



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

(21) **PI0615377-1 A2**

(22) Data de Depósito: 25/08/2006
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)



(51) *Int.Cl.:*

C08F 2/38

C08F 4/04

C08F 287/00

(54) Título: **COPOLÍMEROS DE BLOCO REATIVOS**

(30) Prioridade Unionista: 23/08/2006 US 11/508.407,
26/08/2005 US 60/711.890

(73) Titular(es): CID Centro de Investigación Y Desarrollo
Tecnológico, S.A. de C.V.

(72) Inventor(es): ALFONSO GONZÁLEZ MONTIEL, ENRIQUE
SALDÍVAR GUERRA, LETICIA FLORES SANTOS

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores

(86) Pedido Internacional: PCT IB2006002314 de 25/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/023375 de 01/03/2007

(57) Resumo: COPOLIMEROS DE BLOCO REATIVOS Processo para produção de um harmonizador de copo-límero de bloco, compreendendo a reação de um monômero acrílico que possui grupos funcionais, com um ou mais monômeros de vinila, na presença de um iniciador de radical livre e um radical livre estável, para formar um produto de reação que inclui monômero acrílico residual não reagido, e reagir um ou mais monômeros de vinila com o produto de reação, formando um segundo bloco que incorpora o monômero acrílico não reagido residual. Um composição de mistura compreendendo um primeiro polímero termoplástico, dotado de grupos funcionais, um copolímero de bloco reativo, dotado de grupos funcionais em dois ou mais blocos, e um segundo polímero termoplástico compatível com um bloco do copolímero de bloco, onde os grupos funcionais no primeiro termoplástico reagem com os grupos funcionais no copolímero de bloco.

"COPOLÍMEROS DE BLOCO REATIVOS"

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

Reivindica-se prioridade para o Pedido de Patente Provisório U.S nº de série 60/711.890, depositado pelos
5 inventores em 26 de agosto de 2005, ora incorporado por referência.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção é pertinente a um processo
10 para produção de copolímeros de bloco contendo um grupo funcional reativo, tal como anidrido, epóxi, amina, amida, hidroxila ou grupos ácidos, em dois ou mais blocos via polimerização de radical livre, na presença de um radical livre estável, uma composição de matéria compreendendo
15 copolímeros de bloco contendo um monômero ou monômeros reativos em dois ou mais blocos via polimerização de radical livre e o uso da composição de matéria como um compatibilizados em polímeros para mistura.

2. DESCRIÇÃO DA TÉCNICA RELACIONADA

20 A mistura dos polímeros proporciona uma via poderosa para obter materiais com melhores desempenhos de propriedade/custo. Visto a maior parte dos pares poliméricos serem imiscíveis, uma estratégia de compatibilização se faz necessária para se obter uma sinergia máxima das proprie-
25 dades. Esta estratégia é normalmente mais barata e menos consumidora de tempo do que o desenvolvimento de novos monômeros e/ou novas vias de polimerização como a base para materiais poliméricos inteiramente novos. Uma vantagem

adicional de combinações poliméricas é que se pode dispor de uma ampla faixa de propriedades do material, simplesmente alterando a composição da mistura. A compatibilização de misturas poliméricas pode ser conseguida usando compatibilizadores, que são espécies macromoleculares, apresentando atividades interfaciais em combinações poliméricas heterogêneas. Normalmente, as cadeias de um compatibilizador têm uma estrutura de bloco, com um bloco constitutivo miscível com um componente da mistura, e um segundo bloco miscível com o outro componente da mistura. Uma outra opção para a compatibilização é a adição de um polímero reativo, miscível com um componente da mistura e grupos funcionais reativos ligados ao segundo componente da mistura, resultando numa formação in situ do bloco ou copolímeros enxertados. Esta técnica possui algumas vantagens sobre a adição de blocos pré-fabricados ou copolímeros enxertados. Normalmente, os polímeros reativos podem ser gerados por copolimerização de radical livre ou por enxerto em fusão dos grupos reativos nas cadeias poliméricas quimicamente inertes. Além disso, os polímeros reativos, geram copolímeros de bloco ou enxertados apenas no local onde eles são necessários, ou seja, na interface de uma combinação polimérica imiscível.

O desenvolvimento de sucesso de compatibilizadores que permitem compósitos de poliolefinas tais como polipropileno e minerais, vidro e/ou termoplásticos polares, com excelentes propriedades físicas foi rápido. Por volta do começo dos anos 70, os compatibilizadores com base em polipropileno maleado estavam disponíveis para manufatura de

materiais compósitos com base em poliolefina. As frações de anidrido maléico, desses compatibilizadores é reagida com as aminas nucleofílicas e grupos hidroxila funcionais em poliamidas, poliésteres e policarbonatos e com os amino-
5 silanos usados para modificar a superfície de fibras de vidro e de outras cargas minerais.

Tentativas em aplicar a solução análoga ao outro grupo polimérico de hidrocarboneto principal, estirênico, não obteve sucesso. A maleação do poliestireno é aleatória
10 ao longo da cadeia de poliestireno e não está localizada nas extremidades da cadeia como no caso do polipropileno. Similarmente, a copolimerização de monômero de estireno e anidrido maléico, produz um copolímero alternativo, e a copolimerização do estireno com outros monômeros núcleo-
15 fílicos reativos é aleatória ao longo da cadeia de poliestireno. Tais compatibilizadores candidatos contém grupos funcionais que são reativos com os nucleófilos presentes em termoplásticos polares e cargas modificadas com amina e, portanto, interagem com a fase polar dos compósitos (por
20 exemplo, vidro, minerais, e/ou polímeros termoplásticos polares), rendendo em alguns casos, dispersões mais uniformes de um material no outro. Contudo, devido à arquitetura desses compatibilizadores candidatos ser aleatória, não existem domínios separados e, portanto nenhum domínio que
25 seja compatível com a fase de estireno do compósito e suficientemente longo para emaranhar a cadeia com o poliestireno no compósito. Como resultado, mesmo com dispersão melhor de uma fase na outra, não se consegue a melhoria

necessária nas propriedades físicas do material de liga, e, de fato, algumas vezes há até mesmo uma degradação das propriedades físicas comparado com a mesma liga sem o compatibilizador candidato (Dong, C. et al., Polymer, 1996, 37, 14, 3055-3063; Chang F. et al., Polym. Eng. Sci 1991, 31, 21, 1509-1519; Jannasch, P. et al., J. Appl. Polym. Sci, 1995, 58, 753-770).

A estratégia de sucesso com compósitos de poliolefina e falha nos compósitos de poliestireno foi estudada e relatada por Furnio Ide (Ide, F., et al., J. Appl, Polym., Sci, 1974, 18, 4, 963-74). Como é mencionado na Publicação U.S. nº 2005/004310 A1, os pesquisadores reconheceram que, a presença de grupos funcionais reativos como anidrido maléico eram necessários nos compatibilizadores, porém não suficientes para boa compatibilidade. Além disto, a colocação dos grupos funcionais reativos nucleófilos dentro da arquitetura polimérica do compatibilizador foi aleatória. Materiais de compatibilizador que apresentam uma estrutura de copolímero de bloco, em que cada um dos blocos é termodinamicamente compatível com um ou dois materiais poliméricos para a combinação funcionar mais eficazmente como compatibilizadores, do que como suas contrapartes copoliméricas aleatórias (Publicação U.S. 2004/0077788A1). Copolímeros de bloco estirênicos bem definidos contendo grupos reativos foram preparados e aplicados como compatibilizadores reativos, porém eles normalmente, apresentam desvantagens importantes, tais como: i) técnicas complexas sintéticas, ii) a presença de frações instáveis e corrosivas e iii) a

adição de um polímero estranho com diferentes propriedades químicas e físicas (Park, C., et al. Polymer, 2001, 42, 7465-7475; Patente U.S. nº 6 417 274 B1; Koulouri, E.G. et al., Macromolecules, 1999, 32, 6242-6248).

5 De modo a obter copolímeros de bloco bem definidos para uso como compatibilizadores, várias tentativas foram feitas, e uma abordagem é o uso de processos de polimerização vivos. Processos de polimerização vivos, em que reações de terminação são suprimidas ou reduzidas permitem, 10 de modo significativo, a formação de copolímeros de bloco, quando a vida de cada cadeia individual é prolongada a períodos comparáveis com a duração do processo (minutos ou horas). É possível produzir copolímeros de bloco com grupos funcionais por polimerização aniônica, porém esta técnica 15 apresenta graves limitações, devido a sua ampla aplicações prática. Por um lado, ela requer condições de extrema pureza nos monômeros, devido aos traços de umidade destruírem o catalisador, e para muitos monômeros é muito difícil controlar, necessitando temperaturas extremamente baixas. 20 Ainda a polimerização dos monômeros com grupos funcionais não é prática visto o catalisador poder ser destruído pela presença de uma série de grupos funcionais. Como resultado, a aplicação industrial desta técnica fica reduzida a uns poucos monômeros, deixando sem função monômeros funcionais 25 tecnologicamente importantes.

Devido a limitações no processo de polimerização aniônico, uma técnica mais promissora para produção de copolímero de bloco com uma grande variedade de monômeros é

aquela com base na polimerização de radical livre viva ou quase viva. Pode-se conseguir isto por adição a um recipiente de polimerização de radical livre padrão diferentes, um agente químico que reduz, significativamente, a extensão de
5 terminação irreversível ou reações de transferência de cadeia , conferindo um caráter vivo ou quase vivo à polimerização, que é também denominada "polimerização controlada" ou "polimerização de radical livre controlada". Há vários modos de se obter este comportamento (Sawamoto, et
10 al., Chem. Rev. 2001, 101, 3689-3745), porém a maioria deles são limitados numa prática industrial, porque requerem agentes químicos que não estão prontamente comercialmente disponíveis no mercado. Dentre essas técnicas uma que é particularmente útil e para a qual os agentes químicos
15 necessários estão disponíveis no mercado é a polimerização de radical livre quase viva controlada por nitróxidos (polimerização de radical mediada por nitróxido, NMRP) e seus derivados (como alcoxiâminas, Patente U.S. n° 6.455.706 B2, que atua como radicais de desenvolvimento polimérico de
20 capeamento de radicais livres estáveis e desencapando-os num modo rápido e reversível, permitindo períodos curtos de propagação através de etapa de adição de monômero (Patente U.S. n° 5.401.804; EP 0 869 137 A1; Patente U.S. 6.258.911 B1; Patente U.S. no. 6.262.206 e Patente U.S. 6.255.448 b1).

25 Polimerização de radical mediada por nitróxido ou NMRP foi usada para preparar copolímeros de dibloco como aditivos para preparar composições de óleo lubrificante conforme se relata em Visger et al., (Patente US n° 6531.547

B1) e mais recentemente, foi usada como uma técnica para se obter copolímeros de dibloco puros capazes de agir como compatibilizadores em combinações poliméricas. O pedido de Patente U.S. No. 2005/0004310, depositado por Hong et al.,
5 revela a compatibilização de um polímero estirênico/poliamida ou polímero/vidro estirênico usando diblocos de estireno e um bloco reativo estirênico. As técnicas descritas envolvem a purificação do primeiro bloco sintetizado (diluindo com THF, e adição de metanol ou água/metanol e
10 secagem), antes da adição do segundo monômero de modo a ter-se um bloco de poliestireno puro. Uma variação desta abordagem que foi aplicada com sucesso em combinações de éter de polifenileno/poliamida (Patente U.S. nº 6.765.062 B2) é a síntese de polímeros funcionalizados na extremidade
15 usando uma alcoxiamina funcional (Patente nº 6.566.468 G1; Publicação U.S. nº 2004/0049043A1). Esta abordagem requer um agente de controle especial portando funcionalidade epóxi, que não se acredita ser comercialmente disponível e é mais caro do que agentes de controle simples tais como TEMPO.
20 (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilóxi) ou derivados de TEMPO. Uma outra abordagem à síntese de copolímeros de bloco puros extrai vantagem da polimerização alternada de alguns monômeros como anidrido maléico e estireno na presença de um nitróxido de modo a controlar o peso molecular e a
25 polidispersidade, conforme descrito na Publicação do Pedido de Patente U.S. do presente nº 2004/0077788A1 , intitulada Block Copolymers Containing Functional Groups, ora incorporada por referência.

Compatibilizadores reativos de sucesso descritos na técnica precedentes são polímeros de bloco não aleatórios, com base em copolímeros consistindo de um bloco reativo e um bloco não reativo ou, em casos especiais, apenas um monômero reativo, na extremidade de cadeia polimérica. Contudo, de modo a obter-se blocos puros, é necessária uma etapa de purificação intermediária tal como evaporação com solvente, precipitação e evaporação, e a etapa de purificação onera o processo. Apenas no caso onde os monômeros criam naturalmente uma composição alternativa, tal como no caso do estireno e anidrido maléico, são formados blocos como consequência da reatividade, onde uma etapa de purificação não é necessária. Conseqüentemente, permanece uma necessidade de aperfeiçoamento no campo dos compatibilizadores.

A presente invenção proporciona um processo para produção de um copolímero de bloco com um primeiro bloco com grupos funcionais proporcionados via um monômero acrílico, onde nenhuma etapa de purificação é usada após a polimerização do primeiro bloco, de modo que uma quantidade de monômero residual não reagido que possui grupos funcionais é deixado intencionalmente no produto de reação da primeira etapa. Um segundo bloco é adicionado para o primeiro bloco para formar o copolímero de bloco. O segundo bloco é preferivelmente polimerizado de pelo menos um monômero de vinila e o monômero não reagido residual que possui grupos funcionais. Grupos funcionais são conseqüentemente adicionados ao segundo bloco, bem como ao primeiro bloco, que foi

descoberto para dar um copolímero de bloco que possua um bom desempenho como um compatibilizador.

5 Numa modalidade, a presente invenção propicia um processo para produção de um copolímero de bloco, incluindo as etapas de reagir um monômero acrílico, que possui grupos funcionais, e um ou mais monômeros de vinila, na presença de um iniciador de radical livre e um radical livre estável para formar um produto de reação, onde o produto de reação inclui monômero acrílico não reagido residual, e reagir um ou mais
10 monômeros de vinila com o produto de reação formando um segundo bloco, onde o segundo bloco incorpora o monômero acrílico não reagido residual.

 Numa modalidade, a presente invenção proporciona um copolímero de bloco que possui uma composição que inclui
15 um primeiro bloco, compreendendo unidades monoméricas de um monômero acrílico funcionalizado e unidades monoméricas de um monômero de vinila, e um segundo bloco compreendendo unidades monoméricas de um ou mais monômeros de vinila e unidades monoméricas do monômero acrílico funcionalizado do
20 primeiro bloco. Numa modalidade preferida, o copolímero de bloco é adaptado para emprego com um compatibilizador para misturas de materiais, particularmente para misturas de polímeros termoplásticos.

 Em contraste com os compatibilizadores copoliméricos de bloco descritos na técnica precedente, os presentes
25 inventores descobriram, inesperadamente que os copolímeros de bloco impuros, de acordo com a presente invenção, (onde pelo menos um tipo de monômero acrílico reativo está

presente no primeiro e no segundo bloco, visto que os monômeros que restaram da síntese do primeiro bloco não são removidos, sendo assim incorporados ao segundo bloco) podem operar eficientemente como compatibilizadores reativos das misturas poliméricas termoplásticas. Numa modalidade, a presente invenção propicia a seguinte composição de mistura que é típica de composições de mistura para as quais os copolímeros inventivos operam como compatibilizadores.

