproximadamente 200°C durante una a varias horas. Una vez reticuladas, las composiciones descritas en este documento no son termoplásticas, sino termoestables. Las condiciones de curado adecuadas dependerán de la formulación del compuesto curable particular y son conocidas por los expertos en la técnica.

Los compuestos vulcanizados preparados a partir de las composiciones de copolímero de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor descritos en la presente memoria presentan una resistencia inusualmente buena a la fragilización durante el envejecimiento por calor, como se evidencia por la retención del alargamiento por tracción a la rotura después del envejecimiento por calor a 190°C durante una semana o dos semanas a 175°C y una reducción en el aumento de la dureza Shore A como resultado del envejecimiento por calor. Por ejemplo, la sustitución de un cuarto del copolímero de etileno y acetato de vinilo en un compuesto curable por una mezcla de elastómero de poliacrilato y poliamida puede proporcionar un aumento del alargamiento a la rotura cinco veces mayor después de una semana de envejecimiento por calor a 190°C, y un cambio más de cinco veces menor en la dureza Shore A. Este grado de mejora es inusual. Además, estas ventajas en el envejecimiento por calor se obtienen sin sacrificar la resistencia a la deformación permanente por compresión.

Las composiciones de copolímeros de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor preparadas mediante los procedimientos descritos en la presente memoria se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones industriales para la producción de artículos que incluyen revestimiento de cables y alambres, fuelles de bujías, mangueras, correas, fuelles moldeados varios, tubos o mangueras moldeados o extruidos, fuelles moldeados, correas, arandelas, juntas y empaquetaduras, amortiguadores de vibraciones, burletes, juntas y empaquetaduras. Las aplicaciones de mangueras incluyen mangueras de turbocompresor, mangueras refrigerantes de aceite de transmisión, mangueras de dirección asistida, mangueras de aire acondicionado, conductos de aire, cubiertas de tuberías de combustible, y mangueras de ventilación.

Ejemplos de juntas incluyen empaquetaduras de recubrimiento del cabezal del motor, empaquetaduras de cárter de aceite, empaquetaduras estancas al aceite, empaquetados de sellos de reborde, anillos O, empaquetaduras de juntas de transmisión, empaquetaduras de juntas para cigüeñales o un árbol de levas, juntas del vástago de la válvula, juntas de dirección asistida y juntas de revestimiento de correas.

Las aplicaciones de tubería automotriz incluyen tubería de ventilación de eje, tubería de PVC y otras partes de control de emisión. Los vulcanizados además son útiles para la fabricación de amortiguadores torsionales de cigüeñales donde es necesaria una alta amortiguación sobre un amplio intervalo de temperatura bajo alta deformación por esfuerzo cortante y compresión. Los vulcanizados además se pueden usar para preparar partes para el manejo del ruido tales como aislantes.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos en los que todas las partes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Materiales

Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA)

Copolímero EVA1 de etileno y 50% en peso de acetato de vinilo, viscosidad de Mooney (ML 1 + 4 a 100°C) de 25, disponible de Lanxess Corp. como resina Levapren® 500.

Copolímero EVA2 de etileno y acetato de vinilo al 45% en peso, viscosidad de Mooney (ML1 + 4 a 100°C) de 19, disponible de Lanxess Corp. como resina Levapren® 450.

Elastómero de poliacrilato

AE1 copolímero amorfo de acrilato de metilo, etileno y maleato de monoetilo que comprende 55% en peso (aproximadamente 29% en moles) de unidades de acrilato de metilo copolimerizadas, 43% en peso de unidades de

ES 2 664 334 T3

etileno copolimerizadas (aproximadamente 70% en moles) y aproximadamente 2% en peso (aproximadamente 0,6% en moles) unidades copolimerizadas de maleato de monoetilo; viscosidad de Mooney (ML 1 + 4) a 100°C de 33.

Poliamida

5 P1 Poliamida 6, viscosidad inherente 1.450 dL/g, temperatura máxima de fusión 220°C, disponible de BASF como Ultramid® B40.

P2 Poliamida 6/6, temperatura máxima de fusión 262°C, disponible de E.I. duPont de Nemours como Zytel® 42A.

Otros ingredientes

Peróxido: mezcla de los isómeros para y meta de un α,α' -bis(terc-butilperoxi)-diisopropilbenceno, 40% de ingrediente activo de peróxido en un vehículo de arcilla de caolín, Vul-Cup® 40KE, disponible en Arkema Inc.

