



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 92005 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C08F287/00 A	C08L027/06 B
C08G063/66 B	C08G069/00 B
C08L101/00 B	C08L101/00 C

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.10.16	(73) <i>Titular(es):</i> ATOCHEM LA DÉFENSE 10 - 4 & 8, COURS MICHELET 92800 PUTEAUX FR
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.10.17 FR 88 13648	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.04.30	(72) <i>Inventor(es):</i> NICOLAS KRANTZ FR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 12/94 1994.12.09	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE COPOLÍMEROS SEQUENCIADOS E ENXERTADOS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º** 92.005

**REQUERENTE:** Atochem, francesa, com sede em 4 e 8, Cours  
Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux,  
França,

**EPÍGRAFE:** "Processo para a fabricação de copolímeros se-  
quenciados e enxertados"

**INVENTORES:** Nicolas Krantz,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris  
de 20 de Março de 1883.

França, 17.10.1988, sob o Nº 88 13648,

4.

ATOCHEM

-----

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO  
DE  
COPOLÍMEROS SEQUENCIADOS E ENXERTADOS"

A presente invenção diz respeito a novos copolímeros sequenciados e enxertados: sobre os polímeros-troncos, mais simplesmente designados troncos, são enxertados polímeros chamados enxertos.

Na patente de invenção japonesa publicada sob o número 63-41 558, descreveu-se a síntese de uma resina termoplástica flexível, preparada por polimerização em meio aquoso de uma mistura de monómeros à base de cloreto de vinilo na presença de poliuretano termoplástico solúvel no monómero.

A presente invenção tem como objecto, em primeiro lugar, novos copolímeros sequenciados e enxertados, cujos troncos são constituídos por motivos distribuídos de maneira sequencial e que se caracterizam pelo facto de pelo menos uma sequência do tronco ser solúvel na composição monomérica de que derivam os enxertos e pelo menos uma sequência do referido tronco ser insolúvel na mencionada composição monomérica.

A composição monomérica que origina os enxertos de acordo com a presente invenção pode ser indiferentemente constituída pelos monómeros líquidos ou gasosos que possuem pelo menos uma insaturação etilénica.

A título de exemplo, podem citar-se monómeros líquidos ou gasosos que têm pelo menos um grupo funcional olefínico halogenado ou não, vinílico, acrílico, metacrílico.

Os monómeros preferidos são os cloretos de vinilo, de vinilideno, clorotrifluoroetileno, (met)-acrilatos de metilo, de etilo, de butilo, de 2-etil-hexilo, estireno, alfa-metil-estireno, acetato de vinilo, podendo os monómeros citados anteriormente ser utilizados em mistura.

De entre as misturas preferidas, podem citar-se de maneira particularmente especial aquelas que, além de cloreto de vinilo, contêm um (met)-acrilato de alquilo (e, eventualmente, cloreto de vinilideno) ou acetato de vinilo ou clorotrifluoroetileno, assim como misturas à base de estireno e de (met)-acrilato de alquilo.

Os polímeros que constituem os troncos dos copolímeros sequenciados e enxertados de acordo com a presente invenção são tais que pelo menos uma sequência que os constitui é solúvel na composição monomérica tal como se definiu antes e pelo menos uma sequência é insolúvel na citada composição monomérica.

A título de exemplos de copolímeros sequenciados susceptíveis de constituir os troncos dos copolímeros sequenciados e enxertados de acordo com a presente invenção, podem citar-se os copolímeros em blocos à base de poliéster ou de poliamida. Em geral, consideram-se estes copolímeros em blocos como pertencendo à família dos elastómeros termoplásticos (TPE): possuem uma repartição sequencial de motivos que constituem blocos rígidos e blocos macios. Entre estes copolíme-

ros sequenciados, citam-se, de maneira particular:

- . os copolímeros em blocos à base de poliéster, cuja fase rígida consiste em sequências de poliéster, constituídas, por exemplo, por politereftalato de butileno ou por politereftalato de etileno, sendo estas sequências copolimerizadas com sequências macias, constituídas, por exemplo, por um glicol de baixo peso molecular associado a um poli-(alquileno-éter)-glicol; e
- . os copolímeros em blocos à base de poliamida para as sequências rígidas e de sequências macias de poliéter, que se chamam também polieteramidas.