Uma composição de mistura inventiva típica compreende de cerca de 1 a cerca de 98% em peso de um primeiro polímero termoplástico, que possui grupos funcionais selecionados do grupo consistindo de amino, amida, imida, carboxila, carbonila, carbonato éster, anidrido, epóxi, sulfo, sulfonila, sulfinila, sulfidrila, ciano e hidroxila, de cerca de 0,01 a cerca de 25% em peso de um copolímero de bloco incluindo um primeiro bloco, que possui unidades monoméricas de um monômero acrílico funcionalizado e unidades monoméricas de um monômero de vinila e um segundo bloco, que possui unidades monoméricas de um ou mais monômeros de vinila e unidades monoméricas do monômero acrílico funcionalizado no primeiro bloco, e de cerca de 1 a cerca de 98% em peso de um segundo polímero termoplástico, que é miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco, onde o monômero acrílico possui grupos funcionais que devem reagir com os grupos funcionais no primeiro polímero termoplástico.

DESCRIÇÃO SUCINTA DOS DESENHOS

Pode-se obter um melhor entendimento da invenção,

quando se considera a descrição detalhada das modalidades exemplares descritas a seguir, em conjunto com os desenhos anexos, descritos abaixo:

5 A Figura 1 é um processo esquemático de um processo em batelada de acordo com a presente invenção.

A Figura 2 é um processo esquemático de um processo contínuo de acordo com a presente invenção.

A Figura 3 é uma fotomicrografia de uma composição de mistura de acordo com a presente invenção.

10 As Figuras 4a e 4b são fotomicrografias de uma composição de mistura da técnica precedentes.

A Figura 5 é uma fotomicrografia de uma composição de mistura de acordo com a presente invenção.

15 A Figura 6 é uma fotomicrografia de uma composição de mistura da técnica precedente.

A Figura 7 é uma fotomicrografia de uma composição de mistura da técnica precedente.

A Figura 8a e 8b são fotomicrografias de uma composição de mistura de acordo com a presente invenção.

20 DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES EXEMPLARES

A presente invenção propicia um processo, um copolímero de bloco feito pelo processo no qual a composição, microestrutura e peso molecular do copolímero são cuidadosamente controlados e aplicação par o copolímero de bloco
25 como um compatibilizador. O termo microestrutura refere-se a uma sequência detalhada ou arranjos das unidades de cada um dos monômeros numa cadeia média ou cadeia copolimérica típica. O termo composição refere-se a quantidade média

global relativa de monômeros em cadeias copoliméricas, que podem ser expressada numa base molar ou ponderal. Numa modalidade particular da invenção, compreende copolímeros de bloco com um primeiro bloco de um copolímero aleatório com um comprimento total entre 1 e 720 unidades monoméricas e um segundo bloco que incorpora monômeros residuais deixados à parte da polimerização do primeiro bloco e um ou mais monômeros adicionais, onde o segundo bloco possui um comprimento entre 100 e 200 unidades monoméricas.

Um copolímero de bloco pode ser produzido de acordo com a presente invenção usando um processo em duas etapas compreendendo: 1) reagir um monômero acrílico com grupos funcionais e um ou mais monômeros de vinila na presença de um iniciador de radical livre e um radical livre estável para formar um produto de reação, onde o produto de reação inclui monômeros residuais acrílicos não reagidos, e 2) reagir um ou mais monômeros de vinila com o produto de reação da etapa um para formar um segundo bloco, onde o segundo bloco incorpora o monômero residual acrílico não reagido. Monômeros são polimerizados usando um radical livre estável e um iniciador de radical livre tradicional ou uma alcoxiamina, e numa segunda etapa, monômeros, e opcionalmente mais iniciador são adicionados. Solventes podem ser usados, opcionalmente em uma ou ambas as etapas.

O produto de reação da primeira etapa inclui um primeiro bloco que é um copolímero do monômero acrílico e um ou mais monômeros de vinila copolimerizáveis com o monômero acrílico deixado à parte da primeira etapa para adicionar ao

primeiro bloco e formar o segundo bloco do copolímero de bloco. Uma parte inicial do segundo bloco pode tender a ter uma maior proporção do monômero acrílico porque o monômero acrílico pode tornar-se vazio antes que uma parte final do
5 segundo bloco seja formado pela polimerização do um ou mais monômeros de vinila na quase ausência do monômero acrílico.

O copolímero de bloco da presente invenção possui uma série de aplicações, uma das quais é um compatibilizador para produção de combinações de diferentes materiais, tais
10 como dois termoplásticos diferentes ou de um termoplástico e um vidro ou argila que são de outro modo, relativamente imiscíveis. Tais compatibilizadores usados no passado para mistura eram, freqüentemente um copolímero de bloco com um primeiro bloco compatível com um primeiro material e um
15 segundo bloco compatível com um segundo material, onde o primeiro e segundo blocos eram cada qual, essencialmente puros. Os presentes inventores, descobriram, inesperadamente, que, um copolímero de bloco com um segundo bloco relativamente impuro, onde o segundo bloco inclui monômero
20 usado no primeiro bloco, tem bom desempenho.

SÍNTESE QUÍMICA DOS COPOLÍMEROS BLOCO

Numa primeira etapa, um monômero acrílico que tem grupos funcionais é copolimerizado num reator com pelo menos um monômero de vinila usando um iniciador de radical livre e
25 um radical livre estável, o qual formar um primeiro bloco no reator. A reação é realizada, de modo a deixar uma proporção do monômero residual acrílico não reagido após o término da primeira etapa, de modo que o primeiro bloco seja misturado

com o monômero residual acrílico não reagido. Um solvente pode ser empregado na primeira etapa, quando este for considerado necessário. No mesmo reator ou num reator diferente, pelo menos um monômero de vinila é reagido com o primeiro bloco e o monômero residual acrílico não reagido para adicionar um segundo bloco ao primeiro bloco para formar um copolímero de bloco tendo pelo menos primeiro e segundo blocos. O primeiro bloco, contém, tipicamente, mais grupos funcionais do monômero acrílico do que o segundo bloco, porém o segundo bloco possui alguns grupos funcionais, porque o monômero residual acrílico não reagido da primeira etapa foi adicionado à cadeia polimérica do segundo bloco.

O produto de reação da primeira etapa inclui um copolímero do monômero acrílico e um ou mais monômeros de vinila, compreendendo o primeiro bloco do copolímero de bloco funcionalizado e uma quantidade variável de monômeros não reagido, incluindo o monômero acrílico que não foi polimerizado. A quantidade do monômero acrílico funcional incorporado ao primeiro bloco e contido nos monômeros residuais pode ser calculada usando software comercialmente disponível tal como POLYRED (uma embalagem de extremidade aberta para análise auxiliada por computador e desenho dos sistemas de polimerização sob desenvolvimento na University of Wisconsin Polymerization Reaction Engineering Laboratory). Geralmente, a composição do copolímero compreendendo o primeiro bloco dependerá da composição inicial, da conversão final e dos coeficientes de reatividade (para uma definição

de coeficientes de reatividade e valores para uma série de pares de monômero, ver J. Brandrup, B.H. Immergut, E.A. Grulke. Polymer Handbook, quarta edição, John Wiley and Sons, Inc. IL/181). A quantidade do monômero acrílico funcional nos monômeros residuais pode ser determinada, experimentalmente por técnicas analíticas comuns tais como: cromatografia de gás, ressonância magnética nuclear (NMR) ou quaisquer técnicas que permitam a quantificação de um monômero numa mistura de monômeros. Caso seja usado solvente durante a primeira etapa, a quantidade do solvente deve ser conservada para corrigir o percentual em peso determinado (% wt), de um dado monômero na mistura restante dos monômeros não reagidos. Caso a técnica possa quantificar todas as espécies contidas no produto de reação da primeira etapa (RMN), por exemplo), então ela pode quantificar a quantidade de monômero acrílico funcional nos monômeros residuais (moléculas de monômero acrílico funcional*100 (moléculas de monômeros na proporção total) e a proporção de monômero acrílico funcional incorporada ao polímero (moléculas de monômero acrílico funcional no polímero*100/(moléculas de monômeros na proporção total no polímero)).

Os monômeros residuais do primeiro bloco contém pelo menos 1% peso/peso do monômero acrílico funcionalizado, porém mais preferivelmente na faixas de 5-95% peso/peso, e mais preferivelmente na faixa de 5-85% peso/peso. Na segunda etapa, um ou mais monômeros de vinila copolimerizam com o monômero acrílico e outros monômeros deixados à parte da primeira etapa para adicionar ao primeiro bloco e formar o

segundo bloco do copolímero de bloco. A quantidade do monômero acrílico funcional no segundo bloco dependerá da concentração do monômero acrílico funcional residual nos monômeros residuais do primeiro bloco, na primeira conversão de bloco e da quantidade de monômeros adicionados na segunda etapa. A composição do segundo bloco em diferentes conversões também pode ser calculada usando software comercialmente disponível, ta como POLYRED incluindo no cálculo os três ou mais monômeros, que estão envolvidos na polimerização do segundo bloco. A concentração preferida do monômero acrílico funcionalizado no copolímero de bloco varia entre cerca de 0,5 e cerca de 70% em peso, porém mais preferivelmente na faixa de 0,5 e cerca de 50% peso/peso. A quantidade total do monômero acrílico funcional incorporada no copolímero de bloco pode ser quantificada usando técnicas tais como RMN.

A síntese dos copolímeros de bloco por um procedimento em que o primeiro bloco não é purificado ou não foi convertido até 100% foi comentada em 1994 por George set al., (Patente U.S. nº 5401804). Mais recentemente Visger et al (Patente U.S. nº 6531547B1) e Po, et al., (WO 2004/005361A1) apresentou a síntese dos copolímeros de bloco usando um processo que compreende a polimerização de pelo menos um monômero vinil aromático até ser obtida uma determinada conversão (5-95 mol% no caso de Visger e 5-99% no caso de Po) e a seguir adicionar um monômero derivado de ácido metacrílico (Po) ou um monômero acrílico e, opcionalmente, monômeros vinil aromáticos adicionais

(Visger). Po polemiza a vantagem do não isolamento do primeiro bloco, em termos de eliminação da precipitação onerosa e fase de recuperação do primeiro bloco polimérico. Em contraste com a técnica precedente, na presente invenção

5 um monômero acrílico funcional é polimerizado no primeiro bloco (em contraste com um monômero vinil aromático) de modo a incorporar grupos reativos (epóxi, ácido, anidrido, amina, amida e grupos hidroxila) que são necessários em diferentes aplicações descritas a seguir (por exemplo, reagir com um

10 polímero termoplástico funcional em combinações poliméricas). Em contraste com a técnica precedente, na presente invenção, a conversão de monômeros no primeiro bloco e a quantidade de monômero acrílico funcional inicial são calculadas de modo a garantir a presença de monômero

15 acrílico funcional residual que serão incorporados em blocos subseqüentes, e não simplesmente como meio de facilitar a próxima etapa de polimerização, evitando uma etapa de purificação. Na presente invenção, descobriu-se inesperadamente, que a presença de grupos reativos no segundo bloco, é

20 útil para aplicação desses copolímeros de bloco como compatibilizadores para diferentes combinações e compósitos. A presença do monômero acrílico funcional em subseqüentes blocos possui pelo menos duas vantagens.

Uma vantagem é que o monômero acrílico modifica a

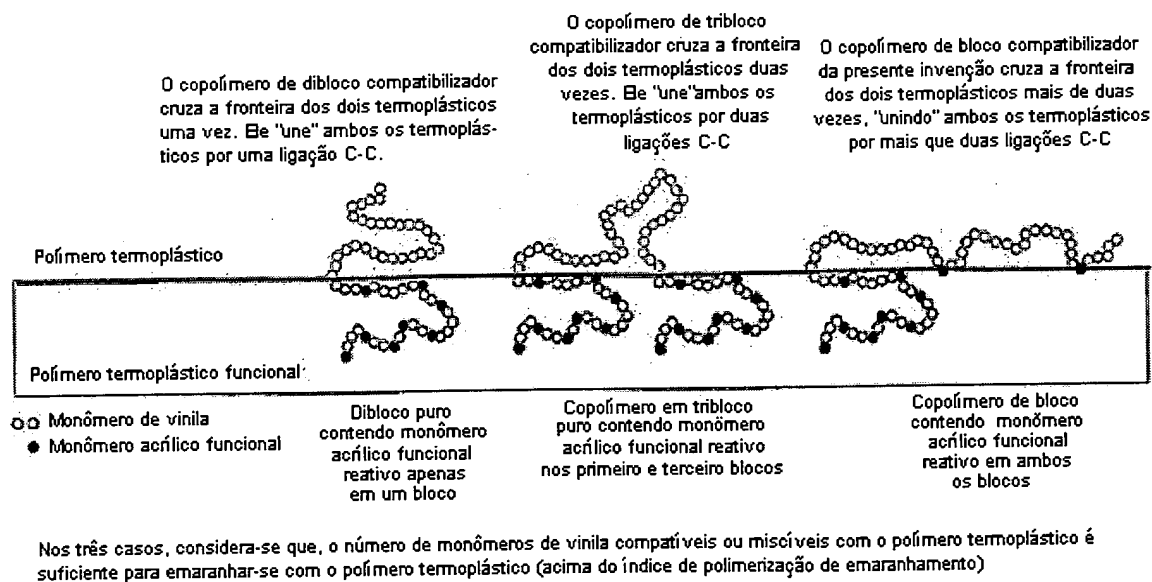
25 polaridade dos blocos subseqüentes de modo a combinar a polaridade de um dos componentes da mistura polimérica. A vantagem de uso de monômeros acrílicos funcionais é que, geralmente, eles são mais polares do que monômeros tais como

monômeros vinil aromáticos, e a presença de uma quantidade controlada de monômeros acrílicos funcionais no segundo e/ou blocos subsequentes pode elevar a polaridade melhorando sua miscibilidade com diferentes materiais tais como polímeros
5 termoplásticos.

Uma outra vantagem é que no caso de aplicações tais como compatibilizadores de mistura, investigadores anteriores provaram o desempenho superior de copolímeros de dibloco pros sobre os copolímeros aleatórios. Assim, a
10 necessidade de uma etapa de purificação para o primeiro bloco é um requisito na obtenção de bons resultados (Stott, P., Pub. U.S. nº 2005/004310 A1), a menos que os monômeros usados na síntese da primeira estrutura formada de bloco tal como um bloco alternativo, eliminando a necessidade de uma
15 etapa de purificação (Saldivar, et al., Publ de Pedido U.S. nº 2004.0077788A1). Em contraste, no presente trabalho a presente invenção descobriu, inesperadamente que, os copolímeros de dibloco, que não foram purificados após o primeiro bloco ser sintetizado, e o qual inclui grupos
20 reativos funcionais em ambos os primeiro e segundo blocos, ou em blocos subsequente desempenham bem como compatibilizadores. Os presentes inventores acreditam que, uma das possíveis explicações para este comportamento é que, o segundo bloco (miscível com um polímero termoplástico
25 funcional) contendo grupos funcionais reativos (incorporados dos monômeros não reagidos da primeira etapa) é capaz de ligar -se ao polímero termoplástico reativo em diferente pontos, conforme ilustrado na Ilustração 1 abaixo, melho-

rando o contato de interface entre um polímero termoplástico não reativo e um reativo. (ver por exemplo, uma comparação entre o comportamento de um dibloco, versus um tribloco, e a estrutura estável formada por um tribloco em Chin-An, et al., *Macromolecules*, 1997, 30, 549-560). No caso de copolímeros aleatórios esta vantagem não é normalmente obtida, visto os grupos funcionais serem distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia, e o número de unidades monoméricas dos monômeros de vinila miscíveis com o polímero termoplástico não é, provavelmente, grande o suficiente para formar emaranhados com o monômeros termoplásticos e, embora este esteja fortemente ligado ao polímero termoplástico funcional, sua interação com o polímero termoplástico não é suficientemente boa.