10 Coagente: N,N'-(m-fenil)dimaleimida, HVA-2, disponible en DuPont.

Negro de carbono: calidad N550, negro de carbono Sterling® SO, disponible de Cabot Corp. Antioxidant (AO): Naugard® 445 antioxidante, disponible de Chemtura Corp.

Métodos de ensayo

Viscosidad de Mooney: ASTM D1646, ML 1 + 4, 100°C.

15 Respuesta de curado: Medida de acuerdo con la norma ASTM D5289-07a utilizando un MDR 2000 de Alpha Technologies que funciona en un arco de 0,5°. Condiciones de ensayo de 177°C durante 24 minutos. ML se refiere al valor mínimo del par de torsión medido durante el ensayo, mientras que MH se refiere al valor máximo del par de torsión alcanzado después de ML.

20 Deformación permanente por compresión: ISO 815-1: 2008, 25% de compresión, utilizando botones moldeados de tipo B preparados usando condiciones de curado por presión de 175°C durante 10 minutos. Tiempo y temperatura de las condiciones de ensayo de acuerdo con lo especificado. Los resultados obtenidos son los valores de medianas de 3 probetas.

25 Propiedades de tracción: ASTM D412-06, troquel C. Muestras cortadas de placas moldeadas de 1,5 a 2,5 mm de espesor curadas a 175°C durante 10 minutos y post curado opcional de 30 minutos a 175°C, como se observa, seguido de envejecimiento durante 24 horas en condiciones ambientales de 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados obtenidos son el valor de medianas de 3 probetas. Las propiedades de rotura de la resistencia a la tracción y el alargamiento se indican como Tb y Eb (tracción a la rotura y alargamiento a la rotura, respectivamente). La temperatura de ensayo es de 23°C + 2°C. Dureza Shore A: medida usando muestras de 6 mm de espesor compuestas por capas de 2 mm de espesor, curadas como se describe para las propiedades de tracción, envejecidas durante 24 horas en condiciones ambientales de 23°C y 50% de humedad relativa, de acuerdo con el método de ensayo ASTM D2240-05, utilizando un stand operativo de tipo 2. Se obtiene el valor de la mediana de 5 lecturas.

35 Envejecimiento por calor: las muestras de tracción, preparadas como se describió anteriormente, se cuelgan en un horno de aire caliente durante el tiempo y la temperatura especificados. Las muestras se acondicionan en condiciones ambientales de 23°C y 50% de HR durante al menos 24 horas antes de medir las propiedades de tracción.

Viscosidad inherente de las poliamidas: medida de acuerdo con ASTM D2857-95, usando 96% en peso de ácido sulfúrico como disolvente a una temperatura de ensayo de 25°C. Las muestras se secaron durante 12 horas en un horno de vacío a 80°C antes del ensayo.

40 Temperatura máxima de fusión: se midió de acuerdo con ASTM D3418-08.

Ejemplo 1

La mezcla B1, que comprende elastómero de poliacrilato y poliamida, se produjo de la siguiente manera. La poliamida P1 se midió mediante un alimentador de pérdida de peso en la primera sección del cilindro de una extrusora de doble husillo co-rotatorio Berstorff® de 43 mm con doce secciones de cilindro, que funciona a una velocidad de husillo de 250 rpm. Al mismo tiempo, el elastómero de poliacrilato AE1 se dosificó en la cuarta sección de la extrusora a través de una extrusora especialmente configurada y una bomba de fusión para velocidades de alimentación precisas. La temperatura de fusión de la mezcla alcanzó aproximadamente 280°C. Después de salir de la duodécima sección del cilindro, la mezcla resultante se peletizó y se enfrió a 25°C antes del procesamiento posterior. La composición y propiedades de la mezcla B1 se muestran en la Tabla 1. Las micrografías electrónicas de la mezcla B1 indican que el elastómero de poliacrilato es la fase continua en la mezcla, y la poliamida se dispersa en dominios aproximadamente esféricos de aproximadamente 0,5 a 2 μm de diámetro.