Estas polieteramidas sequenciadas podem resultar, nomeadamente, da copolicondensação de sequências de poliamidas com extremidades reactivas com sequências de poliéter com extremidades reactivas, tais como, entre outras:

- a) sequências de poliamidas com extremidades constituídas por cadeias de diaminas com sequências de polioxi-alquilenos com extremidades de cadeias dicarboxílicas;
- b) sequências de poliamida com extremidades constituídas por cadeias dicarboxílicas com sequências de polioxi-alquilenos com extremidades de cadeias de diaminas obtidas por ciano-etilação e hidrogenação de sequências de polioxi-alquilenos alfa-ômega-dihidroxilados alifáticos, chamados poliéter-dióis;
- c) sequências de poliamida com extremidades de cadeias dicarboxílicas com poliéter-dióis, sendo as poliete

ramidas obtidas, neste caso particular, constituídas por poliésteresteramidas, particularmente preferidas pela requerente.

Estes produtos foram já descritos, por exemplo, nas patentes de invenção francesas número 74 18913 e número 77 26678, cujo conteúdo se deve considerar adicionado à presente memória descritiva.

A massa molecular média em número destas sequências de poliamida está geralmente compreendida entre 500 e 10 000 e, mais particularmente, entre 600 e 5 000. As sequências de poliamidas das poliésteresteramidas são constituídas, de preferência, por poliamida 6, 6.6, 6.12, 11 ou 12 ou por copoliamidas que resultam da policondensação dos seus monômeros.

A massa molecular média em número dos poliésteres está compreendida, geralmente, entre 200 e 6 000 e, mais particularmente, entre 600 e 3 000.

As sequências de poliéster consistem, de preferência, em politetrametileno-glicol (PTMG), polipropilenoglicol (PPG) ou polietilenoglicol (PEG).

A viscosidade inerente das poliésteresteramidas está vantajosamente compreendida entre 0,8 e 2,05.

A viscosidade inerente é medida em metacresol a 20°C com uma concentração inicial de 0,5 grama por 100 gramas de metacresol.

As poliésteresteramidas de acordo com a presente invenção podem ser formadas por 5 a 85% em peso de poliéster e por 95 a 15% em peso de poliamida e, de preferência, entre

30 e 80% em peso de poliéter e entre 70 e 20% em peso de poliamida.

A invenção refere-se igualmente ao processo para a fabricação destes copolímeros sequenciados e enxertados. Eles preparam-se por enxerto radicalar de uma composição monomérica, tal como se definiu anteriormente, em cadeias macromoleculares que constituem os troncos e por polimerização da referida composição monomérica, a fim de se obterem os polímeros sequenciados e enxertados de acordo com a presente invenção.

A mencionada composição monomérica não somente vem enxertar-se radicalarmente sobre os troncos mas também se polimeriza radicalarmente, de tal maneira que se formam polímeros enxertados-ou enxertos.

Por polimerização radicalar, entende-se, na presente memória descritiva, uma polimerização na presença de um agente iniciador de polimerização gerador de radicais livres.

As técnicas de polimerização habitualmente utilizadas são convenientes para a síntese dos copolímeros sequenciados e enxertados de acordo com a presente invenção.

Pode citar-se a polimerização em massa e a polimerização em suspensão.

Em geral, a temperatura de polimerização/enxerto está compreendida entre 30 e 100°C e, de preferência, entre 35 e 80°C.

Os agentes iniciadores de polimerização são, em geral, compostos organo-solúveis. Podem escolher-se entre os iniciadores de polimerização organo-solúveis habitualmente utiliz

zados na polimerização em suspensão, tais como peróxidos orgânicos, como peróxido de lauroílo, peróxido de benzoílo, peróxido de acetilciclohexano-sulfonilo, peróxido de isobutiroílo, peróxido de dicloroacetilo, peróxido de tricloroacetilo; peroxidicarbonatos, como peroxidicarbonato de etilo, peroxidicarbonato de etil-hexilo, peroxidicarbonato de isopropilo, peroxidicarbonato de isobutilo, peroxidicarbonato de dicetilo; permetoxiacetato de butiloterc.; peretoxiacetato de butiloterc.; per-2-fenóxi-propionato de butiloterc.

Utiliza-se, geralmente, entre 0,001 a 0,10% em peso de iniciador ou iniciadores expressos como oxigênio activo em relação aos monómeros utilizados.

No processo de polimerização em suspensão, emprega-se uma mistura reaccional que compreende água, os polímeros-tronco e uma composição monomérica, tais como se definiram antes, eventualmente um agente de estabilização e pelo menos um iniciador de polimerização organo-solúvel, tal como se definiu antes.

O agente de estabilização pode ser escolhido entre os que são habitualmente utilizados na polimerização em suspensão, tais como, por exemplo, álcool polivinílico, metil-celuloses, carboxi-celuloses, gelatinas.

A quantidade de agente de estabilização empregada está compreendida, em geral, entre 0,05 e 1% do peso da composição monomérica e dos polímeros-tronco empregados.

