



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

(21) **PI0903430-7 A2**

(22) Data de Depósito: 29/05/2009

(43) Data da Publicação: 01/06/2010
(RPI 2056)



(51) *Int.Cl.:*

C08J 3/12

C08J 3/16

C08L 13/02

C08L 17/00

(54) Título: **MÉTODO PARA PREPARAR UM MATERIAL COMPÓSITO**

(30) Prioridade Unionista: 11/07/2008 US 61/134581

(73) Titular(es): Rohm and Haas Company

(72) Inventor(es): Carlos A.Cruz, Joseph M. Rokowski, Qi Wang, Willie Lau

(57) Resumo: A presente invenção provê métodos de fabricação de materiais compósitos compreendendo combinar partículas de borracha reticulada com dispersões de polímero aquosas coaguladas para formar uma mistura em dispersão aquosa, e submeter a mistura em dispersão aquosa à pulverização por cisalhamento no estado sólido para formar materiais que podem ser processados como termoplásticos com concentrações de borracha reticulada de 10 a tão elevadas quanto 95% em peso, com base no total de sólidos do material. O método pode ainda compreender amassar o produto pulverizado para formar artigos utilizáveis, tais como, membranas para cobertura de telhados e solas de sapato.

“MÉTODO PARA PREPARAR UM MATERIAL COMPÓSITO”

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de um material compósito a partir de borracha reticulada e uma dispersão de polímero aquosa coagulado. Mais particularmente, ela se refere a um processo para a fabricação de um compósito que se comporta como um termoplástico a partir de um refugo de borracha vulcanizada e uma dispersão de polímero aquosa coagulado.

Esta invenção foi feita sob um acordo de pesquisa em conjunto entre a Rohm and Haas Company of Filadélfia, PA e o State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering at Sichuan University of Chengdu, Peoples Republic of China.

Muitos esforços têm sido feitos para a re-utilização de artigos de borracha, particularmente borracha reticulada ou vulcanizada. O desejo de encontrar novos usos para o refugo de pneus de veículos a motor é particularmente intenso porque existem muitos deles, e o seu descarte apresenta problemas. Os governos têm tentado com rigor manter o máximo possível de pneus fora dos aterros por causa do espaço reduzido dos mesmos, dentre outras razões, e o descarte dos pneus através de incineração acarreta preocupações no que diz respeito a contaminação atmosférica através das emissões de particulados e compostos potencialmente nocivos. Refugos de pneus têm sido usados, por exemplo, como combustível em operações de fabricação de cimento; como cargas (quando finamente moídos) em pneus novos, superfícies atléticas ao ar livre e asfalto de estradas; ou como cobertura tipo “camada de proteção”.

O uso de borracha de pneu moído (GTR) como uma carga apresenta dificuldades, particularmente quando o produto final desejado é termoplástico, porque GTR é uma composição reticulada termocurada. Por exemplo, artigos extrusados fabricados a partir de borracha pura de pneu moído são fracos e inflexíveis porque os grãos do pneu moído não podem se

fundir bem juntos a medida que eles são uma composição termocurada. Portanto, até agora, quando pneu moído é adicionado a composições termoplásticas como uma carga, existe um limite máximo de teor de pneu moído antes que propriedades físicas sejam prejudicadas, e este limite
5 máximo é aproximadamente de 5 a 10% de borracha de pneu moído. O mesmo é verdade quando borracha de pneu moído é usada em pneus novos.

Um melhoramento no processamento de refugo de borracha vulcanizada compreende pulverização por cisalhamento no estado sólido (S³P). S³P é um método de moagem onde a redução de tamanho de partícula é
10 efetuada através de rasgamento, cisalhamento, abrasão, ou atrito e é frequentemente realizado em condições ambientes (ver, por exemplo, Capítulos 2 e 3, Solid-State Shear Pulverization, K. Khait e S. Carr, Technomic Publishing Company, Inc. 2001). Além da redução de tamanho, S³P tem demonstrado que induz a misturação ou compatibilização das
15 misturas de multicomponentes assim como, mecanoquímica como um resultado dos radicais gerados a partir da ruptura das ligações de carbono-carbono. Vários tipos de equipamentos e tecnologia de processamento S³P têm sido desenvolvidos desde os anos 70, incluindo o pulverizador Berstorff, Pulverização por Extrusão, Moinho de Moagem Rotatório, e Moinho com
20 recipiente (Polymer Engineering and Science, Junho, 1997, Vol. 37 Nº. 6, 1091 - 1101; Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications 1996, Vol. 25, Nº. 3, 152 - 158). Ambos, o moinho com moagem rotatório e o moinho com recipiente compreendem uma superfície fixa e uma superfície de rotação com cada tendo projetos diferentes de superfícies de contato.
25 Entretanto, a misturação íntima de materiais sólidos diferentes não é facilmente alcançada usando estas técnicas de pulverização no estado sólido sem o uso de temperaturas elevadas para produzir materiais fundidos.

Tem sido feito um esforço substancial para reciclar ou recuperar refugos de pneus através de misturação com um termoplástico

sólido, tal como polietileno, para converter o pneu de borracha em um material que pode ser processado. S³P tem sido aplicado em tais misturas. Entretanto, esta abordagem exige processamento em fusão da mistura borracha/termoplástico em temperatura elevada junto com numerosos aditivos de processamento. Outros métodos conhecidos incluem a preparação de um copolímero de monômero polar de enxerto de poliolefina através de métodos mecanoquímicos, e a preparação de pó de borracha com atividade elevada na superfície a partir de refugo de borracha de pneu, que podem ser usados para formar compósitos de pó de borracha/polímero.

Adicionalmente, tem havido tentativas de combinar látices de borracha natural ou sintética com GTR. O pedido de patente japonês N°. 2007231153, para Bridgestone, descreve um método de produção de uma mistura padrão úmida de látex de borracha natural, negro de fumo e borracha em pó (GTR), mistura a qual é coagulada e depois seca e extrusada. Tais métodos, entretanto, não alcançam a necessidade para métodos de produção de materiais termoplásticos utilizáveis a partir de borracha termocurada reciclada e um polímero termoplástico, onde os materiais compreendem >10% de borracha reciclada.

Embora o refugo de pneus de borracha tenha recebido muita atenção, o problema da reciclagem da borracha permanece muito mais distante de ser alcançado do que refugo de pneus. Permanece uma necessidade para métodos que combinem polímeros termocurados, do tipo de borracha reticulada, com polímeros termoplásticos, de modo que os novos compósitos possam ser re-usados efetivamente como composições termoplásticas, sem a perda das propriedades mecânicas dos polímeros constituintes.