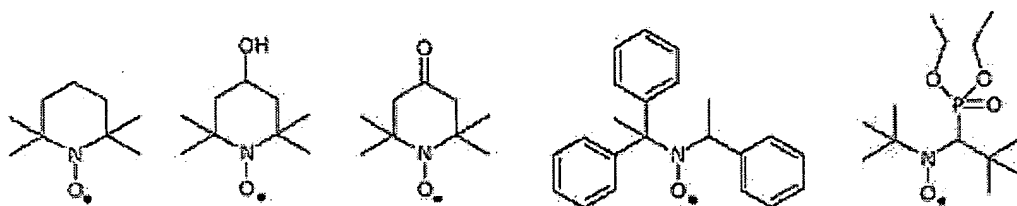
Ilustração 1



A ilustração 1 é uma representação esquemática da estrutura de um dibloco puro, um tribloco puro e um copolímero de bloco contendo monômero acrílico funcional

reativo em ambos os blocos de acordo com a presente invenção.

Um radical livre estável preferido para emprego no processo da invenção contém o grupo $\cdot\text{O-N}<$ e é selecionado da família dos compostos de radical nitróxi. Exemplos típicos de compostos de radical nitróxi incluem, sem limitação,



Outros compostos na família incluem os mencionados na Patente nº 4.521.429, concedida a Solomon et al., WO2004014926 (A) concedida a Couturier, Jean Luc, et al., US0203125489, concedida a Nesvadba Peter, et al., US2001039315, concedida a Nesvadba Peter et al. Nos casos onde maiores quantidades do monômero metacrílico são polimerizadas, nitróxidos tais como 1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil nitróxido de terc-butila, 1-fenil-2-metilpropil nitróxido de terc-butila são preferidos.

Iniciadores de radical livre preferidos para emprego no processo inventivo incluem peróxidos e azo compostos. Exemplos típicos incluem, sem limitação, 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrila), 2,2'-azobis (2-metilbutanonitrila), peróxido de dibenzoíla (BPO), peróxi-2-etilexanoato de terc-amila, peróxi-2-etilexanoato de terc-butila, 2,5-bis(2-etilexanoilperóxi)-2,5-dimetilexano e peroxidietilacetato de terc-butila.

Embora o método de polimerização de radical

mediado por nitróxido seja aqui mencionado de modo específico para preparar os compatibilizadores da presente invenção, os versados na técnica reconhecerão que quaisquer outros métodos de polimerização de radical bem conhecidos denominados "vivos", "pseudo-vivos" ou "controlados" podem ser usados na presente invenção. Tais métodos de polimerização de radical livre estáveis incluem a presença de espécies que, terminam reversivelmente as cadeias por: i) clivagem homolítica reversível de espécies covalentes, ii) formação reversível de radicais hipervalentes persistentes e iii) transferência degenerativa. (Moad, G., Solomon, D., The Chemistry of Radical Polymerization 2a. edição Elsevier, UK, 2006 capítulo 9; Controlled Radical Polymerization, editor Mtyjaszewski, K. American Chemical Society, Washington, d.C. 1997, Capítulo 1; Sawamoto, et al., Chem. Rev.2001, 101, p3691). Esses métodos incluem, sem limitação, iniferters, iniferters de organo-enxofre, Reações de Transferência de Adição-Fragmentação Reversíveis (RAFT), polimerização mediada por radical de enxofre centralizado, Polimerização de Radical de transferência de Átomo (ATRP), polimerização de radical de transferência de átomo inverso (ATRP-inversa), polimerização de radical mediada por complexo metálico, polimerização mediada por radical de oxigênio centralizado, polimerização medida por radical de nitrogênio centralizado, polimerização de transferência de iodo, polimerização mediada por telurida, polimerização mediada por estibina. Quaisquer desses métodos para providência de uma polimerização de radical livre estável pode ser usado de acordo

com a presente invenção.

Na presente invenção um dos monômeros é um monômero acrílico com grupos funcionais adicionados durante a primeira etapa. Monômeros acrílicos contêm grupos vinila, ou seja, dois átomos de carbono, ligados duplamente entre si, diretamente ligados ao carbono da carbonila ($C=C-CO$). Os grupos funcionais contidos nos monômeros acrílicos incluem, sem limitação, epóxi, ácido, anidrido, amina, amida e grupos hidroxila. Monômeros acrílicos preferidos tendo grupos funcionais incluem: metacrilato de glicidila, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietila, anidrido maléico, metacrilato de 2-dimetilaminoetila e metacrilato de 2-dietilaminoetila.

Na presente invenção um ou mais monômeros de vinila são adicionados na primeira etapa e na segunda etapa do processo de polimerização. Um monômero de vinila é um composto que tem um grupo vinila $C=C$. Exemplos de monômeros de vinila são estireno, estirenos substituídos, etileno, isopreno, isobutileno, butadieno, acrilatos, metacrilatos, acrilatos substituídos, metacrilatos substituído, acrilonitrila, N-fenil maleimida, N-cicloexil maleimida, anidrido maléico. Monômeros de vinila preferidos na primeira etapa incluem estireno, estirenos substituídos, acrilatos, metacrilatos, acrilatos substituídos e metacrilatos substituídos. Monômeros de vinila preferidos na segunda etapa incluem estireno, estirenos substituídos, acrilonitrila, maleimidas N-aromáticas substituídas, maleimidias N-alquil substituídas, anidrido maléico, ácido acrílico, metacrilato

de metila, acrilatos alquil substituídos, acrilatos aril substituídos, metacrilatos alquil substituídos, metacrilatos aril substituídos e metacrilato de 2-hidroxietila.

5 Numa modalidade, o monômero acrílico funcional é selecionado do grupo consistindo de metacrilato de glicidila, anidrido maléico, metacrilato de 2-hidroxietila, ácido acrílico e metacrilato de 2-dietilaminoetila, e o monômero de vinila usado na primeira etapa é estireno. Numa modalidade, os monômeros de vinila na segunda etapa podem
10 ser selecionados, porém, sem limitação, ao grupo consistindo de estireno, N-fenil maleimida, metacrilato de metila e metacrilato de butila.

 Numa modalidade preferida, o monômero acrílico funcional é metacrilato de glicidila.

15 Numa modalidade preferida, emprega-se estireno como o monômero de vinila na segunda etapa.

 Numa modalidade específica, o monômero de vinila na segunda etapa inclui maleimidas N-aromático substituídas ou maleimidas N-alquil substituídas.

20 Numa modalidade específica, o monômero de vinila na segunda etapa é selecionado do grupo consistindo de estireno, estirenos substituídos, acrilonitrila maleimidas N-aromático substituídas, maleimidas N-alquil substituídas, anidrido maléico, ácido acrílico, metacrilato de metila,
25 acrilatos alquil substituídos, acrilatos aril substituídos, metacrilatos alquil substituídos, metacrilatos aril substituídos e metacrilato de 2-hidroxietila.

 Numa modalidade específica o monômero acrílico é

selecionado do grupo consistindo de metacrilato de glicidila, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxieta, anidrido maléico, metacrilato de 2-dimetilaminoeta, e metacrilato de 2-dietilaminoeta.

5 Numa modalidade específica, os monômeros de vinila da primeira etapa são selecionados de um grupo consistindo de estireno, estirenos substituídos, acrilatos substituídos e metacrilatos substituídos.

10 Numa modalidade específica, o monômero acrílico é selecionado do grupo consistindo de monômero acrílico funcional portando epóxi, ácido, anidrido, amina, amida e grupos hidroxila.

 Numa modalidade específica, o um ou mais monômeros na segunda etapa é estireno.

15 Numa modalidade mais específica o monômero acrílico é metacrilato de glicidila e o monômero de vinila na primeira etapa é estireno.

20 Numa modalidade mais específica o monômero acrílico é ácido acrílico e o monômero de vinila usado na primeira etapa é estireno.

 Numa modalidade mais específica o monômero acrílico é anidrido maléico e o monômero de vinila usado na primeira etapa é estireno.

25 Numa modalidade mais específica o monômero acrílico é metacrilato de 2-hidroxieta e o monômero de vinila usado na primeira etapa é estireno.

 Numa modalidade mais específica o monômero acrílico é metacrilato de 2-dietilaminoeta e o monômero de

vinila usado na primeira etapa é estireno.

5 Numa modalidade mais específica, o monômero acrílico é metacrilato de glicidila, o monômero de vinila usado na primeira etapa é estireno e os monômeros de vinila usados na segunda etapa são estireno e N-fenilamaleimida.

10 Numa modalidade mais específica o monômero acrílico é metacrilato de glicidila, o monômero de vinila usado na primeira etapa é estireno e os monômeros de vinila usados na segunda etapa são estireno, N-fenilmaleimida e metacrilato de metila.

15 Numa outra modalidade mais específica, o monômero acrílico é metacrilato de glicidila, o monômero de vinila usado na primeira etapa é estireno e os monômeros de vinila usados na segunda etapa são estireno, metacrilato de metila e acrilato de butila.

Na presente invenção a proporção do monômero acrílico funcional na etapa um fica na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 98% em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 95% em peso.

20 Na presente invenção o produto de reação da etapa 1 contém monômeros residuais não reagidos. Os monômeros residuais do primeiro bloco contém pelo menos 1% peso/peso do monômero acrílico funcionalizado, porém mais preferivelmente contém na faixa de 5-95% peso/peso e mais preferivelmente na faixa de 5-85% peso/peso. O peso ou percentagem em
25 massa de um componente é o peso ou massa do componente dividido pelo peso ou massa da mistura que contém o componente e está indicado pela numeração escrita % peso/peso ou

% em peso ou peso%.

Em casos onde os monômeros não reagem com ácidos os ácidos podem ser usados como promotores para reduzir o tempo de reação. Promotores incluem, sem limitação, ácidos fortes, ácidos minerais, ácidos sulfônicos, argilas ácidas, ácidos sulfônicos orgânicos, ácidos carboxílicos, sais de ácido ou quaisquer desses ácidos e monoésteres de ácido sulfurosos e sulfúricos.

Condições de Processo

10 As condições de síntese da reação de polimerização para obter os copolímeros da presente invenção estão descritas a seguir. Podem ser empregados processos volumosos ou processos em solução. Par ao processo em solução qualquer solvente que forme uma solução com os monômeros iniciais, iniciador e radical livre estável ou alcoxiaminas pode ser
15 usado. Em casos onde um solvente é adicionado durante a segunda etapa, qualquer solvente que forme uma solução com o bloco inicial de monômeros restantes e monômeros adicionais pode ser usado. Solventes típicos incluem hidrocarbonetos aromáticos ou aromáticos substituídos, bem como hidrocarbonetos alifáticos e alifáticos substituídos. Caso empregado, os solventes preferidos são aromáticos substituídos mais preferivelmente tolueno, xileno, ou etil benzeno ou solventes polares, como acetona, clorofórmio, acetato de etila ou
20 água. Quando empregado, o solvente é preferivelmente presente em quantidades de cerca de 5 a cerca de 95% em peso com base na mistura de monômeros e solvente.

Com uma baixa percentagem de solvente o processo

de solvente é similar a um processo em volume, e o solvente é usado, principalmente, para controlar a velocidade da reação, para remover melhor o calor da reação, para baixar a viscosidade e permitir que maiores composições de monômeros
5 que não são miscíveis em todas as proporções (por exemplo, estireno/anidrido maléico ou estireno/N-fenilmaleimida, ou estireno/acrilamida) sem haver uma separação de fase. Uma baixa percentagem de solvente é preferivelmente 10-30% em peso, e mais preferivelmente 15-25% em peso com respeito à
10 mistura de monômeros e solvente. Uma percentagem de solvente menor que cerca de 5% é praticamente inoperante como vantagem de usar-se um solvente porque as vantagens de uso de solvente não são evidentes. Pode ser melhor trocar para um processo em volume ao invés do uso de uma percentagem
15 muito baixa de solvente.

Com uma alta percentagem de solvente, o processo em solução é um processo de solução típico apresentando viscosidade muito mais baixa, menor velocidade de reação, bem como controle mais fácil da temperatura e remoção do
20 calor gerado pela reação de polimerização. Uma percentagem alta de solvente preferivelmente varia desde cerca de 60 e cerca de 95% em peso, mais preferivelmente entre cerca de 70 e cerca de 90% em peso e mais preferivelmente entre cerca de 75% e cerca de 88% em peso com relação à mistura de monô-
25 meros e solvente. Uma percentagem maior de solvente que cerca de 95% deixa muito pouco polímero para ser produzido e o processo torna-se ineficiente. Percentagens de solvente entre cerca de 30 e cerca de 60% podem ser usadas, porém não

são recomendadas porque elas são por demais diluídas para apresentar a grande vantagem de produtividade de um processo em volume e por demais concentradas para ter os benefícios conferidos pela baixa viscosidade de um processo em solução
5 típico.

Temperaturas de processo preferidas estão na faixa de cerca de 70 a cerca de 180°C, orem mais preferivelmente na faixa de cerca de 90 a cerca de 170°C, e mais preferivelmente entre cerca de 110 e cerca de 130°C. Temperaturas
10 menores que cerca de 70°C não permitem ao radical tipo nitróxido agir como uma fração de decapeamento-capeamento de um polímero vivo, como é mais explicado a seguir, porque a essas temperaturas o radical do tipo nitróxido obsta o caráter vivo da polimerização. Temperaturas maiores do que
15 cerca de 200°C promovem muitas reações laterais, e o caráter vivo da polimerização também é impedido sob tais condições.

O iniciador é tipicamente usado numa proporção de cerca de 1 parte do iniciador para cerca de 50 a cerca de 12.000 partes em moles do monômero, mais preferivelmente
20 cerca de 1 mol do iniciador a cerca de 100 a cerca de 3.000 moles do monômero e, mais preferivelmente cerca de 1 mol do iniciador para cerca de 100 a cerca de 1.500 moles do monômero. Proporções molares de cerca de 1 parte do iniciador para menos que cerca de 50 partes do monômero rende um
25 polímero de peso molecular muito baixo, o que não é comumente muito bom para aplicações envolvendo compatibilização de misturas poliméricas.

Os iniciadores supracitados têm tempos de meia-

vida da ordem de uns poucos minutos ou menos, tipicamente menos que 10 minutos, a temperaturas de processo preferidas. A proporção de radical livre estável (SFR) com relação ao iniciador, fica preferivelmente na faixa de cerca de 1 a 5 cerca de 1,9 moles por mol do iniciador, mais preferivelmente entre cerca de 1 e cerca de 1,06 moles por mol do iniciador. Coeficientes de SFR para o iniciador menores do que cerca de 1 mol de SFR por mol do iniciador leva à perda do caráter vivo da polimerização. Contudo, coeficientes 10 maiores do que cerca de 1,9 moles de SFR por mol do iniciador podem baixar a reação demasiado e onerar o processo. Quantidades adicionais do iniciador também podem ser adicionadas na segunda etapa da polimerização.