A quantidade de água empregada é escolhida de tal maneira que o teor inicial na composição monomérica e nos polímeros-tronco está em geral compreendida entre 30 e 80% do

peso da mistura reaccional total.

Os polímeros-tronco são introduzidos na mistura reaccional sob a forma de pó (de granulometria média compreendida, em geral, entre 20 e 200  $\mu\text{m}$ ), ou sob a forma de granulados (com a granulometria média compreendida em geral entre 200  $\mu\text{m}$  e 5 mm e, de preferência, entre 500  $\mu\text{m}$  e 4 mm).

Quando os polímeros-tronco são introduzidos sob a forma de granulados no seio da mistura reaccional, a presença de agente de estabilização durante a realização da polimerização é facultativa.

Pelo contrário, depois da polimerização, podem adicionar-se adjuvantes de formulações, tais como agentes estabilizantes térmicos, agentes lubrificantes, agentes anti-oxidantes, pigmentos, etc.

A composição monomérica pode ser introduzida na mistura reaccional de uma só vez no início da reacção, mas pode também ser introduzida continuamente durante todo o decurso da polimerização em suspensão.

Uma vez terminada a operação de polimerização/enxerto, os copolímeros sequenciados e enxertados podem ser separados da mistura reaccional por quaisquer processos conhecidos, tais como filtração, centrifugação, decantação centrífuga e depois são secos e, eventualmente, peneirados ou moídos.

No processo de polimerização em massa, a mistura reaccional compreende os polímeros-tronco, uma composição monomérica e pelo menos um iniciador de polimerização por radicais.

Opera-se num reactor cuja agitação deve ser suficiente para garantir a boa homogeneidade da reacção de polimerização/enxerto sobre os grânulos de polímeros-tronco.

Pode medir-se a taxa de enxertia da composição monomérica em relação aos polímeros-tronco por extracção selectiva.

Para medir, por exemplo, a taxa de enxertia de uma composição monomérica em relação aos polímeros-tronco à base de poliésteresteramida, procede-se, em primeiro lugar, a uma extracção selectiva dos produtos provenientes da reacção de polimerização/enxerto, tais como se descreveram antes, com isopropanol ou hexafluoroisopropanol.

Só a poliésteresteramida (que constitui os polímeros-tronco) é solúvel nos álcoois; os copolímeros sequenciados e enxertados, assim como os polímeros que derivam exclusivamente da composição monomérica introduzida, são insolúveis. Pode assim determinar-se a quantidade de polímeros-tronco à base de poliésteresteramida que não foram enxertados pela composição monomérica.

Num segundo tempo e com o fim de determinar a quantidade de polímeros que derivam exclusivamente da composição monomérica, isto é, que não são enxertados nos polímeros-tronco, pratica-se a solubilização dos produtos obtidos em tetra-hidrofurano (THF); adiciona-se então isopropanol ou hexafluoroisopropanol, a fim de promover a precipitação selectiva dos polímeros que derivam exclusivamente da composição monomérica.

A invenção tem também como objecto a utilização destes copolímeros sequenciados e enxertados para a fabricação de objectos moldados ou obtidos por extrusão.

No caso em que a composição monomérica contém cloreto de vinilo, é necessário formular os copolímeros obtidos. Pode utilizar-se, por exemplo, os agentes adjuvantes e aditivos habitualmente encontrados na formulação de PVC ou dos seus copolímeros, tais como agente estabilizante térmico, agente lubrificante, cargas, etc.

A título de exemplo de agentes estabilizantes térmicos, podem citar-se os sais de estanho e de bário/cádmio. A título de exemplo de agentes lubrificantes, podem citar-se as ceras de polietileno.

No caso em que os polímeros-tronco são introduzidos sob a forma de granulados, adicionam-se os agentes auxiliares de formulação depois da polimerização/enxertamento e antes da desgasagem da composição monomérica, com o fim de permitir que os adjuvantes migrem até ao coração dos grânulos.

Os copolímeros enxertados de acordo com a presente invenção são aptos para serem transformados em objectos moldados pelas técnicas habituais de injeção ou de compressão ou sob a forma de tubos, películas, revestimentos de cabos por extrusão, artigos moldados pelas técnicas de calandragem, de extrusão, de extrusão-sopragem.

A invenção refere-se igualmente à utilização destes copolímeros sequenciados e enxertados utilizados como agentes emulsionantes de polímeros incompatíveis entre si, mas dos quais pelo menos um é compatível com os polímeros-tronco e pe

lo menos um é compatível com a composição monomérica de que se obiveram os enxertos.