Os inventores têm se empenhado em encontrar uma solução para o problema de produzir um material termoplástico utilizável a partir de borracha termocurada reciclada e um polímero de látex termoplástico que

retenha as propriedades mecânicas dos polímeros constituintes mesmo onde a proporção de borracha termocurada é $> 10\%$ em peso do compósito.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção os métodos de fabricação
5 de materiais compósitos compreendem:

(a) coagular uma ou mais dispersões de polímero aquosas para produzir uma dispersão de polímero coagulado com um tamanho de partícula médio ponderal de cerca de 1 micron a cerca de 1.000 microns;

(b) combinar as partículas de uma ou mais borracha reticulada
10 com a dispersão de polímero aquosa coagulada para formar uma mistura em dispersão aquosa;

(c) submeter a mistura em dispersão aquosa à pulverização por cisalhamento no estado sólido, reduzindo desse modo o tamanho da partícula da borracha reticulada; e,

15 (d) reduzir o teor de umidade da mistura.

Em uma forma de realização da invenção, o método compreende adicionalmente amassar a mistura antes de formar um artigo.

Em outra forma de realização da invenção, a coagulação de uma ou mais dispersões de polímero aquosas é realizada na presença das
20 partículas de uma ou mais borracha reticulada para formar a mistura em dispersão aquosa.

Em ainda outra forma de realização da invenção, a borracha reticulada é obtida, pelo menos em parte, a partir de pneus reciclados, com uma faixa de tamanho de partícula de tamanho de partícula de peneira de 150
25 microns (80 mesh) ou mais, ou tamanho de partícula de peneira de 11.100 microns (2 mesh) ou menos, ou tamanho de partícula de peneira de 203 microns (60 mesh) ou mais, ou tamanho de partícula de peneira de 3.350 microns (6 mesh) ou menos.

Em ainda outra forma de realização da invenção, a dispersão

de polímero aquosa que é coagulada é obtida a partir de uma dispersão de polímero em emulsão, preferivelmente, um polímero em emulsão acrílica.

Em uma forma de realização diferente, a dispersão de polímero aquosa coagulada é obtida a partir de uma corrente de refugo de uma instalação para a fabricação de polímero em emulsão.

Em ainda outra forma de realização da invenção, a redução de teor de umidade da mistura compreende isolar o teor de sólidos da mistura.

Em ainda outra forma de realização da invenção, a pulverização por cisalhamento no estado sólido compreende moagem com recipiente ou moagem a disco.

Em ainda outra forma de realização da invenção, a dispersão de polímero aquosa coagulada compreende (co)polímeros tendo unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais com funcionalidade selecionada dentre funcionalidade carboxiácido, funcionalidade ácido fosforoso, funcionalidade hidroxila, funcionalidade amina, funcionalidade acetoacetóxi, funcionalidade silila, funcionalidade epóxi, funcionalidade ciano, funcionalidade isocianato, e combinações das mesmas. de produzir materiais termoplásticos a partir de borracha termocurada reciclada e polímero termoplástico que compreende a co-moagem de uma pasta fluida aquosa de um látex coagulado compreendendo um polímero termoplástico e uma borracha reticulada termocurada sob condições ambientes, de modo que o produto pode ser facilmente isolado e processado em artigos utilizáveis.

O método da invenção é particularmente apropriado no processamento de polímeros acrílicos e farelos de borracha de pneus como os polímeros termocurados e termoplásticos, respectivamente, e podem produzir materiais compósitos utilizáveis compreendendo >10%, e até 95% de borracha termocurada. O método de moagem a úmido tem um custo baixo, é eficiente, e com ambos, uma capacidade de dissipação de calor melhor e pequena obstrução do equipamento. O método compreende um tratamento de

coagulação do polímero de látex ou antes ou depois da mistura com as partículas de borrachas termocuradas. A coagulação das partículas de polímero de látex produz partículas de polímeros com um tamanho de partícula médio na faixa de cerca de 1 micron a cerca de 1.000 microns, que está na faixa de tamanho geral das partículas de borracha de partida, e permite a mistura íntima dos componentes e interação química e/ou mecânica entre eles.

Verificou-se métodos para usar polímeros de látex em conjunção com GTR ou borracha reticulada sob condições de moagem no estado sólido. Porque as partículas de látex são muito menores do que as do tipo GTR grosseiro (aproximadamente três ordens de magnitude diferentes: 150 nm vs. 150 microns) as pastas fluidas preparadas através da dispersão de GTR com látices convencionais tendem a separar em fase, com as respectivas partículas inalteradas. Além disso, os presentes inventores descobriram que técnicas de moagem no estado sólido podem ser apropriadas na moagem a úmido de pastas fluidas. O método com pasta fluida da presente invenção provê uma mistura uniforme do farelo de borracha de pneu e do polímero acrílico que pode ser rapidamente introduzida no moinho e facilita o isolamento da mistura do produto de polímero de látex com borracha reticulada ou GTR, mesmo através de métodos convencionais tais como, centrifugação e filtração os quais geralmente não trabalham com látices comerciais porque eles são geralmente estáveis coloidalmente.

Os métodos da presente invenção permitem a produção de materiais compósitos fabricados completamente, ou parcialmente, a partir de produtos de refugo ou materiais reciclados. Por exemplo, a borracha termocurada pode ser borracha de pneu moído (GTR) derivado do refugo de pneus de veículos a motor, e o polímero termoplástico pode ser derivado de (co)polímeros de látex obtidos a partir de uma corrente de refugo, tal como, a partir de uma instalação para fabricação de polímero em emulsão.

Como usado aqui, o termo “borracha de pneu moída” (GTR) se refere a um material de borracha produzido na forma finamente moído, tal como farelo de borracha, com o propósito de re-utilização. Este material é predominantemente compreendido de borracha reticulada e termocurada a partir de refugo de pneus, mas pode incluir outros refugos de borracha a partir de outras fontes. GTR é fornecida comercialmente em várias faixas de tamanho de partícula, com as classes mais amplas de GTR sendo referidas geralmente como “borracha moída” (farelo de borracha com um tamanho de partícula de peneira de 1520 microns, isto é, 10 mesh, ou menor), e “borracha grossa” (compreendendo partículas de ¼ de polegada (0,635 cm) e maior, e com um tamanho máximo de tamanho de partícula de peneira de 13.000 mesh (uma polegada e meia (3,81 cm)) na dimensão maior).

Como usado aqui, o termo “dispersão de polímero aquosa” significa uma dispersão de partículas poliméricas em água, partículas as quais excluem as partículas de borracha reticulada.

Como usado aqui, o termo “polímero de látex” se refere a uma dispersão estável de micropartículas poliméricas (tamanho de partícula < 1 micron) em água.

Como usado aqui, o termo “polímero em emulsão” significa um polímero fabricado em água ou uma solução substancialmente aquosa através de um processo de polimerização em emulsão.

Como usado aqui, o termo “pulverização” se refere a qualquer processo que resulte em uma redução no tamanho da partícula do material particulado sólido, realizado através de rasgamento, cisalhamento, abrasão, ou atrito.