Tabla 1

	B1
	%
AE1	60
P1	40
Viscosidad Mooney	
ML1+4, 100°C	62

A continuación, B1 se mezcló adicionalmente con EVA1 a aproximadamente 40°C en un molino de rodillos para producir las mezclas B2-B4, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Mezcla	B2	B3	B4
	phr	phr	phr
B1	107,1	62,5	27,8
EVA1	35,7	62,5	83,3
Viscosidad Mooney			
ML1+4, 100°C	45	34	27
Composición en % en peso			
EVA1	25	50	75
AE1	45	30	15
P1	30	20	10

- 5 Las formulaciones y propiedades de las composiciones de etileno y acetato de vinilo resistentes al calor curables E1-E6 y las composiciones comparables curables de etileno y acetato de vinilo CE1-CE5 se muestran en la Tabla 3. Las composiciones curables se prepararon cargando los ingredientes como se muestra en un recipiente Brabender® dotado con rotores de levas, que funcionaban a 50 rpm. La temperatura establecida del recipiente fue de 50°C, y el tiempo de mezclado fue de tres minutos. Las temperaturas del lote no superaron 100°C. Después de retirar los
- 10 compuestos del recipiente de mezclado, se laminaron sobre un molino de laminación en frío, y las preformas se troquelaron para moldear placas, botones de ajuste de compresión, y para medir la respuesta de curado.

Los resultados en la Tabla 3 muestran que todos los compuestos curables presentan una buena respuesta de curado. Los compuestos E1, E2 y E3 no contienen negro de carbono, pero muestran una resistencia a la tracción y dureza Shore A mucho mayor después del curado por presión en comparación con la composición comparativa CE1, que tampoco contenía negro de carbono. Después del envejecimiento por calor durante una semana a 190°C,

15 todas las composiciones de la invención tenían un alargamiento por tracción a la rotura superior al 100% y cambios muy leves en la dureza Shore A (menos de 5 puntos) en donde las composiciones comparativas presentan menos del 20% de alargamiento a la rotura y la dureza Shore A aumenta en al menos 18 puntos.

Tabla 3

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
B2	142,9			142,9							
B3		125,0			125,0						
B4			111,1			111,1					
EVA1							100	100	100	100	100
Peróxido	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coagente	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidante	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

ES 2 664 334 T3

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
Negro de carbono				9	18	27		9	18	27	36
Porcentaje en peso de EVA1, AE1, y P1 basado en el contenido total de polímero											
EVA1 (%)	25	50	75	25	50	75	100	100	100	100	100
AE1 (%)	45	30	15	45	30	15	0	0	0	0	0
P1 (%)	30	20	10	30	20	10	0	0	0	0	0
Respuesta de curado											
ML (dN-m)	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5
MH (dN-m)	12,4	10,1	8,2	13,9	12,4	12	7,4	7,9	9	11,5	14,3
MH-ML (dN-m)	12,0	9,8	8,0	13,4	12,1	11,7	7,2	7,7	8,8	11,2	13,9
Propiedades de tracción y dureza Shore A tras curado en prensa											
Shore A	57	50	44	61	61	61	40	46	50	58	62
Tb (MPa)	12,6	10	6,8	17,9	16,1	17,6	1,7	5,2	12,5	15,2	16
Eb (%)	225	240	270	235	230	245	200	240	260	245	205
Propiedades de tracción y dureza Shore A tras curado en prensa seguido de una semana de envejecimiento en aire caliente a 190°C											
Shore A	54	45	42	57	60	63	79	65	75	78	80
Tb (MPa)	10,7	7,8	4,8	11,6	11,7	8,8	*	5,2	5,3	7	4,5
Eb (%)	230	240	235	190	180	135	*	5	15	20	15
Cambio en							* muy frágil para someter a ensayo				
Sh A (pts)	-3	-5	-2	-4	-1	2	39	19	25	20	18
Tb (%)	-15	-22	-29	-35	-27	-50	-100	0	-58	-54	-72
Eb (%)	2	0	-13	-19	-22	-45	-100	-98	-94	-92	-93
Deformación permanente por compresión, 70 h a 150°C											
(%)	28	21	16	36	31	33	16	17	19	24	16

Ejemplo 2

La mezcla B5 comprende poliacrilato AE1 y poliamida P2 como se muestra en la Tabla 4, y se produce de acuerdo con el método de la mezcla B1 en el Ejemplo 1. Las micrografías electrónicas de la mezcla B5 indican que el elastómero de poliacrilato es la fase continua en la mezcla, y la poliamida se dispersa en dominios aproximadamente esféricos de aproximadamente 2 a 5 µm de diámetro.