O copolímero sequenciado e enxertado pode ser incorporado de maneira habitual na mistura de resinas termoplásticas, no estado fundido, num dispositivo de malaxagem. A quantidade de copolímero introduzida pode estar compreendida entre 1 e 30% e, de preferência, entre 2 e 15% em peso em relação ao peso da mistura de resinas termoplásticas.

A título de exemplos de polímeros ou de resinas termoplásticas compatíveis com os polímeros obtidos a partir de uma composição monomérica contendo cloreto de vinilo, podem citar-se, nomeadamente, o policloreto de vinilo (PVC) e os copolímeros ou misturas que contêm monocloreto de vinilo (CVM).

Os Exemplos seguintes ilustram a presente invenção sem no entanto a limitarem.

### EXEMPLOS

#### Exemplo 1

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de poliésteresteramida com a granulometria média igual a cerca de 3 milímetros.

A poliésteresteramida utilizada é obtida por copolicondensação de sequências de poliamida-12 alfa, ômega-dicarboxiladas, com  $\overline{Mn} = 600$  e de sequências de politetrametileno-glicol alfa, ômega-di-hidroxiladas com  $\overline{Mn} = 2000$ .

Depois de a mistura ser submetida a um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 45 gramas de acrilato

de butilo e 3 gramas de um agente iniciador de polimerização.

Depois de duas horas de agitação suave da mistura reaccional à temperatura ambiente, adicionam-se 800 gramas de água e aquece-se a mistura reaccional a 56°C.

A polimerização desenrola-se a 56°C durante seis horas. Uma vez terminada a polimerização, eliminam-se os monómeros da composição monomérica que não reagiram, isto é, que não foram enxertados nem polimerizados.

Os copolímeros obtidos são em seguida filtrados e depois secos sob vazio. Obtêm-se 182 gramas de grânulos de resina que são transformados em amostras por passagem através de uma prensa de injeção.

Ensaiam-se as amostras num ensaio de tracção-alongamento de acordo com a Norma NF T 51 034, e relativamente à dureza Shore D de acordo com a Norma ISO 868.

## Exemplo 2

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de poliésteresteramida com a granulometria média igual a cerca de 3 mm e com características idênticas às descritas no Exemplo 1.

Depois de a mistura ser submetida a um vazio intenso durante cinco minutos, juntam-se 45 gramas de metacrilato de metilo e 3 gramas de iniciador de polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento, filtração e secagem são idênticas às descritas no Exemplo 1. Obtêm-se 186 gramas de grânulos que se injectam de maneira a formarem amostras, que se ensaiam nas mesmas condições que no Exem

plo 1.

### Exemplo 3

A. Em um reactor de vinte e cinco litros, dispersam-se 1600 gramas de pó de polieteresteramida com uma granulometria média igual a 40 micrómetros em 13 quilogramas de água que contém 18 gramas de agente de estabilização (colóide do tipo de álcool polivinílico).

A polieteresteramida tem as mesmas características que a utilizada no Exemplo 1.

Submete-se a mistura a um vazio intenso durante cinco minutos antes de se introduzirem 5400 gramas de CVM e 32 gramas de agente iniciador de polimerização. O reactor é dotado de um mecanismo de agitação Pfaudler, de uma contra-pá e a velocidade de agitação é igual a 300 rotações por minuto.

A mistura reaccional é em primeiro lugar agitada à temperatura ambiente durante duas horas e depois é aquecida sob pressão autogénica a 60°C durante seis horas.

Em seguida, procede-se à desgasagem do reactor para eliminar o monómero ou os monómeros não transformados.

Os copolímeros enxertados são em seguida isolados e depois formulados com os agentes auxiliares de formulação.

Por calandragem, obtêm-se folhas que se submetem a pressão sob a forma de placas, com as quais se cortam amostras com o auxílio de um saca-bocados, para os avaliar da mesma maneira que no Exemplo 1.

Os resultados estão reunidos no Quadro I.

B. A título de comparação, misturam-se 350 gramas de

pó de poliésteresteramida com as mesmas características da que se utilizou em A num malaxador de cilindros, 650 gramas de PVC de índice de viscosidade IV = 110, 10 gramas de agente estabilizante térmico e 0,3 grama de agente lubrificante, duranute cinco minutos, à temperatura de 170°C.

À saída do malaxador, obtêm-se folhas que se submeutem a pressão para formar placas com as dimensões de 150 x 150 x 2 e 150 x 150 x 4 milímetros, durante cinco minutos, a 200°C, das quais se cortam amostras com o auxílio de um saca-bocados, que se examinam como se descreveu na alínea A.