Após carregar os ingredientes, monômeros, iniciador e radical livre estável ou uma alcóxiamida no lugar do 15 iniciador e nitróxido ao reator e aquecer rapidamente na temperatura adequada, a maior parte das cadeias poliméricas iniciarão primeiro na reação, visto o iniciador decompor-se muito rápido na temperatura indicada. O início quase 20 simultâneo da maior parte das cadeias contribuirá para estreitar a polidispersidade. Ainda, logo após o início, tendo-se adicionado apenas um ou umas poucas unidades monoméricas, cada cadeia polimérica viva (em desenvolvimento ou ativa) irá tornar-se dormente (desativação) após ser capeada 25 pelo radical livre estável, que irá apresentar-se num ligeiro excesso com relação ao número de cadeias crescentes ou vivas. A cadeia desativada permanecerá naquele estado por algum tempo até que o radical livre estável seja liberado

outra vez (ativação), e a cadeia torna-se ativa ou viva outra vez, sendo capaz de adicionar uma ou mais unidades monoméricas até que ela se torne novamente desativada. O ciclo dos estados vivos - dormentes - vivos- dormentes repete-se uma série de vezes até que não mais monômeros estejam disponíveis para a reação, ou a temperatura seja diminuída abaixo da temperatura mínima para ativação do radical livre estável, o qual se encontra abaixo de cerca de 100°C para a maioria dos radicais nítróxi disponíveis.

10 Reações de terminação irreversíveis tais como as que ocorrem por reações de acoplamento entre duas cadeias vivas, são impedidas, devido à menor concentração eficaz do polímero vivo. O processo resultante é similar a um processo vivo verdadeiro (por exemplo, polimerização aniônica), e é
15 portanto considerado ser quase-vivo (também denominado "controlado").

 Visto todas as cadeias crescerem a uma velocidade aproximadamente igual e serem iniciadas, em aproximadamente o mesmo tempo, a distribuição de peso molecular tende a ser
20 estreita com polidispersidade relativamente baixa. E do conhecimento da técnica que o grau de existência de tais polimerizações pode ser medido pelo grau de linearidade do crescimento do peso molecular médio numérico polimérico com conversão, e pelo desvio das curvas da distribuição de peso
25 molecular no sentido dos maiores valores à medida que a polimerização prossegue.

 Após aquecimento por 1 a 10 horas, mais tipicamente 1-6 horas, uma conversão de cerca de 10-95%, mais

tipicamente em torno de 40-85% é conseguida. Até este ponto, um primeiro bloco de um copolímero aleatório pseudo-vivo, com ou sem algum grau de alternância foi formado. Neste ponto, uma mistura de um ou mais monômeros de vinila é
5 adicionada. Esses monômeros, juntamente com os monômeros restantes da primeira etapa, constituirão um segundo bloco. Uma vez a solução ser aquecida novamente, as cadeias continuarão crescendo, devido aos ciclos repetitivos de dormente-vivo, adicionando as unidades monoméricas do
10 monômero residual (não reagido) da primeira etapa e ainda dos monômeros adicionados na segunda etapa, de acordo com sua reatividade, até que todo o monômero seja utilizado, ou a reação, de outro modo, terminada.

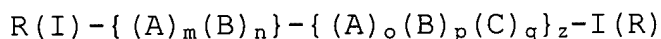
No processo recém descrito, a temperatura pode ser
15 constante e ajustada a um dos valores mencionados nas modalidades preferidas da presente invenção ou pode ser alterada num modo crescente, ainda na faixa dada nas modalidades preferidas desta invenção, de modo a acelerar o esvaziamento do monômero após os estágios iniciais de
20 conversão.

ESTRUTURA DOS COPOLÍMEROS DE BLOCO

Copolímeros de bloco de acordo com a presente invenção compreendem um primeiro bloco compreendendo unidades monoméricas de um monômero acrílico funcionalizado
25 e unidades monoméricas de um monômero de vinila e um segundo bloco compreendendo unidades monoméricas de um ou mais monômeros de vinila e unidades monoméricas do monômero acrílico funcionalizado no primeiro bloco.

De fato, o procedimento de síntese supracitado, e o fato de que os coeficientes de reatividade determinam a composição instantânea das cadeias poliméricas que são adicionadas às cadeias crescentes, cada bloco ou parte principal do copolímero irá mostrar algum desvio na composição, produzindo estritamente, cada uma das partes principais de um copolímero de gradiente. Deste modo, esses blocos ou partes terão algum caráter aleatório, bem como algum caráter de gradiente. Qual caráter domina cada bloco ou parte irá depender de quão diferente são os coeficientes de reatividade e a seqüência de adição dos monômeros seguida durante a síntese. Ainda, o procedimento de síntese ditará a composição média de cada um dos blocos principais ou partes na cadeia polimérica final. No caso em que os monômeros de vinila adicionados na segunda etapa tenderem a alterar com os monômeros restantes da primeira etapa, a polimerização renderá um tribloco, visto que uma vez o monômero que tende a alternar é destituído, os outros monômeros continuarão a homo- ou copolimerizar.

Uma composição típica dos copolímeros obtida é:



onde:

R é o resíduo de um nitróxido usado para regular a polimerização do compatibilizador;

I é o resíduo de um iniciador de radical usado para iniciar a polimerização ou o grupo alquila instável originalmente ligado ao oxigênio do grupo nitróxido contido numa alcoxiamina;

A é um monômero acrílico com grupos funcionais,
B e C são monômeros de vinila que podem ser
diferentes ou iguais;

m é um inteiro de 5 a 500,

5 n é um inteiro de 1 a 400;

o é um inteiro de 1 a 450; o é menor do que m;

p é um inteiro de 0 a 350; p é menor do que n; e

q é um inteiro de 1 a 900.

Considerando a composição desses blocos principais
10 ou partes do copolímero resultante final formado, uma
arquitetura possível compreenderá: i) um bloco de copolí-
mero, principalmente aleatório A e B (com desvio da compo-
sição), ii) uma parte copolimérica de gradiente ou bloco,
consistindo de um terpolímero A, B e C (possivelmente apenas
15 A e C caso o monômero B for destituído durante o primeiro
estágio), e iii) no sentido da extremidade da segunda parte
ou bloco, a cadeia consistirá apenas de um bloco de C e,
possivelmente A, que pode ser considerado um bloco por si
mesmo. No caso de que algum monômero B permaneça após o
20 primeiro estágio, o segundo bloco u parte irá ser um copolí-
mero de gradiente gradualmente mais rico em C e menos rico
em B.

Mais monômeros podem ser incluídos nos copolímeros
de bloco. Por exemplo, caso um quarto monômero D for adicio-
25 nado durante a primeira síntese de bloco, a estrutura
resultante irá incluir o monômero D no primeiro e segundo
blocos, numa concentração que depende de sua concentração
inicial e reatividade. Assim, a composição deste dibloco

pode ser descrita como: $R(I)-\{(A)_m(B)_n\}-\{(D)_r\}-\{(A)_o(B)_p(D)_t(C)_q\}_z-I(R)$ onde r é um inteiro de 1 a 400 e t é um inteiro menor do que r . caso o monômero D for adicionado durante a segunda síntese de bloco, a estrutura resultante incluirá apenas D no segundo bloco. Assim, composição deste dibloco poderá ser descrita como: $R(I)-\{(A)_m(B)_n\}-\{(A)_o(B)_p(C)_q(D)_t\}_z-I(R)$, onde t é um inteiro de 1 a 400. No caso em que o monômero tiver tendência a alternar com os monômeros restantes da primeira etapa, a polimerização irá render um tribloco, visto que, uma vez o monômero D esvaziar os outros monômeros continuarão a homo- ou copolimerizar.

Os grupos funcionais contidos nos monômeros acrílicos podem ser, porém sem limitação, grupos epóxi, ácido, anidrido, amina, amida e hidroxila. Monômeros acrílicos preferidos com grupos funcionais incluem metacrilato de glicidila, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietila, anidrido maléico, metacrilato de 2-dimetilaminoetila e metacrilato de 2-dietilaminoetila.

Exemplos de monômeros de vinila são estireno, estirenos substituídos, etileno, isopreno, isobutileno, butadieno, acrilatos, metacrilatos, acrilatos substituídos, metacrilatos substituídos, acrilonitrila, N-fenil maleimida, N-cicloexil maleimida, anidrido maléico. Monômeros de vinila preferidos no primeiro bloco são estireno, estirenos substituídos, acrilatos, metacrilatos, acrilatos substituídos e metacrilatos substituídos.

Monômeros de vinila preferidos no segundo bloco incluem estireno, estirenos substituídos, acrilonitrila,

maleimidas N-aromáticas substituídas, maleimidias N-alquil substituídas, anidrido maléico, ácido acrílico, metacrilato de metila, acrilatos alquil substituídos, acrilatos aril substituídos, metacrilatos alquil substituídos, metacrilatos aril substituídos e metacrilato de 2-hidroxietila.

Numa modalidade específica o monômero acrílico funcional é metacrilato de glicidila, e o monômero de vinila no primeiro e segundo bloco é estireno.

Numa modalidade específica o monômero acrílico é metacrilato de glicidila, o monômero de vinila no primeiro bloco é estireno e os monômeros de vinila no segundo bloco são estireno e N-fenilmaleimida.

Numa modalidade específica o monômero acrílico é metacrilato de glicidila, o monômero de vinila usado no primeiro bloco é estireno e os monômeros de vinila no segundo bloco são estireno, N-fenilmaleimida e metacrilato de metila.

Numa modalidade específica o monômero acrílico é metacrilato de glicidila, o monômero de vinila no primeiro bloco é estireno e os monômeros de vinila no segundo bloco são estireno, metacrilato de metila e acrilato de butila.

Concentrações preferidas do monômero residual acrílico funcional nos monômeros residuais do primeiro bloco variam cerca de 1-95% peso/peso, porém, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 85% peso/peso.

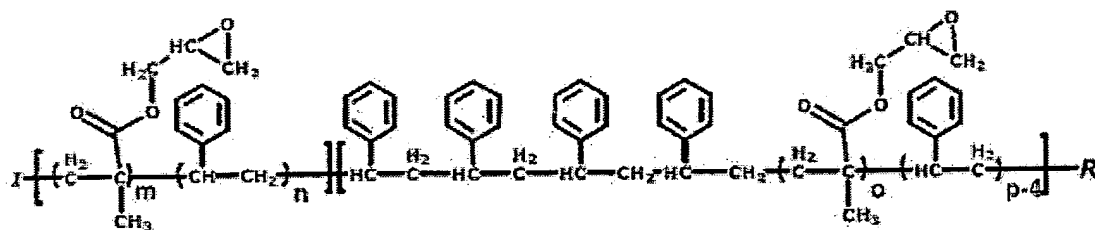
A concentração preferida do monômero acrílico funcionalizado no copolímero de bloco varia entre cerca de 0,5 e cerca de 70% em peso, porém mais preferivelmente na

faixa de cerca de 0,5 a cerca de 50% peso/peso.

Para formar uma modalidade específica 1 mostrada abaixo, num sistema de monômeros, A é metacrilato de glicidila, B é estireno e C é estireno. Metacrilato de glicidila tende a reagir num modo aleatório com estireno, formando um primeiro bloco consistindo de metacrilato de poli(estireno-co-glicidila). Na segunda etapa, estireno será adicionado resultando num bloco de gradiente contendo poucas moléculas de metacrilato de glicidila, visto o restante do metacrilato de glicidila do primeiro bloco ser diluído com mais estireno adicionado na segunda etapa, formando a modalidade 1. A quantidade de unidades monoméricas no primeiro bloco pode ser controlada com a conversão do primeiro bloco, e a quantidade das unidades monoméricas no segundo bloco podem ser controlada, seja com a quantidade do monômero adicionado na segunda etapa, ou com a conversão final. A composição de cada bloco pode ser controlada por porcentagem molar dos monômeros adicionados durante as primeira e segunda etapas.

20

Modalidade 1



onde:

I é o resíduo de um iniciador de radical usado para iniciar a polimerização do grupo alquila instável originalmente ligado a oxigênio do grupo nitróxido contido

numa alcoxiamina;

R é o resíduo de um nitróxido usado para regular a polimerização do compatibilizador;

m é um inteiro de 5 a 500;

5 n é um inteiro de 1 a 400;

o é um inteiro de 1 a 450; o é menor do que m; e

p é um inteiro de 0 a 350.

Considerando a composição desses blocos principais ou partes do copolímero resultante final formado, uma arquitetura possível compreenderá: i) um bloco de copolímero principalmente aleatório A e B (com desvio da composição),
 10 ii) um copolímero alternativo consistindo de um terpolímero A, B e C, ou um copolímero alternativo de A e C ou um copolímero alternativo de B e C, dependendo das reatividades
 15 de cada monômero, e iii) uma vez o monômero C ser esvaziado, o monômero restante ou monômeros continuarão a homo- ou copolimerizar formando um terceiro bloco.

Uma outra composição típica dos copolímeros obtidos é:

$$R(I) - \{ (A)_m(B)_n \} - \{ (A)_o(B)_p(C)_q \{ (A)_r(B)_s \}_z - I(R)$$

20 onde:

R é o resíduo de um nitróxido usado para regular a polimerização do compatibilizador;

I é o resíduo de um iniciador de radical usado para iniciar a polimerização do grupo alquila instável
 25 originalmente ligado ao oxigênio do grupo nitróxido contido numa alcoxiamina;

A um monômero acrílico com grupos funcionais;

B e C são monômeros de vinila diferentes;

m é um inteiro de 5 a 500;

n é um inteiro de 1 a 400;

5 o é um inteiro de 1 a 450; o é menor do que m;

p é um inteiro de 0 a 350; p é menor do que n;

q é um inteiro de 1 a 900;

r é um inteiro de 0 a 450; r é igual ou menor do
que 0; e

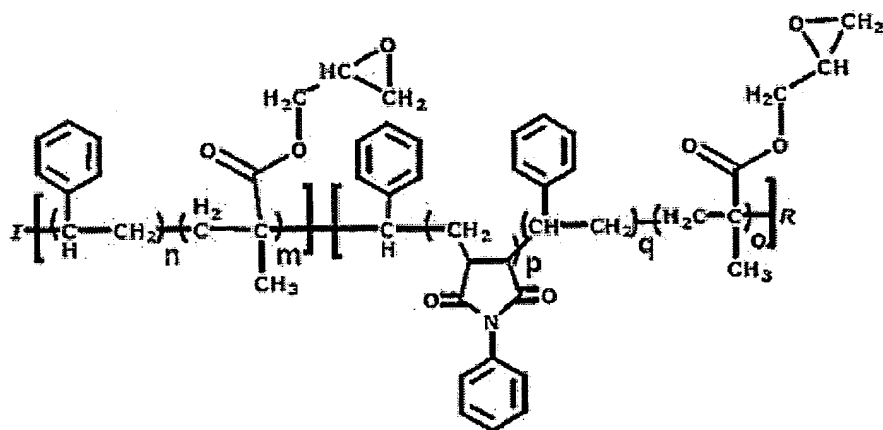
10 s é um inteiro de 0 a 350; s é igual ou menor do
que p.