Como usado aqui, o termo “pulverização por cisalhamento no estado sólido” ou “S³P” se refere a uma pulverização sem fusão de um material no estado sólido para conferir uma tensão ao cisalhamento intenso para as partículas sólidas, e que pode ser realizado com o material em

temperaturas ambientes ou com resfriamento.

Como usado aqui, o termo “formando” se refere a uma operação que manipula um material termoplástico para apresentar um artigo modelado.

5 A menos que de outra forma indicado, qualquer termo contido em parênteses se refere, alternativamente, ao termo no todo como se nenhum parêntese estivesse presente e o termo sem eles (isto é, excluindo o conteúdo do parêntese), e combinações de cada alternativa. Desse modo, o termo (co)polímero se refere a um homopolímero ou copolímero. Além disso,
10 (meta)acrílico se refere a qualquer de acrílico, metacrílico, e misturas dos mesmos.

 Como usado aqui, a menos que de outra forma indicado, a palavra “copolímero” inclui, independentemente, copolímeros, terpolímeros, copolímeros em bloco, copolímeros segmentados, copolímeros de enxerto, e
15 qualquer mistura ou combinações dos mesmos.

 Como usado aqui, o termo “alquila” significa qualquer grupo alquila alifático tendo um ou mais átomos de carbono, o grupo alquila incluindo, grupos n-alquila, s-alquila, i-alquila, t-alquila ou alifáticos cíclicos contendo estruturas de anel com um ou mais que 5, 6 ou sete membros.

20 Como usado aqui, a expressão “(C₃- C₁₂)-” ou “(C₃- C₆)-” e similares se refere a compostos contendo de 3 a 12 átomos de carbono e de 3 a 6 átomos de carbono, respectivamente.

 O termo “monômeros de ácidos carboxílicos insaturados” ou “monômeros de carboxiácido” inclui, por exemplo, ácido (meta)acrílico,
25 ácido crotônico, ácido itacônico, ácido 2-metil itacônico, ácido α,β -metileno glutárico, fumaratos de monoalquila, monômeros maleicos; anidridos dos mesmos e misturas dos mesmos. Monômeros maleicos incluem, por exemplo, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, maleatos de monoalquila, e anidrido maleico, e versões substituídas dos mesmos.

O termo “monômeros de ácido sulfônico insaturados” inclui, por exemplo, ácido 2-(meta)acrilamido-2-metilpropanosulfônico e ácido para-estireno sulfônico.

5 Como usado aqui, a expressão “aquosa” ou “solução aquosa” inclui água e misturas compostas substancialmente de água e solventes miscíveis em água.

Como usado aqui, “%p”, “% em peso” ou “percentagem p.” significa percentagem em peso. Como usado aqui, a expressão “com base no peso total de sólidos no compósito de polímero” se refere a quantidades em
10 peso de qualquer dado ingrediente em comparação com a quantidade de peso total de todos os ingredientes sem água no compósito de polímero (por exemplo, copolímeros de látex e borracha de pneu moída).

Como usado aqui, a menos que outra forma indicado, o termo “tamanho de partícula de peneira” se refere ao tamanho da partícula de um
15 material que resulta de uma amostra que passa através de uma peneira do dado tamanho de partícula. Por exemplo, borracha de pneu moída, moída de modo que ela passa através de uma peneira de tamanho de 203 microns (60 mesh) é referida como tendo um tamanho de partícula de peneira do tamanho de 203 microns. Para um dado material, um tamanho de partícula de peneira
20 de malha será maior do que o tamanho de partícula médio ponderal.

O tamanho de partícula e distribuição do tamanho de partícula das dispersões de polímero aquosas coagulado descritos aqui foram medidos usando um Analisador de Tamanho de Partícula Malvern Mastersizer 2000TM (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK). Este instrumento
25 usa uma técnica de dispersão de luz e o tamanho de partícula obtido é um tamanho de partícula médio ponderal.

A borracha reticulada pode ser qualquer borracha que tenha sido reticulada e não está restrita a borracha obtida através da moagem de refugo de pneus. Por exemplo, a borracha reticulada pode ter sido derivada de

um ou mais tipos de borrachas selecionadas dentre borracha natural, borracha sintética, e derivados das mesmas. Exemplos de borrachas sintéticas incluem polímeros com base em dieno tais como isopreno, cis-1,4-poliisopreno, estireno-butadieno, estireno-acrilonitrila-butadieno, acrilonitrila-butadieno, cis-1,4-polibutadieno, borracha de monômero-etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha de cloropreno, borracha de butila halogenada, e similares.

Preferivelmente, a borracha reticulada do material de compósito é uma borracha reciclada, e mais preferivelmente ela é obtida, pelo menos em parte a partir de borracha reciclada de polímero moído de pneu de veículo a motor. Por esse motivo, a borracha pode ser vulcanizada (reticulada) ou borracha hiperoxidada e pode conter uma ou mais espécies tais como, agente de reticulação, enxofre, acelerador de vulcanização, antioxidante, inibidor de degradação de ozônio, preservativo, óleo do processo, óxido de zinco (ZnO), negro de fumo, cera, ácido esteárico, e similares, a medida que estão frequentemente presentes em refugos de produtos de borracha. Preferivelmente, a borracha de entrada foi pré-extraída de qualquer conteúdo não borracha, tais como, por exemplo, cinta ou lona de aço, à medida que estão presentes em refugo de pneus de veículos a motor. Fontes comerciais de GTR são geralmente providas desta maneira.

A presente invenção não está limitada pelo modelo de partículas de borracha reticuladas de partida. A borracha para uso no processo S³P pode ser, por exemplo, em forma de tiras, grânulos de borracha, fios de borracha, ou partículas tais como, farelo de borracha, ou um pó de borracha, os quais as formas particuladas estão comercialmente disponíveis e são produzidas por métodos conhecidos pelos versados na arte. Os tamanhos de partículas de borracha como introduzidos no processo S³P, embora utilizáveis, são menos práticos acima de um tamanho de partícula de peneira de 11.100 (2 mesh). Geralmente, o tamanho da partícula de borracha está na faixa de tamanho de partícula de peneira de 7.000 microns (3 mesh) ou menos. Os

tamanhos de partículas maiores podem exigir repetições adicionais de moagem a úmido. Adicionalmente, a velocidade de rotação e o projeto das superfícies de contato podem impactar também a efetividade da moagem a úmido. Preferivelmente, a borracha reticulada tem um tamanho de partícula de tamanho de partícula de peneira de 3.350 microns (6 mesh) ou menos, ou um tamanho de partícula de peneira de 150 microns (80 mesh) ou mais, ou, mais preferivelmente, um tamanho de partícula de peneira de 203 microns (60 mesh) ou mais. O tamanho de partícula resultante da borracha S³P moída é geralmente o mesmo tamanho do látex coagulado e, tamanhos de artigos de borracha de partida maiores, podem estar na faixa de tamanho de partícula de peneira de 2000 microns ou menos. Preferivelmente, o tamanho de partícula resultante da borracha S³P moída é um tamanho de partícula de peneira de 100 microns ou menos, ou um tamanho de partícula de peneira de 46 microns (300 mesh) ou mais, ou um tamanho de partícula de peneira de 35 microns (400 mesh) ou mais.