#### Exemplo 4

A. Em um reactor de dois litros, dispersam-se 150 gramas de pó de poliésteresteramida em 100 gramas de água contendo 1,7 gramas de agente estabilizador (colóide do tipo de álcool polivinílico).

Realiza-se um vazio intenso durante cinco minutos antes de se adicionar 280 gramas de CVM e 3 gramas de agente iniciador de polimerização.

Depois de um intervalo de tempo de duas horas a 25°C sob fraca agitação (50 rotações por minuto), adicionam-se 900 gramas de água. A polimerização efectua-se a 60°C durante seis horas sob agitação. Adicionam-se em seguida 4 gramas de agente estabilizante térmico, 0,9 grama de agente lubrificante e 100 gramas de CVM. Agita-se a mistura reaccional durante uma hora a 30°C antes de desgasar o CVM não transformado.

Os copolímeros obtidos são em seguida filtrados e depois secos sob vazio. Obtêm-se 370 gramas de pó.

As condições de realização de placas de copolímeros sequenciados e enxertados, assim como as condições de exame das amostras são idênticas às do Exemplo 3.

B. Misturam-se 420 gramas de pó de poliésteresteramida, 580 gramas de PVC de IV = 110, 10 gramas de agente estabilizante térmico e 0,3 grama de agente lubrificante, durante cinco minutos à temperatura de 170°C.

A poliésteresteramida utilizada na alínea A e na alínea B tem as mesmas características que a que se descreveu no Exemplo 1. Ensaiam-se as amostras com o auxílio dos mesmos testes que se descreveram no Exemplo 1.

Os resultados obtidos estão indicados no Quadro I.

#### Exemplo 5

A. Em um reactor de vinte e cinco litros, introduzem-se 2 250 gramas de grânulos de poliésteresteramida com a granulometria média igual a cerca de 3 milímetros. Depois de se submeter a um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 3 150 gramas de CVM e 45 gramas de agente iniciador de polimerização.

A poliésteresteramida tem as mesmas características que a utilizada no Exemplo 1.

Após duas horas de agitação fraca da mistura reaccional à temperatura ambiente, adicionam-se 9 quilogramas de água. O meio reaccional é aquecido a 60°C e agitado durante seis horas. Em seguida, adicionam-se 200 gramas de agente estabilizante térmico, 13 gramas de agente lubrificante e 1 quilograma de CVM. Depois de uma hora a 30°C, a mistura reaccio-

nal é desgasificada a fim de se eliminar o monômero ou os monômeros não transformados. Os copolímeros enxertados são em seguida isolados e depois secos sob vazio. Obtêm-se 4 300 gramas de grânulos que são transformados em placas, das quais se cortam as amostras da mesma maneira que se descreveu no Exemplo 3. Avaliam-se então as amostras com o auxílio dos mesmos ensaios que se descreveram no Exemplo 3.

Os resultados obtidos em A estão reunidos no Quadro I.

B. Em um malaxador de cilindros, misturam-se 530 gramas de pó de poliésteresteramida com as mesmas características e granulometria que no Exemplo 3, 470 gramas de PVC de IV = 110, 10 gramas de agente estabilizante térmico e 0,3 grama de agente lubrificante, durante cinco minutos à temperatura de 170°C.

Obtêm-se folhas que se submetem a pressão, de maneira a obterem-se placas, durante cinco minutos a 200°C e nas quais se cortam amostras, que se examinam como em A.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 6

Em um reactor de um litro, do tipo de pós-polimerizador, introduzem-se 100 gramas de pó de poliésteresteramida com as mesmas características e granulometria que o que se descreveu no Exemplo 3 e depois aplica-se um vazio intenso durante quinze minutos.

Adicionam-se então 600 gramas de CVM e 1,5 grama de agente iniciador de polimerização.

Deixa-se inchar a mistura pulverulenta durante trinta minutos em repouso e à temperatura ambiente e depois aque-

ce-se o reactor a  $60^{\circ}\text{C}$  durante sete horas, a fim de se efectuar a polimerização/enxertia sob uma agitação de 100 rotações por minuto.

Os copolímeros enxertados assim obtidos (430 gramas) são formulados com um agente estabilizante térmico (sal de es tanho) e um lubrificante (cera de polietileno) e calandrados sob a forma de folhas, que se submetem a pressão sob a forma de chapas, das quais se cortam amostras que se submetem a ensaio nas mesmas condições que as do Exemplo 3.

Os resultados obtidos estão indicados no Quadro I.

#### Exemplo 7

Em um reactor de vinte e cinco litros, introduzem-se 2 500 gramas de grânulos de poliésteresteramida de granulometria média igual a cerca de 3 milímetros.