Numa modalidade específica, os monômeros são:

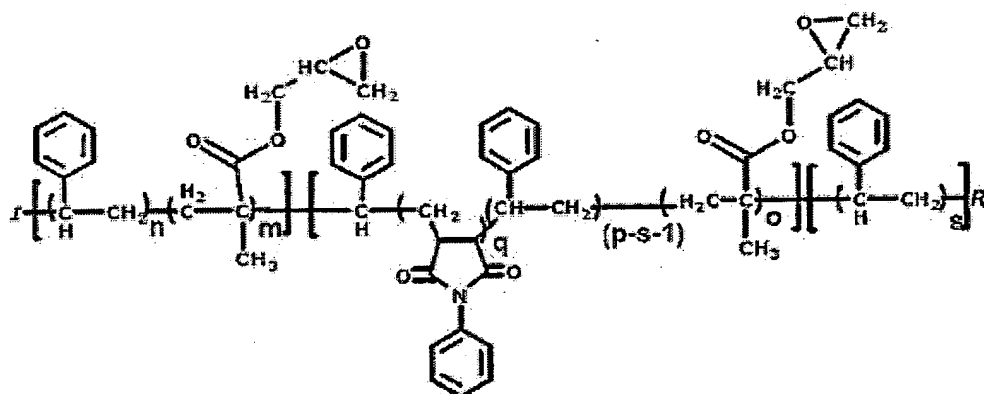
A = metacrilato de glicidila, B = estireno, C = N-
fenil maleimida e D = estireno. Monômeros A e B são carre-
15 gados na primeira etapa, produzindo um copolímero aleatório.
Após uma conversão de 66-70% ser atingida, os monômeros C e
D são adicionados. Neste segundo bloco, o estireno irá
alternar com N-fenil maleimida, incorporando também o
metacrilato de glicidila restante. Dependendo das proporções
20 dos monômeros A, B, C e D, e da conversão alcançada no
segundo bloco, o segundo bloco pode ser: i) principalmente
um bloco alternante, ou ii) principalmente um bloco
alternante e após o monômero C e A serem esvaziados, o
monômeros B/D pode continuar formando um terceiro bloco de
25 homopolímero ou iii) principalmente um bloco alternante e
após o monômero C ser esvaziado, os monômeros B/C e A podem
continuar formando um terceiro bloco de copolímero. As
estruturas obtidas em cada caso (i, ii, e iii) são como se

demonstra abaixo nas Modalidades, 2a, 2b e 2c.

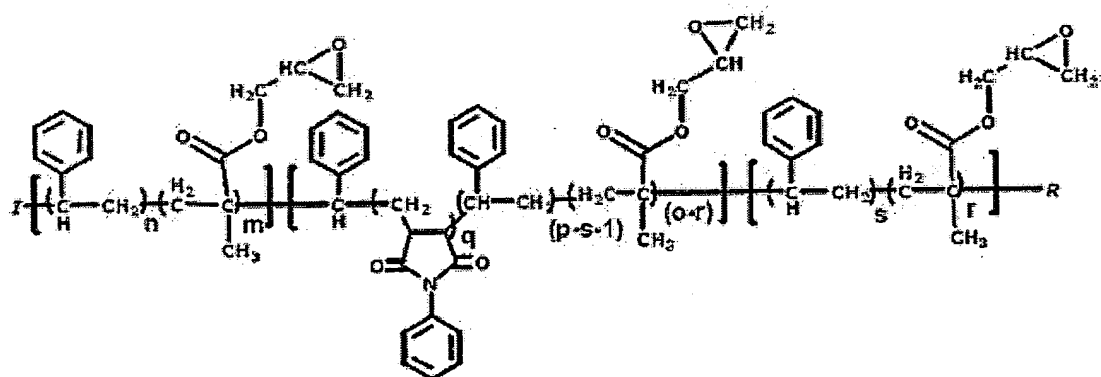
Modalidade 2a



Modalidade 2b



Modalidade 2c



5

Onde na Modalidade 2a, 2b e 2c:

I é o resíduo de um iniciador de radical usado para iniciar a polimerização do compatibilizador do grupo

alquila instável originalmente ligado ao oxigênio do grupo nitróxido contido numa alcóxiamina;

R é o resíduo de um nitróxido usado para regular a polimerização do compatibilizador;

- 5 m é um inteiro de 5 a 500;
 n é um inteiro de 1 a 400;
 o é um inteiro de 1 a 450; o é menor do que m;
 p é um inteiro de 0 a 350; p é menor do que;
 q é um inteiro de 1 a 900;
 10 r é um inteiro igual ou menor do que o; e
 s é um inteiro menor do que p.

As diferentes estruturas mostradas nas Modalidades 2a, 2b e 2c podem ser obtidas por modificação das proporções de monômeros e as conversões do primeiro e segundo blocos, tornando isto um procedimento muito versátil na obtenção de uma série de estruturas.

Os copolímeros de bloco da presente invenção utilizam monômeros acrílicos como "veículos" de grupos funcionais visto poder-se encontrar quase todos os grupos funcionais importantes em monômeros acrílicos comercialmente disponíveis e relativamente econômicos. Por exemplo, o grupo epóxi pode ser introduzido pelo uso de metacrilato de glicidila, o grupo ácido pelo uso de ácido acrílico, o grupo anidrido mediante uso de anidrido maléico, o grupo amina pelo uso de metacrilato de 2-(dietilamino)etila, o grupo amida pelo uso de acrilamida ou maleimida e o grupo hidroxila pelo uso de metacrilato de 2-hidroxietila. Uma outra vantagem é que o monômero acrílico funcional que é

incorporado ao segundo bloco pode elevar sua polaridade tornando-o mais miscível com alguns polímeros termoplásticos (esta polaridade pode ser sintonizada pelo ajuste da quantidade de monômero acrílico funcional residual e da quantidade de monômeros adicionados na segunda etapa), visto os monômeros acrílicos terem, em geral maiores polaridades, comparado a outros monômeros, tais como monômeros de vinila aromáticos. A presença de monômeros acrílicos funcionais no primeiro bloco e nos monômeros não reagidos restantes da primeira etapa, produz uma mistura com uma polaridade alta o suficiente para incorporar, diretamente, outros monômeros altamente polares na segunda etapa, tal como N-fenil maleimida e metacrilato de metila, sem ter que adicionar um solvente. A disponibilidade e variedade comercial dos grupos funcionais encontrados em monômeros acrílicos relativamente baratos e a maior polaridade desses tipos de monômeros é vantajosa sobre a utilização de monômeros vinil aromáticos com grupos funcionais tais como os descritos na Patente U.S. 6.531.547 B1 e na Publicação de Pedido Internacional WO 2004 005361 A1.

Dependendo da natureza dos monômeros acrílicos funcionais, os copolímeros de bloco podem ser hidrossolúveis, eles podem portar carga positiva ou negativa, ou cargas em seus grupos funcionais ou eles podem ser neutros. Ainda, dependendo da natureza dos monômeros acrílicos funcionais e dos monômeros de vinila, os copolímeros de bloco podem formar copolímeros anfifílicos.

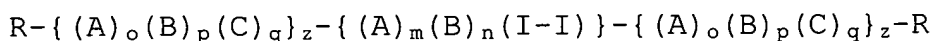
Nos processos da técnica precedentes para produção

dos copolímeros de bloco usando polimerização ao vivo, uma sequência de várias etapas químicas se faz necessária; numa primeira etapa, o monômero que formar o primeiro bloco é homopolimerizado até ser consumido, caso devam ser obtidos 5 blocos puros. Caso o primeiro monômero não for totalmente consumido, ele tem de ser removido, antes do segundo monômero ser adicionado. Numa etapa química posterior, um segundo monômero é adicionado, e ele polimeriza, prolongando as cadeias vivas formadas durante a primeira etapa gerando 10 um segundo bloco. A necessidade de remover o monômero residual antes da carga de um segundo monômero representa uma etapa adicional e provavelmente dificultosa, que é evitada pelo processo da presente invenção.

Copolímero em Tribloco

15 Um copolímero de tribloco pode ser formado de acordo com a presente invenção usando um processo em duas etapas compreendendo: 1) reagir um monômero acrílico com grupos funcionais e um ou mais monômeros de vinila na presença de um agente de controle bifuncional (ver por 20 exemplo, US 6.258.911 B1) (para formar um produto de reação, onde o produto de reação inclui monômero residual acrílico não reagido, e 2) reagir um ou mais monômeros de vinila com o produto da reação da etapa um, onde os blocos formados incorporam o monômero residual acrílico não reagido. 25 Solventes podem ser, opcionalmente, usados, em uma ou ambas as etapas. Iniciadores de radical podem ser opcionalmente usados em uma ou ambas as etapas.

Uma possível estrutura dos copolímeros de tribloco é:



onde:

R é o resíduo de um nitróxido do agente de controle usado para regular a polimerização do compatibilizador;

5 I-I é o resíduo de uma molécula usada para iniciar a polimerização do grupo alquila instável originalmente ligado ao oxigênio do grupo nitróxido contido numa alcóxiamina;

A é um monômero acrílico com grupos funcionais;

10 B e C são monômeros de vinila iguais ou diferentes;

m é um inteiro de 5 a 500;

n é um inteiro de 1 a 400;

o é um inteiro de 1 a 450; o é menor do que m;

p é um inteiro de 0 a 350; p é menor do que n; e

15 q é um inteiro de 1 a 900.

Dependendo dos deferentes monômeros de vinila adicionado durante as primeira e segunda etapas, a quantidade do agente de controle e do iniciador e a conversão de cada etapa, pode ser obtida uma ampla série de estruturas.

20 Um procedimento que pode ser usado para se obter copolímeros de tribloco contendo monômeros acrílicos funcionais em dois ou três de seus blocos, consiste em continuar a polimerização após uma determinada conversão da segunda polimerização de bloco ter sido atingida. O terceiro bloco
25 pode ser sintetizado, opcionalmente, após o dibloco ser purificado, por dissolução do mesmo em um ou mais monômeros de vinila. Opcionalmente, mais iniciador pode ser adicionado

e, opcionalmente pode-se usar solvente.

PROCESSO EM BATELADA

A presente invenção propicia também um processo em batelada química para realizar a reação de polimerização que
5 é feita em dois estágios do processo como a seguir:

a) um primeiro estágio envolvendo a adição de todos os reagentes compreendendo o primeiro bloco do copolímero de bloco num reator com agitação e aquecer até atingir conversões de cerca de 14 a cerca de 95%, e

10 b) um segundo estágio envolvendo a adição de mais monômeros ao produto do primeiro reator e continuar a reação num diferentes vaso de reator ou vasos sem agitação, até uma conversão de cerca de 90% a cerca de 100%.

O reator usado na primeira etapa é um reator bem
15 agitado, dotado de um propulsor tipo helicoidal ou tipo âncora. Este reator também deve ter algum meio de troca de calor com o exterior por um dispositivo como uma camisa ou uma serpentina para aquecimento e resfriamento. Após atingir conversões na faixa de 14-95% mais preferivelmente 50-90%, a
20 viscosidade da mistura de reação aumentará e a agitação tornar-se-á difícil, de modo que o produto de reação é transferido para um tanque de misturação onde são adicionados mais monômeros antes de uma transferência final para um reator onde a reação se completará. Este segundo reator é
25 preferivelmente um vaso sem um dispositivo de agitação para facilidade de limpeza, tal como um reator ou reatores conformados em chapa ou cilindro. Este segundo reator deverá ainda ser proporcionado com algum meio de troca de calor,

tal como uma camisa externa, imersão num fluido térmico, ou qualquer outro meio semelhante. Após atingir alta conversão, o que pode ser auxiliado por aumento da temperatura à medida que o tempo de reação prossegue, o polímero é removido do reator do segundo estágio ou reatores, e triturado em peças menores num moinho mecânico. As conversões finais de menos que cerca de 90% não são convenientes porque muitos monômeros residuais seriam deixados de lado, afetando as propriedades e manuseio do produto final.

FIGURA 1

Com referência à Figura 1, um processo de batelada de acordo com a presente invenção está esquematicamente demonstrado. Uma solução de radical nitróxi, um monômero acrílico com grupos funcionais e um ou mais monômeros de vinila são adicionados ao tanque 12, que é ligado por meio de uma linha 14 a uma bomba 16. A mistura no tanque 12 é bombeada através da linha 18 para um reator 20. Um catalisador ou iniciador é colocado no tanque 22, que é ligado por uma linha 24 a uma bomba 26. A bomba 26 bombeia o catalisador ou iniciador através de uma linha 28 ao reator 20. O reator 20 é um reator de tanque agitado contínuo e está ligado por uma linha 30 a uma bomba 32. Após o primeiro bloco do copolímero de bloco ser formado no reator 20, o copolímero e monômero não reagidos são bombeados pela bomba 32 através de uma linha 34 para um tanque de misturação 36. Uma solução de um ou mais monômeros de vinila é adicionada para o tanque 38. O conteúdo do tanque 38 flui através de uma linha 40 para uma bomba 42, que bombeia o conteúdo

através de uma linha 44 para um tanque de misturação 36. Esses monômeros tornar-se-ão parte do segundo bloco do copolímero de bloco. O tanque de misturação agitado 36 é ligado por uma linha 46 para uma bomba 48. Após os monômeros
5 adicionais serem cuidadosamente misturados, a solução é bombeada pela bomba 48 através de uma linha 50 para um conjunto de moldes de chapa 52. A conversão no reator 20 fica tipicamente na faixa de cerca de 14 a cerca de 9%. Os moldes de chapa 52 propiciam um segundo vaso de reator, sem
10 agitação, e o calor é mostrado adicionado e removido esquematicamente através de uma linha 54 para um banho térmico 56. Vários métodos podem ser empregados para remover calor, tal como por meio de um reator encamisado ou por circulação dos reagentes através de um trocador de calor. O
15 polímero sólido proveniente dos moldes de chapa é a seguir triturado usando um granulador 58, tipicamente um granulador de faca giratória ou um moinho de martelos. O produto triturado está em seguida pronto para embalagem ou pode, ser, opcionalmente, seco num forno a fim de remover qualquer
20 monômero residual deixado à parte da etapa de polimerização final.

O monômero acrílico com grupos funcionais um ou mais monômeros de vinila, radical nitróxi e iniciador podem ser carregados diretamente ao reator 20. Pelo ajuste ou
25 manipulação da relação de iniciador para monômero e/ou a relação do radical nitróxi para o iniciador, o peso molecular do copolímero pode ser controlado. Exemplos dão dados abaixo, os quais propiciam um maior vislumbre sobre o

impacto dessas relações no peso molecular. Deste modo, a microestrutura do copolímero de bloco pode ser controlada e assim, produzida conforme desejado. O reator 20 foi demonstrado como um reator de tanque agitado contínuo, porém outros tipos de reatores podem ser usados, preferivelmente propiciando algum tipo de agitação. O reator 52 foi demonstrado como um reator de molde em chapa, porém outros tipos de reatores tais como um reator tubular, pode ser usado, propiciando preferivelmente, uma zona de reação inerte.

PROCESSO CONTÍNUO

A presente invenção propicia também um processo contínuo em volume ou em solução para realizar a reação de polimerização compreendendo duas etapas de processo em série como a seguir:

- a) Uma primeira etapa envolvendo aquecimento da mistura de reação num reator de tanque agitado contínuo com conversões de saída entre 14 e 95% em peso, e
- b) uma segunda etapa envolvendo aquecimento num reator amassador-misturador em que a conversão de saída fica entre cerca de 60 e cerca de 100%.