O (co)polímero de látex usado no material compósito pode compreender, como unidades copolimerizadas, monômeros etilenicamente insaturados incluindo, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados α,β - (por exemplo, alcenos primários); compostos vinil aromáticos, tais como, estireno ou estireno substituído (por exemplo, α -metil estireno); etilvinilbenzeno, vinilnaftaleno, vinilxilenos, viniltoluenos, e similares; butadieno; acetato de vinila, butirato de vinila e outros ésteres vinílicos; monômeros de vinila tais como álcool vinílico, éteres vinílicos, cloreto de vinila, vinil benzofenona, cloreto de vinilideno, e similares; éteres de alila; N-vinil pirrolidona; olefinas; éteres vinil alquílicos com grupos C₃ - C₃₀ alquila (por exemplo, éter estearil vinílico) éteres de arila com grupos C₃ - C₃₀ alquila; ésteres C₁ - C₃₀ alquila de ácido (meta)acrílico (por exemplo, acrilato de metila, metacrilato de metila, (meta)acrilato de etila, (meta)acrilato de butila, (meta)acrilato de 2-etilhexila, (meta)acrilato de benzila, (meta)acrilato

de laurila, (meta)acrilato de oleíla, (meta)acrilato de palmitila, (meta)acrilato de estearila; monômeros de (meta)acrilato de hidróxialquila tais como, acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidróxietila, (meta)acrilato de 2-hidróxipropila, e (meta)acrilato de 1-metil-2-hidróxietila; assim como as

5 amidas e nitrilos relatados, tais como, (meta)acrilamida, (meta)acrilamidas substituídas (por exemplo, diacetona acrilamida), ou (meta)acrilamidas substituídas por N-alquila (por exemplo, octil acrilamida e amida de ácido maleico); e acrilonitrila ou metacrilonitrila; ésteres vinílicos insaturados de ácido (met)acrílico; monômeros multifuncionais (por exemplo, triacrilato de

10 pentaeritritol); monômeros derivados de colesterol; etileno; monômeros tensoativos (por exemplo, metacrilato de $C_{18}H_{27}$ -(óxido de etileno)₂₀ e metacrilato de $C_{12}H_{25}$ -(óxido de etileno)₂₃; monômeros monoetilenicamente insaturados α,β - contendo funcionalidade ácido (por exemplo, ácido acrílico e ácido metacrílico, ácido acrilóxiopropiônico, ácido (meta)acrilóxiopropiônico,

15 ácido itacônico, ácido maleico ou anidrido, ácido fumárico, ácido crotônico, maleatos de monoalquila, fumaratos de monoalquila, itaconatos de monoalquila); (meta)acrilatos substituídos por ácido; metacrilato de sulfoetila e monômeros de ácido sulfônico insaturados; (meta)acrilamidas substituídas por ácido (por exemplo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropilsulfônico);

20 (meta)acrilatos básicos substituídos (por exemplo, metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de butilaminoetila terciária); e (meta)acroleína.

O (co)polímero de látex do material compósito pode compreender ainda monômeros funcionais copolimerizados, ou monômeros subsequentemente polimerizados, a fim de conferir as propriedades preferidas

25 de acordo com o uso final desejado do material compósito. Tais monômeros podem incluir monômeros com funcionalidade carboxiácido (por exemplo, monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados), ou funcionalidade ácido fosforoso (monômeros de ácido fosforoso), ou monômeros com funcionalidade hidroxila, ou funcionalidade amina, ou

funcionalidade acetoacetóxi, ou funcionalidade silila, ou funcionalidade epóxi, ou funcionalidade ciano, ou funcionalidade isocianato. Exemplos de monômeros funcionais incluem ácido (meta)acrílico, (meta)acrilato de glicidila, (meta)acrilato de fosfoetila, (meta)acrilato de hidróxietila, 5 (meta)acrilato de acetoacetóxi, e similares. Polímeros de látex acrílico são especialmente bem apropriados para a invenção devido à variedade de grupos funcionais que podem ser prontamente incorporados na estrutura dorsal do polímero.

Em uma forma de realização, o (co)polímero de látex desta 10 invenção compreende um ou mais monômeros multietilenicamente insaturados copolimerizados tais como, por exemplo, metacrilato de alila (ALMA), acrilato de alila, ftalato de dialila, dimetacrilato de 1,4-butileno glicol, dimetacrilato de 1,2-etileno glicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, butadieno, triacrilato de trimetilpropano (TMPTA) e divinil benzeno. O 15 monômero multietilenicamente insaturado pode ser empregado efetivamente em níveis tão baixos quanto 0,1% em peso com base no peso do copolímero, preferivelmente de 0,1 a 10%, ou de 0,1 a 5% em peso com base no peso do copolímero.

(co)polímeros de látices que são apropriados para uso na 20 presente invenção incluem, mas não estão limitados a, látices de acrílico, látices de estireno- acrílico, látex de borracha natural e derivados de látex de borracha natural, tais como látex de borracha natural epoxidada; látex de borracha sintética, tais como isoprenos, butadienos tais como látex de estireno-butadieno ou látex de estireno-acrilonitrila-butadieno; e combinações 25 dos mesmos. O (co)polímero de látex pode ser fabricado através de qualquer método de polimerização, incluindo, por exemplo, polimerização em solução, polimerização em bruto, polimerização da fase heterogênea (incluindo, por exemplo, polimerização em emulsão, polimerização em mini-emulsão, polimerização em micro-emulsão, polimerização em suspensão,

polimerização em dispersão, e polimerização em emulsão reversa), e combinações das mesmas, como é conhecido na arte. O peso molecular de tais espécies de polímero de látex pode ser controlado através do uso de um regulador de cadeia, por exemplo, compostos de enxofre, tais como, mercaptoetanol e dodecil mercaptano. A quantidade de regulador de cadeia, com base no peso total de todos os monômeros usados para fabricar o (co)polímero, pode estar na faixa de 20% ou menos, mais comumente 7% ou menos. O peso molecular do (co)polímero de látex é preferivelmente de cerca de 5.000 a 2.000.000, ou, mais preferivelmente, de 20.000 e 1.000.000.