A poliésteresteramida é obtida por copolicondensação de sequências de poliamida-12 alfa,ômega-dicarboxilada com  $\overline{\text{Mn}} = 2000$  e de sequências de politetrametileno-glicol com  $\overline{\text{Mn}} = 2000$ .

Depois de aplicado um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 2 500 gramas de CVM e 25 gramas de agente iniciador de polimerização. Após duas horas de agitação fraca da mistura reaccional à temperatura ambiente, adicionam-se 5 quilogramas de água. O meio reaccional é aquecido a  $56^{\circ}\text{C}$  durante seis horas e depois arrefecido até  $30^{\circ}\text{C}$ .

Adicionam-se então 1 quilograma de CVM, 200 gramas de agentes estabilizantes térmicos e 12,5 gramas de agentes lubrificantes.

Aquece-se o conjunto a  $35^{\circ}\text{C}$  durante duas horas e depois desgasifica-se o CVM que não reagiu.

Após filtração e secagem, obtêm-se 4300 gramas de grânulos que são transformados em placas, das quais se cortam amostras que se avaliam da mesma maneira que no Exemplo 3.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 8

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de poliésteresteramida com a granulometria média igual a cerca de 3 mm e com características idênticas às descritas no Exemplo 1.

Depois de se aplicar um vácuo intenso durante cinco minutos, adicionam-se 200 gramas de CVM, 20 gramas de acetato de vinilo e 3 gramas de agente iniciador de polimerização.

Após duas horas de agitação fraca da mistura reaccional à temperatura ambiente, adicionam-se 800 gramas de água. Aquece-se o meio reaccional a  $60^{\circ}\text{C}$  e agita-se durante seis horas. Depois, adicionam-se 10 gramas de agente estabilizante térmico, 1 grama de agente lubrificante e 100 gramas de CVM. Depois de uma hora a  $30^{\circ}\text{C}$ , desgasifica-se a mistura reaccional a fim de se eliminarem os monômeros não transformados. Os copolímeros enxertados são em seguida isolados e depois secos sob vácuo. Obtêm-se 310 gramas de grânulos que são transformados em chapas, das quais se cortam amostras procedendo da mesma maneira que no Exemplo 3. Examinam-se então as amostras com o auxílio dos mesmos ensaios que se descreveram no Exemplo 3.

Os resultados estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 9

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de polieteresteramida com a granulometria média igual a cerca de 3 mm e com características idênticas às descritas no Exemplo 1.

Depois de submetida a um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 45 gramas de estireno e 3 gramas de agente iniciador de polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento, filtração e secagem são idênticas às descritas no Exemplo 1. Obtêm-se 182 gramas de grânulos que se injectam de maneira a obterem-se amostras que são submetidas a ensaios nas mesmas condições que no Exemplo 1.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 10

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de polieteresteramida com a granulometria média igual a cerca de 3 mm e com características idênticas às descritas no Exemplo 1.

Depois de submetida a um vazio intenso durante cinco minutos, juntam-se 150 gramas de estireno e 3 gramas de agente iniciador de polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento, filtração e secagem são idênticas às descritas no Exemplo 1. Obtêm-se assim 300 gramas de grânulos que se submetem a injeção para se obterem amostras que são avaliadas nas mesmas condições

que no Exemplo 1.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 11

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de polieteresteramida com a granulometria média igual a cerca de 3 milímetros e com características idênticas às descritas no Exemplo 1.

Depois de a mistura ser submetida a vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 160 gramas de acrilato de 2-etil-hexilo e 3 gramas de um agente iniciador de polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento, filtração e secagem são idênticas às descritas no Exemplo 1. Obtêm-se assim 300 gramas de grânulos que são injectados de maneira a obterem-se amostras que são avaliadas nas mesmas condições que no Exemplo 1.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 12

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de polieteresteramida com a granulometria média igual a cerca de 3 mm e com características idênticas às descritas no Exemplo 1.

Depois de se aplicar um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 150 gramas de clorotrifluoroetileno e 2 gramas de um agente iniciador da polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento, filtra-

ção e secagem são idênticas às descritas no Exemplo 1. Obtêm-se 255 gramas de grânulos que são submetidos a injeção de maneira a obterem-se amostras que são avaliadas nas mesmas condições que no Exemplo 1.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 13

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de polieteréster com a granulometria média igual a cerca de 3 milímetros. O polieteréster utilizado resulta da copolimerização de sequências de politetrametileno-glicol com  $\overline{Mn} = 2000$  e de sequências de poliéster constituídas por politereftalato de butileno. A sua dureza Shore D é igual a 35.