O reator usado na primeira etapa é similar ao recém descrito par ao processo de batelada, ou seja, um reator bem agitado, dotado de um impulsor do tipo helicoidal ou ancora, e dotado de algum meio de troca de calor com o exterior. As conversões preferidas ficam entre cerca de 10-95%, mais preferivelmente 50-90% a temperatura preferidas nesta invenção. Conversões menores que cerca de 10% tornará

o uso do primeiro reator ineficiente e as conversões maiores que cerca de 95% tornarão o processo difícil de controlar, devido a alta viscosidade da mistura de reação e podem aumentar em muito a distribuição do peso molecular do polímero, tornando o material heterogêneo. O segundo reator é um amassador-misturador, como se vê, por exemplo, na Patente U.S. 4.824.257; 5.121.992 e 7.045.581 e na Publicação nº WO200634875, que proporciona mais conversão sem ampliar por demais a distribuição do peso molecular e permite o transporte mais fácil do polímero e remoção do calor. Amassadores-misturadores apresentam distribuições de tempo de resistência menores do que suas contrapartes de tanque agitado, e é do conhecimento da técnica que, para reações de polimerização vivas ou quase-vivas a distribuição do peso molecular do polímero é determinada pela distribuição do tempo de residência do reator. Ainda, visto a conversão no segundo reator ser maior do que no primeiro, a viscosidade também irá ser muito alta, e nessas condições amassadores-misturadores propiciam um modo ideal de transportar o polímero e remover o calor da reação, visto esses reatores, geralmente terem uma melhor relação área-para-volume para troca de calor. Conversões maiores do que cerca de 60% na saída resulta num uso ineficiente do segundo reator, deixando demasiados monômeros não reagidos. Após o segundo reator, o processo deve propiciar algum meio de remover o monômero não reagido, tal como equipamento de desvolatilização ou uma extrusora com respiradouro. O monômero não reagido pode ser recuperado e reciclado ao

processo.

FIGURA 2

Com referência à Figura 2, um processo contínuo 60 é mostrado esquematicamente de acordo com a presente invenção. Uma solução de radical nitróxi, um monômero acrílico com grupos funcionais e um ou mais monômeros de vinila são adicionados ao tanque 62. Os teores do tanque 62 fluem através de uma linha 64 para uma bomba 66, que bombeia os teores através de uma linha para o reator 70, que pode ser um reator de tanque agitado continuamente. Um catalisador ou iniciador é colocado no tanque 72 e o conteúdo do tanque 72 fluem através de uma linha 74 para uma bomba 74, que bombeia o catalisador ou iniciador através de uma linha 8 ao reator 70. O primeiro bloco do copolímero de bloco é formado no reator 70, onde a conversão fica preferivelmente na faixa de cerca de 14 a cerca de 95%. O copolímero e monômero não reagidos fluem do reator 70 através de uma linha 80 para uma bomba 82, que bombeia o fluido através de uma linha 84 para um reator 86 do tipo tubular, que pode ser um amassadeira-misturadora. Uma solução de um ou mais monômeros de vinila é adicionada ao tanque 88. O conteúdo do tanque 88 flui através de uma linha 90 para uma bomba 92, que bombeia o conteúdo através de uma linha 94 ao reator 86. Uma conversão que varia desde cerca de 60 a cerca de 100% é conseguida no reator 86, e o copolímero de bloco e monômeros não reagido fluem do reator 86 através de um alinha 96 para um equipamento de desvolatilização 98. O monômero é recuperado do equipamento de desvolatilização 98 através de

uma linha 100, que flui a um condensador 102. Um condensado se forma e flui através de uma linha 104 ao tanque de condensado 106. O copolímero de bloco é retirado do equipamento desvolatilizador 98 através de uma linha 18 para
5 uma bomba 110 para transferência. O peso molecular médio numérico (Mn) do copolímero de bloco (b) varia entre cerca de 5.000 e cerca de 300.000. O Mn do copolímero de bloco, preferivelmente varia entre cerca de 5.000 e cerca de 200.000, mais preferivelmente entre cerca de 10.000 e cerca
10 de 150.000, e mais preferivelmente entre cerca de 20.000 e cerca de 120.000.

COMPATIBILIZAÇÃO DA MISTURA

Uma outra modalidade desta invenção é o emprego de copolímeros de bloco reativos como compatibilizadores em
15 composições, compreendendo:

(a) 1-98% em peso de um termoplástico com grupos funcionais selecionados do grupo consistindo de: amino, amida, imida, carboxila, carbonila, carbonato éster, anidrido, epóxi, sulfo, sulfonila, sulfinila, sulfidril, ciano e
20 hidroxila;

(b) 0,01-25% em peso de um copolímero de bloco compreendendo:

i) um primeiro bloco compreendendo unidades monoméricas de um monômero acrílico funcionalizado e uni-
25 dades monoméricas de um monômero de vinila; e

ii) um segundo bloco compreendendo unidades monoméricas de um ou mais monômeros de vinila e unidades monoméricas do monômero acrílico funcionalizado no primeiro bloco,

onde o copolímero de bloco contem grupos funcionais capazes de reagir com as frações químicas dos termoplásticos, incluindo os termoplásticos com os grupos funcionais no componente (a), e

- 5 (c) 1-98% em peso de um polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco descrito no componente (b).

A invenção propicia assim, muitas aplicações em que o copolímero de bloco inventivo é empregado como um
10 compatibilizador, que providencia uma composição de matéria para uma mistura compatibilizada bem como um método de uso para o compatibilizador.

Polímeros miscíveis ou compatível com o primeiro bloco do copolímero de bloco supracitado, incluem os que
15 podem ser descritos como homopolímeros hidrogenados ou parcialmente hidrogenados e polímeros de bloco aleatórios, afunilados (copolímeros, incluindo terpolímeros, tetrapolímeros etc), de dienos conjugados, e/ou compostos monovinil aromáticos. Os dienos conjugados incluem isopreno, buta-
20 dieno, 2,3-dimetilbutadieno e/ou mais destes, tais como isopreno e butadieno. Os compostos monovinil aromáticos incluem quaisquer das seguintes misturas dos mesmos: compostos monovinil monoaromáticos, tais como estireno ou estirenos alquilados substituídos nos átomos de carbono alfa do
25 estireno, tal como alfa-metilestireno, ou nos carbonos do anel tais como o-, m-, p-, metilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, butilestireno, isobutilestireno, terc-butilestireno (por exemplo, para-terc-butil-

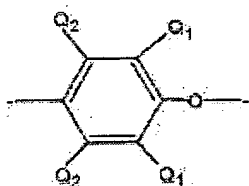
estireno). Também incluídos estão vinilxilenos, metiletil estirenos e etilvinilestireno. Exemplos específicos incluem polímero aleatórios de butadieno e/ou isopreno e polímeros de isopreno e/ou butadieno e estireno e também polímeros éster-específicos tais como poliestireno sindiotático. Copolímeros de bloco típicos incluem poliestireno-poliisopreno, poliestireno-polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poliestireno-etileno-butileno-poliestireno, polivinil cicloexano-poliisopreno hidrogenado, e polivinil cicloexano-polibutadieno hidrogenado. Polímeros afunilados incluem os dos monômeros antecedentes pelos métodos conhecidos na técnica. Outros polímeros não estirênicos miscíveis ou compatíveis com o segundo bloco do copolímero incluem, sem limitação éter de polifenileno (PPE), éter polivinil metílico e tetrametil policarbonato, metacrilato de metila, acrilatos alquil substituídos, metacrilatos alquil substituídos e seus copolímeros com estireno. Também compreendem poliolefinas, onde o termo poliolefina é indicado como um polímero, cuja maior parte desses monômeros são olefinas e podem ser polietileno, polipropileno, ou copolímero de etileno e ou propileno ou acetato de vinila. Também compreendem engenharia termoplástica tal como policarbonatos alifáticos e aromáticos (tais como policarbonato de bisfenol A), poliésteres (tais como tereftalato de polibutileno e tereftalato de polietileno, poliamidas, poliacetal, éter de polifenileno ou misturas destes. Todos esses termoplásticos engenheirados são preparados de acordo com processos comerciais conhecidos. Referência a tais processos pode ser

encontrada em publicações técnicas como Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, 1988, sob o respectivo título do tópico de polímero termoplástico.

Polímeros Termoplásticos que têm Grupos Funcionais

5 Polímeros termoplásticos preferidos com grupos funcionais são selecionados do grupo consistindo de policarbonatos alifáticos e aromáticos (tais como policarbonato de bisfenol A), poliéteres (tais como tereftalato de polibutileno e tereftalato de polietileno), poliamidas, poliacet-
10 tal, éter de polifenileno, poliolefinas com funcionalidades epóxi, anidrido ou ácido, polissulfonas, poliuretanos e misturas destes. Todos esses termoplásticos são preparados de acordo com processos comerciais conhecidos. É feita referência a esses processos nas publicações técnicas tais
15 como Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, 1988, sob os respectivos cabeçalhos do tópico de polímero termoplástico. Seguem-se detalhes específicos de termoplásticos engenheirados por policondensação.

Os éteres de polifenileno e poliamidas da presente
20 invenção são como descritos na Patente U.S. 5.290.863, ora incorporada por referência. Os éteres de polifenileno compreendem uma série de unidades estruturais com a fórmula:



(I)

Em cada uma dessas unidades, cada Q1 independente é independentemente halogênio, alquila inferior primário ou

secundário, (ou seja, alquila contendo até 7 átomos de carbono), fenila, haloalquila, aminoalquila, hidrocarbonóxi, ou haloidrocarbonóxi, onde pelo menos dois átomos de carbono separam os átomos de halogênio e oxigênio e cada Q1 é
5 independentemente hidrogênio, halogênio, alquila inferior primário ou secundário, fenila, haloalquila, hidrocarbonóxi ou haloidrocarbonóxi como indicado para Q1.

Exemplos de grupos alquila inferior primários adequados são metila, etila, n-propila, n-butila, isobutila,
10 n-amila, isomila, 2-metilbutila, n-hexila, 2,3-dimetilbutila, 2-, 3- ou 4-metilpentila e os correspondentes grupos heptila. Exemplos de alquila inferior secundários são isopropila e sec-butila.

Preferivelmente, quaisquer radicais alquila são de
15 cadeia linear ao invés de ramificada. Frequentemente cada Q1 é alquila ou fenila, especialmente C1-4 alquila, e cada Q2 é hidrogênio. Éteres de polifenileno adequados são revelados num grande número de patentes.

Os éteres de polifenileno são tipicamente prepa-
20 rados pelo acoplamento oxidativo de pelo menos um composto monoidroxiaromático correspondente. Particularmente úteis e prontamente disponíveis são compostos monoidroxiaromáticos como 2,6-xilenol, onde cada Q1 é metila, e cada Q2 é hidrogênio e onde o polímero resultante é caracterizado como um
25 éter de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno) e 2,3,6-trimetilfenol, onde cada Q1 e um Q2 ao metila e o outro Q2 é hidrogênio.

Ambos os éteres homopoliméricos e copolímericos de

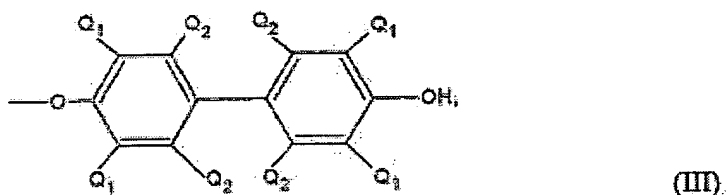
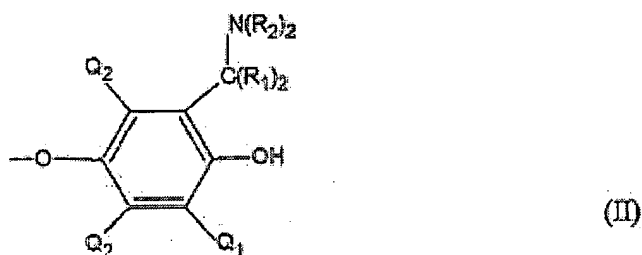
polifenileno estão incluídos. Homopolímeros adequados são os que contém, por exemplo, unidades éter de 2,6-dimetil-1,4-fenileno. Copolímeros adequados incluem copolímeros aleatórios contendo tais unidades em combinação, por exemplo, com
5 unidades éter de 2,3,6-trimetil-1,4-fenileno. Muitos copolímeros aleatórios adequados, bem como homopolímero estão revelados na literatura de patente.

Também estão incluídos os éteres de polifenileno contendo frações que modificam propriedades tais como peso
10 molecular, viscosidade em fusão, e/ou resistência ao impacto. Tais polímeros estão descritos na literatura de patente e podem ser preparados por enxertia sobre o éter de polifenileno de modo conhecido tal como monômeros de vinila como acrilonitrila e compostos vinil aromáticos (por exemplo,
15 estireno), ou tais polímeros como poliestirenos ou elastômero. O produto, contém tipicamente, frações tanto enxertadas como não enxertadas. Outros polímeros adequados são os éteres de polifenileno acoplados em que o agente de acoplamento é reagido de modo conhecido com os grupos
20 hidróxi das duas cadeias de éter de polifenileno para produzir um polímero de maior peso molecular contendo o produto de reação dos grupos hidróxi e o agente de acoplamento. Agentes de acoplamento ilustrativos são policarbonatos quinona, heterociclos e formas de baixo peso
25 molecular.

O éter de polifenileno em geral, possui um peso molecular médio numérico na faixa de cerca de 3.000-40.000 e um peso molecular médio ponderal dentro da faixa de cerca de

20.000-80.000, conforme determinado por cromatografia de permeação de gel. Sua viscosidade intrínseca fica, o mais das vezes, na faixa de cerca de 0,15-0,16 dl/g, conforme medido em clorofórmio a 25°C.

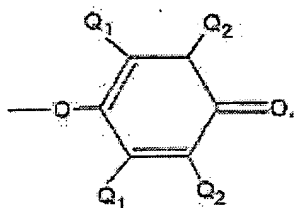
- 5 Os éteres de polifenileno que podem ser empregados para fins desta invenção incluem os que compreendem moléculas com pelo menos um dos grupos terminais das fórmulas:



- onde Q1 e Q2 são conforme anteriormente indicados; cada R1 é independentemente hidrogênio, ou alquila, com a condição de que o número total de átomos de carbono em ambos os radicais R1 seja 6 ou menos; e cada R2 é independentemente hidrogênio ou um radical alquila primário C1-6. Preferivelmente, cada R1 é hidrogênio e cada R2 é alquila, especialmente metila ou n-butila.

- 15 Polímeros contendo os grupos terminais substituídos com aminoalquila de fórmula (II) podem ser obtidos por incorporação de uma monoamina primária ou secundária apropriada como um dos constituintes da mistura de reação de acoplamento oxidativo, especialmente quando é usado um

catalisador contendo cobre ou manganês. Tais aminas, especialmente as dialquilaminas e preferivelmente di-n-butilamina e dimetilaminas, freqüentemente tornam-se quimicamente ligadas ao éter de polifenileno, o mais das vezes por substituição de um dos átomos de hidrogênio α em um ou mais radicais Q1. O sítio principal de reação é o radical Q1 adjacente ao grupo hidróxi na unidade terminal da cadeia polimérica. Durante ulterior processamento e/ou mistura, os grupos terminais substituídos com aminoalquila podem sofrer várias reações, provavelmente, envolvendo um intermediário do tipo metido-quinona de fórmula:



(IV)

com numerosos efeitos benéficos quase sempre incluindo um aumento na resistência ao impacto e compatibilização com outros componentes da mistura, como assinalado na referência citada na Patente U.S. 5.290.563.

Ficará evidente aos versados na técnica a partir do precedente, que os éteres de polifenileno abrangidos para uso na presente invenção incluem todos os atualmente conhecidos, independente de variações nas unidades estruturais ou características químicas auxiliares.