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros é medida através de calorimetria de varredura diferencial (DSC). “ T_g ” é a temperatura em ou acima da qual um polímero vítreo irá se submeter a um movimento segmentar da cadeia de polímero. Para medir a temperatura de transição vítrea de um polímero através de DSC, a amostra de polímero é seca, pré-aquecida a 120° C, rapidamente resfriada para -100° C, e depois aquecida a 150° C, com uma taxa de 20° C/minuto enquanto os dados de DSC são coletados. A temperatura de transição vítrea para a amostra é medida no ponto do meio da inflexão usando o método de meia-altura; calibração da célula usando uma referência índio para temperatura e entalpia, como é conhecido na arte. Preferivelmente o (co)polímero em emulsão usado nesta invenção tem uma T_g de -10 a 35° C, embora a T_g do copolímero usado nesta invenção não seja particularmente limitada.

Em uma forma de realização, o (co)polímero de látex é obtido a partir de uma corrente de refugo de uma instalação para a fabricação de polímero em emulsão. Vantajosamente, isto permite a produção de materiais compósitos fabricados completamente, ou parcialmente, a partir de produtos de refugo ou materiais reciclados.

O (co)polímero de látex usado no material compósito preferivelmente compreende 5% em peso ou mais, ou 95% em peso ou

menos, ou 10% em peso ou mais, ou 90% em peso ou menos, do total de sólidos do compósito, preferivelmente 10% em peso ou mais, ou 75% em peso ou menos, ou de 25 - 65%, mais preferivelmente de 35 - 65%, ou até 50% em peso.

5 O (co)polímero de látex usado no material compósito é coagulado, ou floculado, para produzir uma dispersão de polímero aquosa coagulada em que as partículas estão na faixa de tamanho geral das partículas de borracha de partida, preferivelmente dentro de uma ordem de magnitude de tamanho de partícula das partículas de borracha. Além de prover uma
10 mistura melhor do polímero de látex com as partículas de borracha, a coagulação do polímero de látex ajuda também a evitar a obstrução das placas durante a pulverização por cisalhamento no estado sólido. O (co)polímero de látex pode ser coagulado antes ou depois da mistura com as partículas de borracha. Métodos de coagular uma dispersão de polímero aquosa são
15 conhecidos na arte, e não são limitados aqui. Métodos apropriados de coagulação podem incluir a adição de um ácido, tais como, ácido fórmico ou ácido sulfúrico, ou um sal, tais como, cloreto de sódio ou cloreto de ferro (férico). Outros coagulantes químicos podem incluir alume, alumínio, cloridrato de alumínio, sulfato de alumínio, óxido de cálcio, sulfato de ferro
20 (ferroso), sulfato de magnésio, poliacrilamida, aluminato de sódio, e silicato de sódio, e similares; e coagulantes de produtos naturais podem incluir quitosano, sementes de moringa oleífera, papaína, sementes de strychnos, e gelatina de peixe, dentre outros. Preferivelmente a dispersão de polímero aquosa coagulada tem um tamanho de partícula médio na faixa de 1 micron a
25 5.000 microns, e mais preferivelmente, de 5 microns a 200 microns, e ainda mais preferivelmente, de 10 microns a 100 microns. Preferivelmente a dispersão de (co)polímero aquoso coagulado é bombável.

A dispersão aquosa coagulada é combinada com partículas de borracha reticulada para formar uma mistura em dispersão aquosa, e a mistura

é submetida ao S³P. Técnicas apropriadas incluem aquelas que podem ser usadas para pulverizar a mistura como uma pasta fluida contendo material particulado sólido, e desse modo reduzir o tamanho da partícula das partículas de borracha enquanto elas estão em contato íntimo com o polímero coagulado. Por exemplo, técnicas tal como extrusão por cisalhamento no estado sólido, SSSE, que foram projetadas com unidades de aquecimento e, em uso normal, são usadas para processar materiais de entrada no estado fundido, podem ser usadas com misturas de pastas fluidas aquosas sob condições ambientes. Desse modo, diversas técnicas podem ser usadas, ou adaptadas para serem usadas, para praticar o método desta invenção, incluindo, mas não limitadas a, várias técnicas de moagem, tais como, moinho de moagem rotatório, moagem no estado sólido com cisalhamento elevado, moagem a disco, moagem em recipiente, moagem de pedra, moagem de plástico; assim como outras técnicas de pulverização, tais como a com pulverizador Berstorff, pulverização em extrusão, extrusão por cisalhamento no estado sólido, e extrusor Brubender; e técnicas similares.

O método da presente invenção inclui ainda a redução do teor de umidade da pasta fluida pulverizada. Isto pode compreender ambos, a retirada de água da pasta fluida e a secagem do material compósito sólido restante. A retirada da água da pasta fluida, por sua vez, pode incluir processos como, por exemplo, filtração de sólidos para remover o excesso de água, ou centrifugação, assim como, redução adicional do teor de umidade da amostra através de espremedura, ou pressão, ou secagem por congelamento. Métodos convencionais de secagem podem também ser empregados incluindo, por exemplo, o uso de fornos ou secadores tais como, secadores a vácuo, secadores a ar, secadores com tambor, ou secadores de mão. Preferivelmente, o método compreende adicionalmente o processamento termoplástico da dispersão aquosa pulverizada coagulada, e além disso, a redução do teor de água pode ocorrer durante tal processamento, por exemplo,

através da compressão da amostra em temperaturas acima da temperatura ambiente. O processamento do material termoplástico, que pode ser realizado em temperatura elevada, pode incluir as etapas de amassar ou formar o material compósito. O amassamento pode ser realizado usando um moinho com dois rolos, ou através da extrusão do material, ou, em alguns casos, ser distribuído para um modelador por injeção. O processo de formação pode incluir técnicas tais como calandragem, moldagem por compressão, ou moldagem por injeção. A moagem com dois rolos é uma operação de processamento de polímero padrão frequentemente usada em conjunção com moldagem por compressão para transformar o material em um artigo moldado. Alternativamente, extrusão ou um procedimento de processamento em fusão similar pode ser usado.

A mistura de pasta fluida pode compreender adicionalmente vários aditivos como desejado ou exigido de acordo com o uso final do material compósito, tais como, por exemplo, um ou mais agentes de vulcanização, antioxidantes, estabilizadores-UV, retardantes de chamas, colorantes, cargas, pigmentos, e auxiliares do processamento.

Em uma forma de realização preferida, a borracha de pneu moída de tamanho de partícula de peneira de 203 microns (60 mesh) é adicionada, em uma base de sólidos igual, para uma dispersão aquosa com 10% de sólidos de um copolímero de látex acrílico, tal como, Rhoplex AC261 (disponível na Rohm and Haas Company, Filadélfia, PA), e o látex é coagulado in situ através da adição de uma solução com 40% de cloreto férrico como descrito abaixo no Exemplo 1(a). A pasta fluida é submetida à pulverização por cisalhamento no estado sólido como descrito no Exemplo 2, depois é filtrada e seca antes de ser processada em um moinho com dois rolos e ser moldada por compressão, como descrito no Exemplo 3(a) abaixo, para produzir um compósito de borracha acrílico.