Depois de se aplicar um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 45 gramas de acrilato de butilo e 3 gramas de um agente iniciador de polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento, filtração e secagem são idênticas às que se descreveram no Exemplo 1. Obtêm-se 188 gramas de grânulos que são injectados de maneira a obterem-se amostras que são avaliadas nas mesmas condições que no Exemplo 1.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 14

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de polieteréster com a granulometria média igual a cerca de 3 mm e com características idênticas às des-

critas no Exemplo 13.

Depois de se aplicar um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 45 gramas de metacrilato de metilo e 3 gramas de um agente iniciador de polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento, filtração e secagem são idênticas às descritas no Exemplo 1. Obtêm-se 189 gramas de grânulos que são submetidos a injeção de maneira a obterem-se amostras que são ensaiadas nas mesmas condições que no Exemplo 1.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

#### Exemplo 15

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de polieteréster com a granulometria média igual a cerca de 3 mm e com características idênticas às descritas no Exemplo 13.

Depois de se submeter a um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 200 gramas de CVM e 3 gramas de um agente iniciador de polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento são idênticas às descritas no Exemplo 8. Antes da desgaseagem do CVM não transformado, juntam-se 10 gramas de agente estabilizante térmico (sal de estanho) e 1 grama de agente lubrificante (cera de polietileno).

Obtêm-se 186 gramas de grânulos que são submetidos a injeção de maneira a formarem amostras que se avaliam nas mesmas condições que se descreveram no Exemplo 1.

Os resultados estão reunidos no Quadro I.

Exemplo 16

Em um reactor de dois litros, introduzem-se 150 gramas de grânulos de polieteréster com a granulometria média igual a cerca de 3 mm e com características idênticas às descritas no Exemplo 13.

Depois de se submeter à acção de um vazio intenso durante cinco minutos, adicionam-se 45 gramas de estireno e 3 gramas de iniciador de polimerização.

As condições de polimerização/enxertamento, filtração e secagem são idênticas às descritas no Exemplo 1.

Obtêm-se 183 gramas de grânulos que se submetem a injeção de maneira a formarem-se amostras que se avaliam nas mesmas condições que no Exemplo 1.

Os resultados estão reunidos no Quadro I.

Exemplo 17 (Comparativo)

A. Moldam-se chapas de duas espécies de polieteresteramida, uma com as mesmas características que a utilizada no Exemplo 1 (Amostra A1) e a outra com as mesmas características que a que se utilizou no Exemplo 7 (Amostra A2).

B. Moldam-se placas de PVC plastificado com ftalato de diisooctilo:

(plastificado a 40 PCR Amostra B1)

(plastificado a 60 PCR Amostra B2)

(plastificado a 100 PCR Amostra B3).

(PCR significa por 100 gramas de resina).

C. Moldam-se placas de polieteréster (com as mesmas ca  
racterísticas que se descreveram no Exemplo 13).

Cortam-se amostras das chapas obtidas em A, B e C,  
que se ensaiam em condições idênticas às descritas no Exem-  
plo 1.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

QUADRO I

Número do exemplo	Tronco * base enxertada	Taxa de enxertamento em (%)	Troncos (% em peso na mistura)	Dureza Shore D (instantânea)	Ensaio de tracção	
					CR (M Pa)	AR (%)
1 (S)	poliéter- esteramida * acrilato de butilo	48	82	17	9	380
2 (S)	poliéter- esteramida * metacrilato de metilo	78	80	24	15	580
3.A (S)	poliéter- esteramida * CVM	80	35	51	21	302
3.B	poliéter- esteramida + PVC	mistura	35 (não enxertados)	49	11	22
4.A (S)	poliéter- esteramida * CVM	90	40	46	19	448
4.B	poliéter- esteramida + PVC	mistura	40 (não enxertados)	50	10	33
5.A (S)	poliéter- esteramida * CVM	85	53	34	16	509
5.B	poliéter- esteramida + PVC	mistura	53 (não enxertados)	38	6	62
6 (M)	poliéter- esteramida * CVM	90	23			

QUADRO I (cont.)

Número do exemplo	Tronco * base enxertada	Taxa de enxertamento em (%)	Troncos (% em peso na mistura)	Dureza Shore D (instantânea)	Ensaio de tracção	
					CR (M Pa)	AR (%)
7 (S)	poliéter- esteramida * CVM	70	58			
8 (S)	poliéter- esteramida * CVM, acetato de vinilo	85	48			
9 (S)	poliéter- esteramida * estireno	19	82	20	17	740
10 (S)	poliéter- esteramida * estireno	60	50	40	16	70
11 (S)	poliéter- esteramida * acrilato de 2-etil-hexilo	50	50	24	2	260
12 (S)	poliéter- esteramida * clorotrifluoroetileno	80	66			
13 (S)	polieteréster * acrilato de butilo		78	22	6	96
14 (S)	polieteréster * metacrilato de butilo		80	36	15	150
15 (S)	polieteréster * CVM		54	40	12	104

QUADRO I (cont.)