Poliamidas incluídas na presente invenção são as preparadas pela polimerização de um ácido monoamino-monocarboxílico ou uma lactama do mesmo, com pelo menos 2 átomos de carbono, entre o grupo amino e ácido carboxílico, de

proporções substancialmente equimolares de uma diamina que contém pelo menos 2 átomos de carbono entre os grupos amino e um ácido dicarboxílico, ou de um ácido monoamina carboxílico ou uma lactama do mesmo, conforme indicado supra juntamente
5 com proporções substancialmente equimolares de uma diamina e um ácido dicarboxílico. O termo proporções "substancialmente equimolares" inclui, tanto proporções estritamente equimolares, como leves divergências destas das quais estão envolvidas em técnicas convencionais para estabilização da
10 viscosidade das poliamidas resultantes. O ácido dicarboxílico pode ser usado na forma de um seu derivado funcional, por exemplo, um éster ou cloreto de ácido.

Exemplos dos ácidos monoamino-monocarboxílico supracitados ou lactamas destes, que são de utilidade na
15 preparação das poliamidas incluem os compostos contendo de 2 a 16 átomos de carbono, entre os grupos amino e ácido carboxílico, tais átomos de carbono formando um anel contendo o grupo CO(NH) no caso de uma lactama. Como exemplos particulares de ácidos aminocarboxílico e lactamas
20 pode-se mencionar - ácido aminocapróico, butirolactama, pivalolactama, -caprolactama, caprilactama, enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama e ácidos 3- e 4- amino-benzóicos.

Diaminas adequadas para emprego na preparação de
25 poliamidas incluem a cadeia alquila linear ou ramificada, aril e alcaril diaminas. Diaminas ilustrativas são trimetilenodiamina, tetrametilenodiamina, pentametilenodiamina, octametilenodiamina, hexametilenodiamina (que é

freqüentemente preferida), trimetilexametilenodiamina, m-fenilenodiamina e m-xilenodiamina.

Os ácidos dicarboxílicos podem ser representados pela fórmula



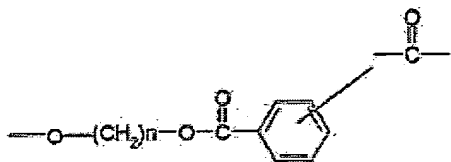
5 onde B é um grupo alifático ou aromático divalente contendo pelo menos 2 átomos de carbono. Exemplos de ácido alifáticos são ácido sebácico, ácido octadecanodióico, ácido subérico, ácido glutárico, ácido pimélico e ácido adípico.

Tanto poliamidas cristalinas como amorfas, podem
10 ser empregadas com as espécies cristalinas que são preferidas por motivos de sua resistência a solvente. Exemplos típicos de poliamidas ou náilons, como são algumas vezes chamadas, incluem, sem limitação, poliamida-6 (policaprolactama), 6,6 (poliexametileno adipamida), 11, 12, 4,6, 6,10 e
15 6,12, bem como poliamidas de ácido tereftálico e/ou ácido isoftálico e trimetilexametilenodiamina; do ácido adípico e m-xilenodiaminas; do ácido adípico, ácido azeláico e 2,2-bis(para-aminofenil)propano ou 2,2-bis-(para-aminocicloexil)propano e ácido tereftálico e 4,4'-diaminocicloexilme-
20 tano. Misturas e/ou copolímeros de dois ou mais das poliamidas ou prepolímeros precedentes dos mesmos, respectivamente, também se encontram no escopo da presente invenção. Poliamidas preferidas são poliamida-6, 4,6, 6,6, 6,9, 6,10, 6,12, 11 e 12, mais preferivelmente poliamida-
25 6,6. Poliamidas termoplásticas comercialmente disponíveis podem ser empregadas com vantagem na prática desta invenção, com poliamidas lineares cristalinas com um ponto de fusão

entre 165 e 230°C sendo preferidas.

Poliésteres que podem ser empregadas como um componente nas composições a inc são em geral, relativamente de peso molecular alto e podem ser polímeros lineares ou ramificados. Estes incluem poliésteres, tais como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polícicloexano-bis-metileno (PCT) e elastomérico termoplástico ou combinações desses poliésteres elastoméricos termoplásticos com outros poliésteres supra tais como PBT. Poliésteres adequados para as composições da presente invenção incluem, em geral, produtos da condensação linear saturada de dióis e ácido dicarboxílicos ou seus derivados reativos. Preferivelmente, eles são ésteres de glicol poliméricos do ácido tereftálico e ácido isoftálico. esses polímeros dão comercialmente disponíveis ou podem ser preparados por meios conhecidos, tais como pela alcoólise de ésteres do ácido ftálico com um glicol e subsequente polimerização, por aquecimento de glicóis com os ácidos livres ou com derivados de halogeneto dos mesmos e processos similares. Tais polímeros e métodos par sua preparação estão descritos ainda nas referencias citadas na Patente U.S. n° 5.290.863, e algures.

Poliésteres preferidos são da família que compreendem tereftalatos ou isoftalatos de glicol polimérico de alto peso molecular, tendo unidades repetitivas de fórmula:



(VI)

onde n é um numero total de dois a dez, e mais comumente de dois a quatro, e misturas de tais ésteres, incluindo copoliésteres de ácidos tereftálico e isoftálico de até 30 unidades isoftálicas a 30 mol por cento.

5 Poliésteres especialmente preferidos são poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de 1,4-butileno).

Especialmente favorecidos quando é importante uma alta resistência à fusão são resinas de poli(tereftalato de 1,4-butileno) de alta viscosidade em fusão ramificadas, incluindo pequenas quantidades, por exemplo, de até 5 mol% com base nas unidades de tereftalato, de um componente de ramificação contendo pelo menos três grupos formadores de éster. O componente de ramificação pode ser um que propicie ramificação na parte da unidade ácido do poliéter, ou na parte da unidade glicol ou ele pode ser um híbrido. Ilustrativo desses componentes de ramificação são ácidos tri- ou tetracarboxílicos tais como ácido trimésico, ácido piromelítico, e seus ésteres de alquila inferiores e similar, ou preferivelmente tetróis, tais como penta-
10 eritritol, trióis, tais como trimetilolpropano ou ácidos diidróxi carboxílicos e ácidos hidroxidicarboxílicos e derivados tais como hidroxitereftalato de dimetila e similar. A adição de um poliepóxido, tal como isocianurato de triglicidila, que é conhecido por aumentar a viscosidade da fase poliéster através da ramificação pode auxiliar na
25 melhora das propriedades físicas das presentes combinações.

As resinas poli(tereftalato de 1,4-butileno) ramificadas e sua preparação está descrita na Patente U.S.

n° 3.953.404.

Ilustrativamente, os poliésteres de alto peso molecular úteis na prática desta invenção têm uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,2 decilitros por grama, e mais comumente de cerca de 0,4 a 1,5 decilitros por grama conforme medido em solução em orto-clorofenil ou uma mistura 60/40 de fenol/tetracloroetano a 25°-30°C.

Os poliésteres lineares incluem poli(dicarboxilatos de alquilenos) termoplásticos e seus análogos alicíclicos. Eles compreendem, tipicamente unidades estruturais de fórmula:



onde R₈ é um radical hidrocarboneto alifático ou alicíclico contendo de cerca de 2 a 10 e normalmente cerca de 2 a 8 átomos de carbono, e A₂ é um radical aromático divalente contendo cerca de 6 a 2 átomos de carbono. Eles são normalmente preparados pela reação de pelo menos um diol tal como etileno glicol, 1,4-butanodiol ou 1,4-cicloexanodimetanol com pelo menos um ácido dicarboxílico aromático tal como ácido isoftálico ou ácido tereftálico, ou um seu éster alquílico inferior. Os tereftalatos de polialquilenos, particularmente, tereftalato de polietileno e polibutileno e especialmente o último, são preferidos. Esses poliésteres são conhecidos na técnica como ilustrados pela referência citada na Patente U.S. 5.290.863.

Os poliésteres lineares, geralmente têm pesos moleculares médio numéricos na faixa de 20.000 a 70.000,

conforme determinado pela viscosidade intrínseca a 30°C numa mistura de 60% em peso de fenil e 40% de 1,1,2,2-tetraclo-roetano. Quando a resistência a distorção pelo calor é um fator importante, o peso molecular do poliéster deve ser
5 relativamente alto, tipicamente acima de 40.000.

Os polycarbonatos adequados para uso nas presentes composições incluem polycarbonatos alifáticos e aromáticos. Materiais de partida pra polycarbonatos alifáticos são dióis e carbonato,s, por exemplo, dietil ou difenil carbonatos que
10 são obtidos pela fosgenação de compostos hidróxi ou 1,3-dioxolan-2-onas formadas de CO₂ e oxiranos. Polycarbonatos alifáticos também podem ser preparados de 1,3-dioxan-2-onas obtidos pela despolimerização térmica dos correspondentes polycarbonatos.

15 Métodos vigentes para preparação de polycarbonatos alifáticos incluem a transesterificação de dióis com dialquil carbonatos inferiores, dioxolanonas ou difenil carbonatos na presença de catalisadores tais como compostos de metal alcalinos, compostos de estanho e titânio. A poli-
20 merização de abertura de anel de carbonatos cíclicos de seis membros (1,3-dioxan-2-onas) na presença de carbonatos bicíclicos que agem como agentes de reticulação, conduz à termo-cura rígida, tenaz. Polycarbonatos reticulados com propriedades excelentes também são obtidos pela polime-
25 rização de radical livre de bis(alilcarbonato de dietileno glicol. Com base no carbonato de etileno glicol, outras vias de fosgênio foram descobertas, iniciando com CO₂ com uréia ou um dialquil carbonato como um intermediário ou de CO.

Outras vias envolvem a polimerização de abertura de anel catiônica ou de radical livre de orto-ésteres cíclicos de ácido carbônico. Essas reações conferem poliéter policarbonatos.

5 Os pesos moleculares dos policarbonatos lineares alifáticos são dependentes do processo e fica entre 500 e 5000. Policarbonatos com pesos moleculares até cerca de 30.000 são obtidos por transesterificação, enquanto aqueles com um peso molecular maior do que 50.000 são preparados
10 pela polimerização de carbonatos dotados de anéis de seis membros.

Dentre os policarbonatos preferidos estão os homopolímeros de policarbonato aromático. As unidades estruturais em tais homopolímeros têm, geralmente a fórmula:



15 onde A₃ é um radical aromático. Radicais A₃ adequados incluem m-fenileno, p-fenileno, 4,4'-bifenileno, 2,2-bis(4-fenileno)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-fenileno)propano e radicais semelhantes tais como os que correspondem aos compostos diidroaromáticos apresentados pelo nome ou
20 fórmula, genericamente ou especificamente na Patente U.S. 4.217.438. Estão incluídos também radicais contendo frações que não de hidrocarboneto. Estes podem ser substituintes tais com cloro, nitro, alcóxi e similar, e também radicais de ligação, tais como tio, sulfóxi, sulfona, éster, amida,
25 éter e carbonila. mais freqüentemente, contudo, os radicais A₃ são radicais hidrocarboneto.

Os radicais A3 preferivelmente têm a fórmula:



onde cada um de A4 e A5 é um radical aromático divalente de único anel e Y é um radical em ponte onde um ou dois átomos separam A4 de A5. As ligações de Valencia livre na fórmula IX estão em geral, ns posições meta- ou para- de A4 e A5 em relação a Y. Tais valores A3 podem ser considerados como derivados de bisfenóis de fórmula HO (A4 (& (A5 (OH. Referencia freqüente a bisfenóis serão feitas a seguir, mas deve ficar entendido que valores A3 derivados de compostos adequados diferentes de bisfenóis podem ser empregados conforme o caso.

Na fórmula IX, os valores A4 e A5 podem ser fenileno não substituído ou derivados substituídos do mesmo, sendo os substituintes ilustrativos um ou mais frações alquila, alquenila (por exemplo, frações reticuláveis de enxerto tais como vinila e alila), halo (especialmente cloro e/ou bromo), nitro, alcóxi e similares. Radicais fenileno não substituídos são preferidos. Ambos A4 e A5 são de preferência, para-fenileno, embora ambos possam ser orto- ou meta-fenileno ou um pode ser o-fenileno ou m-fenileno e o outro para-fenileno.

O radical formador de ponte Y, é um em que um ou dois átomos, preferivelmente um, separa A4 de A5. É com freqüência um radical hidrocarboneto e, particularmente um radical saturado, tal como metileno, cicloexilmetileno, 2-[2,2,1]bicicloexilmetileno, etileno, 2,2-propileno, 1,1-(2,2-dimetilpropileno), 1,1-cicloexileno, 1,1-ciclopentade-

cileno, 1,1-ciclododecileno ou 2,2-adamantileno, especialmente um radical gemalquileno. Também se incluem, entretanto, os radicais insaturados os quais são totalmente ou parcialmente compostos de átomos diferentes de carbono e hidrogênio. Exemplos de tais radicais são 2,2-dicloroetilideno, carbonila, tio, oxi, e sulfona. Por motivos de disponibilidade e capacidade de adequação em particular, para fins desta invenção, o radical preferido de Fórmula IX é o radical 2,2-bis(4-fenileno)propano, que é derivado de bisfenol-A e em que Y é isopropilideno e A4 e A5 são cada qual, para-fenileno.

Vários métodos de preparar homopolímeros de policarbonato são conhecidos. Eles incluem métodos interfaciais e outros em que o fosgênio é reagido com bisfenóis, métodos de transesterificação, em que os bisfenóis são reagidos com diaril carbonatos e métodos envolvendo conversão de oligômeros de policarbonato cíclico em policarbonatos lineares. O último método está descrito nas Patentes U.S. 4.605.731 e 4.644.053.

Um fenol poliídrico preferido é um fenol diídrico tal como bisfenol A. Resinas de policarbonato adequadas para a prática da presente invenção podem ser qualquer resina de policarbonato comercial. O peso molecular médio ponderal das resinas de policarbonato adequadas (conforme determinado por cromatografia de permeação com gel relativo a poliestireno) podem variar desde cerca de 20.000 a cerca de 500.000, preferivelmente de cerca de 40.000 a cerca de 400.000. Contudo, as composições em que policarbonatos têm um peso

molecular na faixa de cerca de 80.000-200.000 têm frequentemente, propriedades favoráveis.

É também possível na mistura polimérica de acordo com a invenção o uso de uma mistura de diferentes policarbonatos conforme mencionado antes como um policarbonato aromático.

Uso do Copolímero de Bloco com um Compatibilizador

Geralmente, um mínimo de cerca de 0,5% em peso do copolímero de bloco reativo da invenção e preferivelmente, uma faixa de cerca de 1 a cerca de 7 será suficiente para observar os efeitos de compatibilização na engenharia das composições de mistura empregados, tal como melhora nas propriedades mecânicas. O copolímero de bloco também pode ser usado em quantidades maiores do que a mínima, porém limitada a uma faixa, de modo que irá afetar positivamente as características da mistura sem degradar, substancialmente outras características pensadas. Assim combinações típicas compreenderão: (a) termoplástico com grupos funcionais, 98-1% em peso (b) polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco, 1-98% em peso e (c) copolímero de bloco reativo, 1-20% em peso. Combinações preferidas desta invenção compreendem de cerca de 40 a cerca de 90% em peso de termoplásticos tendo grupos funcionais, 10-60% em peso do termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco e cerca de 2 a cerca de 5% em peso do copolímero de bloco reativo. Esta faixa de composição irá produzir, normalmente materiais com propriedades de impacto aperfeiçoadas e resistência mecânica.