O material compósito produzido através do processo da

presente invenção é um material termoplástico que pode ser, opcionalmente, ainda formulado e moldado por compressão para prover o produto final desejado, que não está limitado a qualquer meio em particular para o versado na arte. Em algumas aplicações o material compósito pode compreender

5 adicionalmente cargas na forma de, pós, fibras, lascas ou aparas; ou materiais de reforço, tais como não tecidos, ou tecidos leves, e similares, como conhecido nas artes respectivas. Negro de fumo é um exemplo de uma carga que é usada em muitos dos produtos finais imaginados. Produtos finais utilizáveis incluem, mas não estão limitados a, partes automotivas, tais como,

10 pneus, pára-choques, juntas de vedação, ventoinhas, limpadores de pára-brisa, forros, encaixes para amortecer a vibração, material isolante e remates; produtos para construção tais como, membranas para cobertura de telhados, telhas finas para o teto ou feltros para teto; modificadores de membranas para cobertura de telhados EPDM; revestimentos; modificadores para revestimento

15 de neoprene; telhas ou forro para telhas; forros de carpete; seladores de asfalto, reforço de asfalto e material de superfície para estradas de concreto asfáltico; cargas rachadas para asfalto e cimento; modificação de concreto; materiais a prova de som; forração acústica; forração para o chão e material para carpetes; produtos industriais tais como, forros para aterros; adesivos de

20 fusão a quente; utilitários para a prática de esportes como pistas e esteiras artificiais; superfícies para pátios; esteiras e enchimentos; núcleos esféricos; e produtos para o consumidor tais como, ladrilhos para o chão; solas de sapato; forros; coberturas; produtos moldados; e similares.

EXEMPLOS

25 Exemplo 1: Preparação da Mistura de Pasta Fluida de Borracha/Polímero; 1(a) Coagulação in situ

Um polímero de látex acrílico comercial, látex RhoplexTM AC261 (copolímero em emulsão com 50% de sólidos de acrilato de butila e metacrilato de metila; Rohm and Haas Company, Filadélfia, PA), e Borracha

de Pneu Moída (tamanho de partícula de peneira de 203 microns; isto é, 60 mesh; da Lv Huan Rubber Powder Limited Company, Zhejiang, China), foram usados na mistura de pasta fluida como se segue: 1000 g de látex Rhoplex™ AC261 foram diluídos com 3500 g de água em um recipiente de 7,57 litros. 500 g de Borracha de Pneu Moída foram adicionados gradualmente ao látex diluído, enquanto se agitava, durante um período de 10 minutos. Depois que o farelo de borracha de pneu é disperso na dispersão de látex, 37,6 g de uma solução com 40% de cloreto de ferro(III), FeCl_3 , foram adicionados a dispersão para iniciar a coagulação do látex. A agitação foi continuada por 15 minutos e a mistura de pasta fluida foi deixada equilibrar durante a noite. A mistura coagulada se assentou em um bolo sólido mas pode ser re-dispersa prontamente em uma pasta fluida escoável com agitação. O tamanho da partícula dos sólidos de polímero coagulado foi estimado através de um microscópio óptico como sendo em torno de 10 - 200 microns. Adicionalmente, o tamanho da partícula e distribuição de tamanho da partícula da mistura coagulada foi medido usando um Analisador de Tamanho de Partícula Malvern Mastersizer 2000™ (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK). O resultado mostrou uma sobreposição na distribuição bimodal com a distribuição de tamanho de partícula menor mostrando uma distribuição ampla de partículas de 1 micron a 1.000 microns com >80% entre 2 - 2000 microns e com um pico a ~25 microns. A última distribuição foi determinada como sendo a do polímero de látex coagulado (ver abaixo, 1(b)).

Preparação da Mistura de Pasta Fluida de Borracha/Polímero; 1(b) Pré-Coagulação do Látex

Em um procedimento alternativo, a pasta fluida como descrita no Exemplo 1(a) foi preparada também através da coagulação do látex seguido pela adição de borracha de Pneu Moído, como se segue: 1000 g de látex Rhoplex™ AC261 (50% de sólidos) foram diluídos com 3500 g de água em um recipiente de 7,57 litros. 37,6 g de uma solução com 40% de FeCl_3 ,

foram adicionados à dispersão para iniciar a coagulação do látex. A agitação foi continuada por 15 minutos e a dispersão de polímero coagulado foi deixada equilibrar durante a noite. 500 g de Borracha de Pneu Moída (tamanho de partícula de peneira de 203 microns; isto é, 60 mesh) foram adicionados gradualmente a dispersão de polímero coagulado com agitação durante um período de 10 minutos. O tamanho da partícula dos sólidos do polímero coagulado foi estimado através de um microscópio óptico como sendo em torno de 10 - 200 microns. Adicionalmente, o tamanho da partícula e distribuição de tamanho da partícula da dispersão coagulada foi medido usando um Analisador de Tamanho de Partícula Malvern Mastersizer 2000™ (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK). O resultado mostrou uma distribuição ampla de partículas de 1 micron a 1.000 microns com >80% entre 2 - 2000 microns e com um pico a ~25 microns.

Exemplo 2: Pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido (S³P) da Mistura da Pasta Fluida de Borracha/Polímero

A pasta fluida do Exemplo 1(a) e, separadamente, Exemplo 1(b), foi submetida à pulverização por cisalhamento no estado sólido sob condições úmidas usando um Método de Moagem em Recipiente como descrito em *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1996, Vol. 25, Nº. 3, 152 - 158; *Polymer Engineering and Science*, 1997, Vol. 37, Nº. 6, 1091 - 1101. Em cada caso, a pasta fluida de borracha/polímero foi diluída para 10% do total de sólidos e alimentada em uma entrada do Moinho com Recipiente. A moagem foi realizada sob condições ambientes com o recipiente em movimento girando a 60 rpm. O espaço entre os recipientes foi controlado por um dispositivo de direção de fluido para alcançar uma pulverização eficiente da mistura de borracha/polímero. A pasta fluida foi moída 5 vezes através da re-introdução da descarga da pasta fluida moída no moinho.

Exemplo 3: Preparação de Artigos Compósitos de Borracha/Polímero: 3 (a)

Moagem com 2 Rolos e Moldagem por Compressão

A mistura da pasta fluida de borracha/polímero foi filtrada usando um saco de filtro de 10 microns e a mistura sólida foi ainda espremida para reduzir a água. O sólido úmido resultante (~50 - 60% de teor de umidade) foi seco em um forno a vácuo a 70° C por 2 dias. O sólido da mistura seca (<5% de teor de umidade) foi processado em um moinho de 2 rolos a 190° C por 5 minutos e moldado por compressão entre placas de aço equipadas com uma estrutura de 0,102, 0,127, ou 0,203-cm de espessura (40, 50 ou 80-mil de espessura), 25,4 cm por 25,4 cm (10 polegadas por 10 polegadas) a 190° C por um total de 5 minutos: 3 minutos em pressão baixa (10 - 15 toneladas) e 2 minutos em pressão alta (75 toneladas). O resfriamento adicional foi realizado também sob pressão (75 toneladas) em temperatura ambiente por 5 minutos em uma prensa fria equipada com circulação de água.