Número do exemplo	Tronco	Taxa de enxertamento em (%)	Troncos (% em peso na mistura)	Dureza Shore D (instantânea)	Ensaio de tracção	
	* base enxertada				CR (M Pa)	AR (%)
16 (S)	polieteréster * estireno		82			
17.A <sub>1</sub>	polieter- esteramida			24	24	1159
17.A <sub>2</sub>	polieter- esteramida	troncos sozinhos	100	46	47	855
17.B <sub>1</sub>	PVC	enxertos sozinhos	0	58	23	267
17.B <sub>2</sub>	PVC	enxertos sozinhos	0	43	16	290
17.B <sub>3</sub>	PVC	enxertos sozinhos	0	25	9	467
17.C	polieteréster	troncos sozinhos	100	28	15	480

(S) processo de polimerização em suspensão.

(M) processo de polimerização em massa.

(CR) resistência à ruptura.

(AR) alongamento à ruptura.

## R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a fabricação de copolímeros sequenciados e enxertados cujos troncos são constituídos por motivos repartidos de maneira sequencial, em que pelo menos uma sequência do tronco é solúvel na composição monomérica de que saíram os enxertos e em que pelo menos uma sequência do referido tronco é insolúvel na mencionada composição de monômero, caracterizado pelo facto de se praticar o enxertamento radicalar da composição de monômero assim como a sua polimerização radicalar sobre os troncos.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de as sequências que constituem os troncos serem escolhidos entre as famílias de polímeros tais como os poliéteres, os poliésteres e as poliamidas.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de a composição monomérica de que saíram os

enxertos ser constituída essencialmente por monómeros de tipo acrílico e/ou metacrílico e/ou olefínico halogenado ou não e/ou vinílico.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de os copolímeros sequenciados e enxertados serem formados por 1 a 99,9 % em peso, preferivelmente 10 a 99,9 % em peso, de enxertos.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de os troncos serem à base de poliésteresteramidas.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de os troncos serem à base de polieterésteres.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de a composição de monómeros conter cloreto de vinilo e/ou de vinilideno e/ou acetato de vinilo.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de a composição de monómero conter metacrilato de metilo.

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de a composição de monómero conter estireno.

10.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de a composição de monómero conter acrilato de butilo e/ou 2-etil-hexilo.

11.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de a composição de monómero conter clorotrifluoretileno.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a polimerização/enxertamento se realizar em suspensão.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a polimerização/enxertamento se realizar em massa.

14.- Processo para a fabricação de objectos moldados, de artigos obtidos por extrusão, películas, folhas, placas, etc., caracterizado pelo facto de se submeter a uma operação de moldação, extrusão, formação de películas, folhas, placas, etc., copolímeros sequenciados e enxertados fabricados pelo processo de

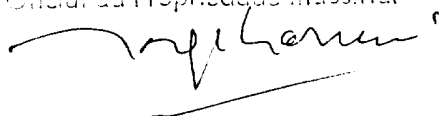
acordo com as reivindicações 1 a 13.

15.- Processo para a fabricação de uma liga de pelo menos dois polímeros incompatíveis caracterizado pelo facto de se promover a compatibilização destes últimos mediante adição de copolímeros sequenciados e enxertados obtidos pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 13.

16.- Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a liga conter entre 0,1 e 30 % em peso de copolímeros sequenciados e enxertados, fabricados pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 13 e, de preferência, 5 a 15 % em peso em relação ao peso da mistura de polímeros e de resinas,

Lisboa, 16 de Outubro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"Processo para a fabricação de copolímeros sequenciados e enxertados"

A invenção situa-se no domínio dos materiais plásticos e refere-se a copolímeros sequenciados e enxertados.

A invenção tem igualmente como objecto a síntese destes copolímeros sequenciados e enxertados. Obtêm-se por enxertamento e polimerização por radicais de uma composição monomérica em polímeros-tronco cujos motivos apresentam uma repartição sequencial.

A invenção refere-se igualmente à utilização destes copolímeros sequenciados e enxertados como agentes emulsionantes de ligas assim como à sua utilização para a fabricação de objectos moldados, artigos obtidos por extrusão, películas, folhas, etc.