5

Tabla 4

	B5
	%
AE1	55
P2	45
Viscosidad Mooney	
ML1+4, 100°C	69

ES 2 664 334 T3

B5 se mezcló adicionalmente con EVA2 en un molino de rodillos a aproximadamente 40°C para producir las mezclas B6-B10 como se muestra en la Tabla 5, que varían en contenido de poliamida de 10% en peso a 0,2% en peso.

Tabla 5

Mezcla	B6	B7	B8	B9	B10
	phr	phr	phr	phr	phr
EVA2	88,61	94,67	97,95	99,5	99,8
B5	25,32	11,83	4,56	1,12	0,45
Viscosidad Mooney					
ML1+4, 100°C	20	18	17	16	16
Composición en % en peso					
EVA2	77,78	88,89	95,55	98,89	99,55
AE1	12,22	6,11	2,45	0,61	0,25
P2	10	5	2	0,5	0,2

5 Las mezclas B6-B10 se combinaron adicionalmente para producir los compuestos curables E7-E9, CE6 y CE7 como se muestra en la Tabla 6, usando un recipiente de mezcladora Brabender® como se describe en el Ejemplo 1.

10 También se produjo un compuesto de control (CE8) usando EVA2 como el único componente polimérico mediante el procedimiento de recipiente de mezcladora Brabender como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados en la Tabla 6 muestran que todos los compuestos muestran una fuerte respuesta de curado, y similar dureza Shore A y propiedades de tracción después del curado por presión. Sin embargo, después del envejecimiento por aire caliente durante dos semanas a 175°C, los compuestos de la invención que comprenden al menos 1% de poliamida y 1% de elastómero de poliacrilato muestran sólo un aumento de 3 puntos en la dureza Shore A, en comparación con 10 puntos o más para los ejemplos comparativos. Además, después del envejecimiento por calor, las composiciones de la invención tienen un alargamiento por tracción a la rotura más de tres veces superior a los ejemplos comparativos.

Tabla 6

Compuesto	E7	E8	E9	CE6	CE7	CE8
	phr	phr	phr	phr	phr	phr
B6	113,93					
B7		106,5				
B8			102,51			
B9				100,62		
B10					100,25	
EVA2						100
Coagente	2	2	2	2	2	2
Peróxido	5	5	5	5	5	5
Antioxidante	1	1	1	1	1	1
Negro de carbono	30	30	30	30	30	30
Respuesta de curado						
ML (dN-m)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
MH (dN-m)	10,5	9,5	9,3	9	9,1	9
MH-ML (dN-m)	10,2	9,2	9	8,7	8,8	8,7

ES 2 664 334 T3

Compuesto	E7	E8	E9	CE6	CE7	CE8
	phr	phr	phr	phr	phr	phr
Propiedades de tracción y dureza Shore A tras curado en prensa						
Shore A	60	61	61	59	60	59
Tb (MPa)	13,6	13,9	12,8	12,3	12,2	12,2
Eb (%)	210	240	235	205	230	210
Propiedades de tracción y dureza Shore A tras curado en prensa seguido de una semana de envejecimiento en aire caliente a 175°C						
Shore A	63	58	64	69	76	79
Tb (MPa)	10,1	7,2	4,5	3,3	4,4	5,3
Eb (%)	170	125	75	20	20	20
Change in						
Sh A (pts)	3	-3	3	10	16	20
Tb (%)	-26	-48	-65	-73	-64	-57
Eb (%)	-19	-48	-68	-90	-91	-90

Ejemplo 3

Las mezclas B11 y B12 se produjeron cargando EVA2, AE1 y P1 en las proporciones que se muestran en la Tabla 7 en un recipiente de mezcladora Brabender®. El recipiente estaba dotado con rotor de aspas, y precalentado a 240°C. Los tres polímeros se mezclaron a una velocidad del rotor de 100 rpm. Cuando la temperatura del lote alcanzó 220°C (la temperatura máxima de fusión de P1), se inició un temporizador y se inició el enfriamiento de aire para mantener una temperatura del lote de aproximadamente 240°C. Después de 3 minutos de mezclado, las mezclas se descargaron del recipiente, y se enfriaron a temperatura ambiente antes del procesamiento posterior.