3(b): Preparação da Extrusão dos Artigos Compósitos de Borracha/Polímero

Em um procedimento alternativo para preparar os artigos compósitos de borracha/polímero, o sólido da mistura seca foi processado também diretamente através de extrusão, sem passar pela etapa de moagem em 2 rolos. O compósito de borracha/polímero seco foi extrusado usando um parafuso duplo cônico de contra-rotação Haake, com dois parafusos de 1,9 cm (3/4 de polegada) de diâmetro afilados girando a 40 rpm. A unidade principal continha três zonas de aquecimento (185 - 190 - 195° C) e vários termopares e mangueiras de resfriamento para controle da temperatura. O material foi extrusado através de uma matriz de ressalto de 5 cm de largura com um tamanho de espaço de 0,102 cm (40 mil).

Exemplo 4: Propriedades do Artigo Compósito de Borracha/Polímero: 4 (a) Propriedades Mecânicas

Amostras de compósito do Exemplo 3(a) (exceto a amostra 6, abaixo que foi preparada através do processo do Exemplo 3 (b)) foram cortadas em um modelo de cachorro a partir de plaquetas moldadas, de modo

que uma largura de cerca de 0,35 cm (0,14 polegadas) foi obtida, e uma espessura de 0,102 cm (40 mil). O teste mecânico foi realizado seguindo o protocolo ASTM-628 em um aparelho de teste de tração Tinius Olsen H50KS (Tinius Olsen Inc., Horsham, PA), usando o tipo 5 ajustado para borrachas.

- 5 A taxa do cabeçote cruzado foi 0,76 cm/minuto (0,3 polegadas/minuto), e um comprimento de calibre de 0,76 cm (0,3 polegadas) foi usado. O teste foi realizado sob uma temperatura controlada de 23° C e umidade relativa controlada de 50%. A partir deste teste, o alongamento em ruptura, tensão máxima (resistência à tração), módulo de elasticidade (módulo tangente), e
- 10 energia de ruptura para as amostras foram determinados.

Tabela 1: Propriedades Mecânicas dos Materiais Compósitos AC-261 e GTR

Amostra	Polímero/ Borracha (% em peso)	Resistência à Tração Max (psi)	Alongamento em Ruptura (%)	Módulo (psi)
1	0/10	340	175	740
2	25/75	684	182	5124
3	50/50	1305	252	7272
4	75/25	1549	243	9910
5	100/0	1809	352	15794
6	50/50*	1368	242	12748

* Preparado através de Extrusão (Ex. 3(b)). Todas as outras amostras preparadas através de modelagem por compressão (Ex. 3(a)).

15 Propriedades do Artigo Compósito Borracha/Polímero: 4(b) Efeito da Coagulação do Polímero de Látex

As misturas de pasta fluida polímero/borracha, com e sem a etapa de coagulação descrita no Exemplo 1(b), foram filtradas para retirada de água com um saco de filtração de 10 microns.

- 20 As pastas fluidas consistiam de 10% em peso de sólidos de polímero e 10% em peso de borracha de pneu moído. Os sólidos na pasta fluida se sedimentaram enquanto eram deixados descansar, com a camada de

topo levemente turbida. A pasta fluida sem coagulação mostrou sedimentação da borracha de pneu moído sem uma camada de água branca. Depois da filtração, o teor de sólidos do filtrado das duas pastas fluidas foram determinados gravimetricamente. (Tabela 2).

5 Tabela 2: Efeito da Coagulação do Polímero de Látex nos Sólidos Filtrados

Depois da Filtração

		Sólidos no Filtrado Depois da Filtração
Processo da Invenção	Com Coagulação	0,5%
Processo Comparativo	Sem Coagulação	-8%

Sem coagulação, os sólidos do polímero de látex essencialmente passaram através do filtro e os sólidos filtrados estão quase inalterados com relação ao polímero de látex.

10 A habilidade para isolar os sólidos na pasta fluida permite que a mistura compósito seja lavada. Os componentes hidrofílicos residuais na pasta fluida, tais como, os coagulantes e tensoativos, podem afetar o produto final negativamente. A mistura compósito coagulada foi filtrada através de um saco de filtração de 10 microns e os sólidos foram depois re-dispersos em

15 água e re-filtrados duas vezes, efetivamente lavando a amostra para remover hidrofílicos residuais. A mistura compósito foi processada como descrito no Exemplo 3(a). A sensibilidade da água dos materiais compósitos sólidos finais, depois da moldagem por compressão, foi determinada deixando de molho um pedaço de compósito moldado em água e então, depois de secar a

20 água da superfície, a absorção de água foi medida durante um tempo. A absorção de água foi calculada como a % em peso de água absorvida com relação ao peso do compósito.

Tabela 3: Efeito da Lavagem dos Componentes da Pasta Fluida na Absorção de Água dos Compósitos de Polímero

	Absorção de Água (% em peso)	
	10 dias de molho	20 dias de molho
Compósito sem nenhuma lavagem	3,9	5,5
Compósito lavado duas vezes	2,0	2,3

O material compósito preparado a partir dos sólidos que foram filtrados e re-dispersos em água (e por esse motivo lavados) mostraram uma absorção de água muito menor quando do molho prolongado. Muitas aplicações industriais de materiais poliméricos ou compósitos, tais como, aplicações para telhados, exigem uma absorção de água mínima, por exemplo, menos do que 5% de absorção de água quando do molho em água durante um período de 7 dias, ou durante um período de 20 dias, ou mais longo, a medida da necessidade da aplicação.

Propriedades do Artigo Compósito de Polímero/Borracha: 4(c) Efeito da pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido (S³P)

Amostras da mistura de pasta fluida polímero/borracha (do Exemplo 1(a)) foram usadas para fabricar compósitos de polímero através de quatro métodos diferentes. Dois métodos incluíam a técnica S³P, e os dois outros métodos não; e para este cenário, uma amostra foi submetida ao tratamento de moagem com 2 rolos e moldagem por compressão, e a outra amostra foi simplesmente moldada por compressão (sem a moagem com dois rolos), ver Tabela 4 abaixo. Os compósitos de polímero foram de outra maneira preparados identicamente. As propriedades mecânicas foram testadas para os compósitos de polímero formados através dos quatro métodos diferentes.