5

Tabla 7

Mezcla	B11	B12
	%	%
EVA2	67	60
AE1	3	10
P1	30	30
Viscosidad Mooney		
ML1+4, 100°C	36	36

Las composiciones curables E10 y E11 se produjeron de acuerdo con las formulaciones en la Tabla 8 mediante mezclado en molino de rodillos a una temperatura de aproximadamente 40°C. Estas composiciones presentan una fuerte respuesta de curado, y excelentes propiedades físicas después del curado por presión seguido de un curado posterior de 30 minutos a 175°C, así como también después del envejecimiento con aire caliente de una semana a 190°C.

10

Tabla 8

Compuesto	E10	E11
	phr	phr
B11	142,9	
B12		142,9
Coagente	2	2

ES 2 664 334 T3

Compuesto	E10	E11
	phr	phr
Peróxido	5	5
Antioxidante	1	1
Respuesta de curado		
ML (dN-m)	0,4	0,4
MH (dN-m)	11,8	11,4
MH-ML (dN-m)	11,4	11
Propiedades de tracción y dureza Shore A tras curado en prensa 10 min/175°C y post curado 30 minutos/175°C		
Shore A	60	60
Tb (MPa)	13,5	13,4
Eb (%)	200	215
Propiedades de tracción y dureza Shore A tras curado en prensa, post curado y 1 semana de envejecimiento en aire caliente a 190°C		
Shore A	56	57
Tb (MPa)	9,1	9,4
Eb (%)	180	185

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido, y poliamida, consistiendo dicha composición de mezcla esencialmente en
- 5 (A) de 10% en peso a 98% en peso de un componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo, comprendiendo dicho componente de copolímero de etileno uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo de al menos 40% en peso de unidades monoméricas de acetato de vinilo copolimerizadas; y
- 10 (B) de 1% en peso a 50% en peso de uno o más componentes de elastómero de poliacrilato curables con peróxido que comprenden unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y epóxidos insaturados; y
- (C) de 1% en peso a 60% en peso de un componente de poliamida que comprende una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C,
- 15 en donde dicha composición de mezcla tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) determinada de acuerdo con la norma ASTM D1646 de 5 a 200; y en donde cada uno de los porcentajes en peso de los componentes de copolímero de etileno y acetato de vinilo, de elastómero de poliacrilato, y de poliamida se basa en el peso combinado de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, elastómeros de poliacrilato, y poliamidas en la composición de mezcla.
2. Una composición curable, que comprende
- 20 (A) una composición de mezcla de copolímero de etileno y acetato de vinilo, elastómero de poliacrilato curable con peróxido, y poliamida que comprende:
- (i) de 10% en peso a 98% en peso de un componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo, en donde cada uno de los componentes de copolímero de etileno y acetato de vinilo comprende al menos 40% en peso de unidades monoméricas de acetato de vinilo copolimerizadas; y
- 25 (ii) de 1% en peso a 50% en peso de uno o más componentes de elastómero de poliacrilato curable con peróxido que comprende unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados; y
- 30 (iii) de 1% en peso a 60% en peso de un componente de poliamida que comprende una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C,
- en donde la composición de mezcla (A) tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) determinada de acuerdo con la norma ASTM D1646 de 5 a 200 y los porcentajes en peso de cada uno de los componentes de copolímero de etileno y acetato de vinilo, de los componentes de elastómero de poliacrilato, y componentes de poliamida se basan en el peso combinado de los componentes de la composición de mezcla y;
- 35 (B) un agente de curado.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliamida es nailon 6 o nailon 6/6, y/o en donde la poliamida tiene una viscosidad inherente superior a 0,9 dL/g.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliamida está presente en forma de partículas que tienen una relación de aspecto de menos de 10 a 1.
- 40 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el agente de curado es un agente de curado de peróxido.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el elastómero de poliacrilato comprende al menos 50% en moles de etileno.
- 45 7. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 2, comprendiendo dicha composición de 50% en peso a 90% en peso del componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo, de 5% en peso a 20% en peso del componente elastomérico de poliacrilato, y de 5% en peso a 30% en peso del componente de poliamida y/o en donde dicha composición presenta un aumento en el par de torsión MH-ML de al menos 2,5 dN-m como se mide por ASTM D5289-07a que opera en un arco de 0,5°, y condiciones de ensayo de 177°C durante 24 minutos.
- 50 8. Un procedimiento para la producción de la composición de acuerdo con la reivindicación 2, comprendiendo dicho procedimiento las etapas

(A) proporcionar (i); (ii); y (iii);

5 (B) mezclar (i), (ii) y (iii) entre sí a una temperatura superior a las temperaturas máximas de fusión de la una o más poliamidas para dispersar la una o más poliamidas dentro de la mezcla de uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo y elastómeros de poliacrilato, de modo que uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo comprenden de 10% en peso a 98% en peso, el uno o más elastómeros de poliacrilato curables con peróxido comprenden de 1% en peso a 50% en peso, y la una o más poliamidas comprenden de 1% en peso a 60% en peso de la mezcla sobre la base del peso total de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, elastómeros de poliacrilato, y poliamidas presentes, para producir una mezcla y;

10 (C) enfriar la mezcla a una temperatura por debajo de las temperaturas máximas de cristalización de una o más poliamidas, formando así una composición de mezcla que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) de 5 a 200, como se determina de acuerdo con ASTM D1646, y;

(D) incorporar un agente de curado de peróxido en la composición de mezcla a una temperatura por debajo de la temperatura máxima de fusión de la una o más poliamidas, para producir dicha composición curable.

15 9. Un procedimiento para preparar la composición de acuerdo con la reivindicación 5, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:

(A) proporcionar: (i) uno o más elastómeros de poliacrilato curables que comprenden unidades copolimerizadas de acrilato de alquilo, y al menos 0,03% en moles de un monómero reactivo con amina o ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y epóxidos insaturados; y (ii) una o más poliamidas que tienen una temperatura máxima de fusión de al menos 160°C; y

20 (B) mezclar el uno o más elastómeros de poliacrilato curables y una o más poliamidas a temperatura superior a las temperaturas máximas de fusión de la una o más poliamidas para dispersar la una o más poliamidas dentro de uno o más elastómeros de poliacrilato; para proporcionar una mezcla y

25 (C) enfriar la mezcla de la parte B a una temperatura por debajo de las temperaturas máximas de cristalización de la una o más poliamidas para producir una composición de mezcla intermedia que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1 + 4, 100°C) inferior a 200 como se determina de acuerdo con ASTM D1646; y

(D) proporcionar uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo que comprenden al menos 40% en peso de monómero de acetato de vinilo; y

30 (E) mezclar la composición de mezcla intermedia de la etapa (C) con uno o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo de la etapa (D) para proporcionar una composición de mezcla que comprende de 10% en peso a 98% en peso de copolímero de etileno y acetato de vinilo, de 1% en peso a 50% en peso de elastómero de poliacrilato curable, y de 1% en peso a 60% en peso de poliamida, cada uno basado en el peso combinado de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, elastómeros de poliacrilato, y poliamidas en la composición de mezcla, y;

(F) añadir un agente de curado de peróxido en la composición de mezcla a una temperatura inferior a la temperatura máxima de fusión de la una o más poliamidas.

35 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicha composición de mezcla comprende de 50% en peso a 90% en peso del componente de copolímero de etileno y acetato de vinilo; de 5% en peso a 20% en peso del componente de elastómero de poliacrilato; y de 5% en peso a 30% en peso del componente de poliamida, y/o

en donde la poliamida es nailon 6 o nailon 6/6.

40 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la poliamida tiene una temperatura máxima de fusión superior a 200°C e inferior a 270°C y/o

en donde dicho procedimiento comprende además añadir uno o más antioxidantes en una cantidad de 0,5 a 5 phr.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la composición curable tiene una respuesta de curado MH-ML de al menos 2,5 dN-m como se determina de acuerdo con ASTM D5289-07a, que opera en un arco de 0,5° y condiciones de ensayo de 177°C durante 24 minutos, y/o

45 en donde dicho agente de curado de peróxido se agrega a una temperatura por debajo de 160°C.

13. El procedimiento de fabricar un artículo resistente al calor, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de acuerdo con la reivindicación 8, y comprendiendo además curar dicha composición para producir un artículo.

50 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicho artículo formado se selecciona del grupo que consiste en revestimiento de alambre, revestimiento de cable, tubos o mangueras moldeadas o extruidas, o fuelles moldeados, correas, arandelas, juntas y empaquetaduras.

15. Un artículo formado por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.