Tabela 4: Propriedades Mecânicas dos Compósitos de Polímero

S ³ P	Moagem com dois rolos	Resistência à tração	Alongamento (%)
Sim	Sim	1203	334
Sim	Não	873	169,7
Não	Sim	928	167
Não	Não	632	135,9

O método empregando ambos, S³P e moagem com dois rolos produz compósitos com resistência a tensão e alongamento superior. O uso de só uma das duas técnicas resulta em compósitos de polímero com propriedades mecânicas intermediárias. Por outro lado, se o material é prensado sem S³P ou moagem com dois rolos, as propriedades mecânicas são comparativamente deficientes. Os dados mostram que a técnica S³P produz uma diferença chave nas propriedades finais do material.

Exemplo 5: Materiais Compósitos Preparados a partir de Látices de Composições de Polímeros Variadas

Os materiais compósitos podem ser preparados com uma faixa de outros polímeros de látex incluindo Rovace[™] 661 (acetato de vinila/acrilato de butila, 55% de sólidos; Rohm and Haas Company, Filadélfia, PA); Airflex[™] 500 (etileno/acetato de vinila, 55% de sólidos; Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA); UCAR[™] DM171 (borracha estireno/butadieno, 50% de sólidos; Dow Chemical Company, Midland, MI) e Rhoplex[™] 2200 (estireno/acrílico, 50% de sólidos; Rohm and Haas Company). As misturas de pasta fluida de polímero/borracha são preparadas para cada polímero de látex de acordo com as quantidades indicadas na Tabela 5 e através do método como descrito no Exemplo 1(a).

Tabela 5: Composições de Pasta Fluida para Vários Látices de Polímero (quantidades em gramas)

	Água	Látex	GTR	Soln. FeCl ₃
Rovace™ 661	3591	909	500	37,5
Airflex™ 500	3591	909	500	37,5
UCAR™ DM171	3500	1000	500	37,5
Rhoplex™ 2200	3500	1000	500	37,5

As pastas fluidas de polímero/borracha mostradas na Tabela 5 são processadas ainda através dos métodos descritos nos Exemplos 2 e 3 para produzir materiais compósitos.

Exemplo 6: Materiais Compósitos Preparados a partir de Refugo de Material de uma Instalação para a Fabricação de Polímero em Emulsão

Neste exemplo, a mistura de pasta fluida de polímero/borracha foi preparada através do método do Exemplo 1(b) usando o material de refugo derivado de uma instalação para produção de polímero em emulsão. O material de refugo de tal instalação é rotineiramente produzido a partir do enxágüe dos vasos do reator de polimerização em emulsão, e contém um nível muito baixo de sólidos de polímero (<2%) a partir de uma mistura de produtos de látex projetada para aplicações na faixa de adesivos para revestimentos (Tg -40 a 40° C). Tipicamente, na instalação para fabricação, estes polímeros contendo águas de enxágüe são coagulados (por exemplo, com FeCl₃) e a água é retirada para ~30% sólidos antes do descarte. Neste exemplo, o material de refugo coagulado sem água foi usado para preparar uma pasta fluida de polímero/borracha re-dispersando os sólidos úmidos extraídos da coleta de refugo junto com GTR (tamanho de partícula de peneira de 203 microns; isto é 60 mesh), adicionados com um nível de sólidos similar, e depois a mistura de polímero/borracha foi moída e processada de acordo com o Exemplo 2 e 3(a). A folha de compósito resultante derivada do

refugo dos polímeros em emulsão e GTR, depois da moldagem por compressão, tem integridade similar as do Exemplo 4 com AC261, embora com propriedades mecânicas inferiores.

Tabela 6: Propriedades Mecânicas dos Materiais Compósitos a partir do

5 Refugo de Polímeros em Emulsão e GTR

Polímero/Borracha (% em peso)	Resistência a Tração Max (psi)	Alongamento em Ruptura (%)	Modulo (psi)
25/75	464	151	2699
50/50	766	225	3440
75/25	469	149	3352

Como mostrado na Tabela 6, os compósitos de borracha de polímero de acordo com a presente invenção obtiveram boas propriedades mecânicas em todas as proporções de borracha reticulada testada. O compósito de borracha de polímero com 50/50 peso/peso exibiu excelentes propriedades mecânicas, particularmente para um material tendo um teor de refugo de borracha alto.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar um material compósito, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

5 (a) coagular uma ou mais dispersões de polímero aquosas para produzir uma dispersão de polímero coagulado com um tamanho de partícula médio ponderal de cerca de 1 micron a cerca de 1.000 microns;

(b) combinar as partículas de uma ou mais borrachas reticuladas com a dispersão de polímero aquosa coagulada para formar uma mistura de dispersão aquosa em dispersão aquosa;

10 (c) submeter a mistura de dispersão aquosa à pulverização por cisalhamento no estado sólido; e

(d) reduzir o teor de umidade da mistura.

15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente amassar a mistura antes de formar um artigo.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a coagulação de uma ou mais dispersões de polímero aquosas é realizada na presença de partículas de uma ou mais borrachas reticuladas para formar a mistura em dispersão aquosa.

20 4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho da partícula da borracha reticulada é um tamanho de partícula de peneira de 150 microns (80 mesh) ou mais, ou um tamanho de partícula de peneira de 11.100 microns (2 mesh) ou menos.

25 5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a borracha reticulada é obtida, pelo menos em parte, a partir de pneus reciclados.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dispersão de polímero aquosa que é coagulada é obtida a partir de uma dispersão de polímero em emulsão.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dispersão de polímero aquosa coagulada é obtida a partir de uma corrente de refugo de uma instalação para a fabricação de polímero em emulsão.

5 8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a redução do teor de umidade da mistura compreende isolar o teor de sólidos da mistura.

10 9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pulverização por cisalhamento no estado sólido compreende moagem em recipiente ou moagem a disco.

15 10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dispersão de polímero aquosa coagulada compreende um copolímero tendo unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais com funcionalidade selecionada dentre funcionalidade carboxiácido, funcionalidade ácido fosforoso, funcionalidade hidroxila, funcionalidade amina, funcionalidade acetoacetóxi, funcionalidade silila, funcionalidade epóxi, funcionalidade ciano, funcionalidade isocianato, e combinações das mesmas.

RESUMO“MÉTODO PARA PREPARAR UM MATERIAL COMPÓSITO”

A presente invenção provê métodos de fabricação de materiais compósitos compreendendo combinar partículas de borracha reticulada com dispersões de polímero aquosas coagulado para formar uma mistura em dispersão aquosa, e submeter a mistura em dispersão aquosa à pulverização por cisalhamento no estado sólido para formar materiais que podem ser processados como termoplásticos com concentrações de borracha reticulada de 10 a tão elevadas quanto 95% em peso, com base no total de sólidos do material. O método pode ainda compreender amassar o produto pulverizado para formar artigos utilizáveis, tais como, membranas para cobertura de telhados e solas de sapato.