Geralmente, as composições de mistura da invenção podem ser preparadas por mistura do termoplástico com grupos funcionais, o termoplástico miscível/compatível com um dos blocos do copolímero e do copolímero de bloco reativo da invenção, em qualquer ordem, submetendo a mistura a temperaturas suficientes para liquefazer a mistura, por exemplo, 180°C e acima desta. Tal misturação e aquecimento pode ser realizada usando equipamento de processamento polimérico convencional conhecido da técnica, tal com misturadores de batelada, extrusoras de parafuso simples ou múltiplos, amassadeiras contínuas, etc. Além disso, as composições compatibilizadas da presente invenção podem conter vários aditivos, por exemplo, estabilizantes, retardantes de chama, antioxidantes, cargas, auxiliares de processamento e pigmentos em quantidades normais e convencionais, dependentes do uso final desejado. Como exemplos das cargas, pode-se mencionar, óxidos metálicos tais como óxido de ferro e níquel, não metais, como fibra de carbono, silicatos (por exemplo, mica, silicato de alumínio (argila), dióxido de titânio, flocos de vidro, contas de vidro, fibras de vidro, fibras poliméricas etc. Caso sejam usados aditivos convencionais e cargas estes dão mecanicamente misturados e as composições da invenção são então moldadas em métodos conhecidos.

25 Aplicações Adicionais para o Copolímero de Bloco como um
 Compatibilizador

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é policarbonato e o polímero

termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é poliestireno.

5 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é polycarbonato e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é poliestireno de alto impacto.

10 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é polycarbonato e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é poliestireno de alto impacto, e de modo ap reparar a composições o copolímero de bloco funcionalizado é misturado em fusão primeiramente, com uma resina de polycarbonato que foi previamente hidrolisada para aumentar o número de grupos funcionais disponíveis. O
15 produto desta etapa de extrusão é seco e a seguir processado em fusão com mais polycarbonato e poliestireno de alto impacto para preparar a composição final.

20 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é polycarbonato e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero de estireno, acrilonitrila e butadieno (ABS).

25 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é polycarbonato e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero de estireno, acrilonitrila e acrilato de n-butila.

Numa modalidade específica o polímero termoplás-

tico com grupos funcionais é policarbonato e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é estireno, acrilonitrila, butadieno e acrilato de n-butila.

5 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é policarbonato e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um éter de polifenileno.

10 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é policarbonato e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é uma mistura de poliestireno de alto impacto e éter de polifenileno.

15 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é policarbonato e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero de bloco hidrogenado de estireno e um monômero dieno.

20 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é policarbonato e copolímero de bloco reativo compreende metacrilato de glicidila como o monômeros acrílico funcionalizado e estireno como o monômeros de vinila no primeiro e no segundo bloco.

25 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é policarbonato e o copolímero de bloco reativo compreende metacrilato de glicidila como o monômeros acrílico funcionalizado e estireno como o monômeros de vinila no primeiro bloco. Os monômeros de vinila no

segundo bloco são estireno e N-fenilmaleimida.

5 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é policarbonato e o copolímero de bloco reativo compreende metacrilato de glicidila como o monômero acrílico funcionalizado e estireno como o monômero de vinila no primeiro bloco. Os monômeros de vinila no segundo bloco são estireno, N-fenilmaleimida e metacrilato de metila.

10 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é policarbonato e o copolímero de bloco reativo compreende metacrilato de glicidila como o monômero acrílico funcionalizado e estireno como o monômero de vinila no primeiro bloco. Os monômeros de vinila no segundo bloco são estireno, metacrilato de metila e acrilato
15 de butila.

 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o polímero termoplástico
20 miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero de bloco de estireno e um monômero de dieno.

 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo
25 consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero acrílico de estireno.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o polímero termoplástico
5 miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é poliestireno.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de
10 polietileno e misturas destes e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é poliestireno de alto impacto.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo
15 consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero de estireno, acrilonitrila e butadieno.

20 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de
25 bloco é um copolímero de estireno, acrilonitrila e acrilato de n-butila.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo

consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero de estireno, acrilonitrila, butadieno e acrilato de n-butila.

10 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o copolímero de bloco reativo compreende metacrilato de glicidila como o monômero acrílico funcionalizado e estireno como o monômero de vinila no primeiro e segundo bloco.

15 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o copolímero de bloco reativo compreende metacrilato de glicidila como o monômero acrílico funcionalizado e estireno como o monômero de vinila no primeiro bloco. Os monômeros de vinila no segundo bloco são estireno e N-fenilmaleimida,.

25 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o copolímero de bloco reativo compreende metacrilato de glicidila como o monômero acrílico funcionalizado e estireno como o monômero de vinila no primeiro bloco. Os monômeros de vinila no segundo bloco são estireno e N-fenilmaleimida, e metacrilato de metila.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno e misturas destes e o copolímero de bloco reativo compreende metacrilato de glicidila como o monômero acrílico funcionalizado e estireno como o monômero de vinila no primeiro bloco. Os monômeros de vinila no segundo bloco são estireno, metacrilato de metila e acrilato de butila.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de polipentametileno carboxamida, poliexametileno adipamida e misturas destes, e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é poliestireno.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de polipentametileno carboxamida, poliexametileno adipamida e misturas destes, e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é poliestireno de alto impacto.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de polipentametileno carboxamida, poliexametileno adipamida e misturas destes, e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero de estireno, acrilonitrila e butadieno.

Numa modalidade específica o polímero termoplás-

tico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de polipentametileno carboxamida, poliexametilen
leno adipamida e misturas destes, e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de
5 bloco é um copolímero de estireno, acrilonitrila e acrilato de n-butila.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de polipentametileno carboxamida, poliexametilen
10 leno adipamida e misturas destes, e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é um copolímero de estireno, acrilonitrila, butadieno e acrilato de n-butila.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de polipentametileno carboxamida, poliexametilen
15 leno adipamida e misturas destes, e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco é éter de polifenileno.

20 Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo consistindo de polipentametileno carboxamida, poliexametilen
leno adipamida e misturas destes, e o polímero termoplástico miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de
25 bloco é uma mistura de poliestireno e éter de polifenileno de alto impacto.

Numa modalidade específica o polímero termoplástico com grupos funcionais é selecionado de um grupo

consistindo de polipentametileno carboxamida, poliexametilen
leno adipamida e misturas destes, e o polímero termoplástico
miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de
bloco é um copolímero de bloco hidrogenado de estireno e um
5 monômero de dieno.

Composições em Mistura

Geralmente, um mínimo de cerca de 0,5 % em peso do
copolímero de bloco reativo da invenção e, preferivelmente
uma faixa de cerca de 1 a cerca de 7% em peso será sufi-
10 ciente para observar os efeitos de compatibilização nas
composições de mistura termoplástica usadas, tal como
melhora nas propriedades mecânicas. O copolímero de bloco
também pode ser empregado em quantidades maiores do que o
mínimo, porém limitado a uma faixa de modo que irá afetar,
15 positivamente, as características da mistura sem degradar,
substancialmente, outras características que se tem em
mente. Assim, combinações típicas compreenderão, o seguinte:
(a) polímero termoplástico como grupo funcionais, 98-1% em
peso (b) polímero termoplástico miscível ou compatível com o
20 segundo bloco do copolímero de bloco, 1-98% em peso; e (c)
copolímero de bloco reativo, 1-20% em peso. Combinações
preferidas desta invenção compreendem de cerca de 40 a cerca
de 90% em peso de polímeros termoplásticos com grupos
funcionais, 10-60% em peso de polímeros termoplásticos
25 miscíveis ou compatíveis com poliestireno e cerca de 2 a
cerca de 5% em peso do copolímero de bloco reativo. Esta
faixa de composições irá render normalmente, materiais com
propriedades ao impacto e resistência mecânica aperfei-

çoadas.

Geralmente, as composições de mistura da invenção podem ser preparadas por misturação do polímero termoplástico com grupos funcionais, o termoplástico miscível/ 5 compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco e o copolímero de bloco reativo da invenção, em qualquer ordem submetendo-s a mistura a temperaturas suficientes para fundir a mistura, por exemplo, 180°C e acima desta. Tal mistura e aquecimento podem ser realizados usando equipa- 10 mento de processamento polimérico convencional conhecido da técnica, tal como misturadores em batelada, extrusoras de parafuso simples ou múltiplo, misturadoras contínuas, etc. Além disso, as composições compatibilizadas da presente invenção podem conter vários aditivos, por exemplo, 15 estabilizantes, retardantes de chama, antioxidantes, cargas, auxiliares de processamento e pigmentos em quantidades normais e convencionais, dependendo do uso final pretendido. Como exemplos das cargas, pode-se mencionar, por exemplo, óxidos metálicos tais como óxido de ferro, e níquel, não 20 metais como fibra de carbono, silicatos, (por exemplo, mica, silicato de alumínio (argila)), dióxido de titânio, flocos de vidro, contas de vidro, fibras de vidro, fibras poliméricas, etc. Caso sejam usados, os aditivos convencionais e as cargas são mecanicamente misturadas e as composições da 25 invenção são a seguir moldadas nos métodos conhecidos.

Camada de Vedação

Os copolímeros de bloco funcionais também podem ser usados como compatibilizadores para os polímeros termo-

plásticos como um material de camada de vedação para ligar adesivamente, camadas de filme plástico umas às outras, formando uma estrutura laminada do mesmo. O processo comum para uso de camadas de vedação envolve a extrusão de duas
5 camadas de plástico e uma camada de vedação, onde a camada de vedação está localizada entre as duas camadas de plástico.

Emprego com Argilas

Uma mistura dos copolímeros de bloco funcionais e
10 argila pode ser usada para incorporar e dispersar, eficazmente, argilas em polímeros termoplásticos. Polímeros termoplástico, incluem os que podem ser descritos como homopolímeros hidrogenados ou parcialmente hidrogenados, e polímeros aleatórios, afunilados ou de bloco (copolímero,
15 incluindo terpolímeros, tetrapolímeros, etc.) de dienos conjugados e/ou compostos monovinil aromáticos. Os dienos conjugados incluem isopreno, butadieno, 2,3-dimetilbutadieno e/ou misturas destes, tais como isopreno e butadieno. Os compostos monovinil aromáticos incluem quaisquer dos
20 seguintes e misturas dos mesmos: compostos monovinil monoaromáticos, tais como estireno ou estirenos alquilados substituídos nos átomos de carbono alfa do estireno, tal como alfa-metilestireno, ou no carbono do anel, tal como o-, m-, para-metilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, butilestireno, isobutilestireno, terc-
25 butilestireno (por exemplo, para-terc-butilestireno). Também se incluem vinilxilenos, metiletil estireno, e etilvinilestireno. Exemplos específicos incluem polímeros aleató-

rios de butadieno e/ou isopreno e polímeros de isopreno e/ou butadieno e estireno e também polímeros estero-específicos, tais como poliestireno sindiotático. Copolímeros de bloco típicos incluem poliestireno-poliisopreno, poliestireno-
5 polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poliestireno-etilenobutileno-poliestireno, poliisopreno hidrogenado-polivinil cicloexano, e polivinil cicloexano-polibutadieno hidrogenado. Polímeros afunilados incluem aqueles dos monômeros anteriores preparados pelos métodos
10 conhecidos da técnica. Outros polímeros não estirênicos miscíveis ou compatíveis com o segundo bloco do copolímero, incluem, sem limitação, éter de polifenileno (PPE) éter polivinil metílico e policarbonato de tetrametila, metacrilato de metila, acrilatos alquil substituídos, metacri-
15 latos alquil substituídos e seus copolímeros com estireno. Ele também compreende poliolefinas onde o termo poliolefina é indicado como um polímero cuja maioria dos monômeros são olefinas e podem ser polietileno, polipropileno, ou copolí-
meros de etileno e, ou propileno ou acetato de vinila. Ele
20 também compreende engenharia de termoplásticos, tal como policarbonatos alifáticos e aromáticos (tal como policarbonato de bisfenol A), poliésteres (tais como tereftalato de polibutileno) e tereftalato de polietileno, poliamidas, poliacetal, éter de polifenileno ou misturas destes. Todos
25 esses termoplásticos engenheirados são preparados de acordo com processos comerciais bem conhecidos. Referências a tais processos podem ser encontrados em publicações técnicas tais como Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John

Wiley and Sons, 1988, sob o respectivo título do tópico de polímero termoplástico engenheirado.

Uma mistura dos copolímeros de bloco funcionais e argila pode ser usada para incorporar e dispersar, eficazmente argilas aos polímeros funcionais. Polímeros funcionais incluem, sem limitação, policarbonatos alifáticos e aromáticos (tais como policarbonato de bisfenol A), poliésteres (tais como tereftalato de polibutileno e tereftalato de polietileno, poliamidas, poliacetal, éter de polifenileno, poliolefinas com epóxi, anidrido ou funcionalidades ácido, polissulfonas, poliuretanos e misturas destes.

Uma mistura dos copolímeros de bloco funcionais, argila e uma poliolefina funcionalizada pode ser empregada para incorporar e dispersar, eficazmente, as argilas às poliolefinas não funcionais e melhorar suas propriedades mecânicas.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir ilustram uma série de aspectos da presente invenção. Uma gama de propriedades pode ser obtida em diferentes combinações, simplesmente alterando o peso molecular do bloco do compatibilizador, a quantidade dos monômeros reativos e a conversão do primeiro bloco. Os exemplos a seguir ilustram a invenção em mais detalhes, porém estes não devem ser construídos como imitantes da presente invenção, aos exemplos dados. O escopo da invenção é adequadamente determinado pelas reivindicações que, se encontram, no final, sob consideração.

Preparação dos Copolímeros de Dibloco

Reagentes: Metacrilato de glicidila da Dow Química Mexicana, S.A. de C.V. BPO de Akzo Nobel; 4-hidróxi TEMPO de CIBA; N-fenilmaleimida, metacrilato de metila, metacrilato de butila e acrilato de butila foram adquiridos de Sigma-Aldrich. 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-óxido (4-hidróxi-TEMPO) de CIBA. Esses reagentes foram usados conforme recebidos. Estireno de Quimir foi usado, ou conforme recebido (exemplos 1, 7-9, 14-17) ou lavados com uma solução de NaOH de modo a remover-se o inibidor e seco com sulfato de sódio anidro.

Exemplos 2-6, 8, 10-14. Procedimento Geral (ver a tabela 1 para a quantidade de reagentes em cada exemplo). Estireno (St), metacrilato de glicidila (GMA), nitróxido e iniciador (peróxido de benzila, BPO) foram colocados num reator de vidro de camisa dupla e o oxigênio foi removido com borbulhamento com nitrogênio durante 3 minutos. Óleo pré-aquecido a 131°C foi circulado através da camisa externa sendo a mistura agitada a 145 rpm. Após a desejada conversão ser atingida, o aquecimento foi suspenso e mais monômeros de estireno e monômeros opcionais (ver a tabela 2) foram adicionados ao reator com agitação. Após 3 minutos de agitação, a reação prosseguiu no reator de vidro até 10-20% mais de conversão ser atingida, ou foi diretamente despejada num segundo reator. Borbulhou-se nitrogênio de permeio, e o reator foi imerso num banho de óleo previamente aquecido a 12-130°C, por 18-24 horas, para atingir a desejada conversão.

Exemplos 1, 7, 9. Estireno (St), metacrilato de glicidila (GMA), nitróxido de iniciador (peróxido de benzoíla BPO) foram adicionados a um reator de aço inoxidável de camisa dupla de 20 litros, e o oxigênio foi removido pressurizando-se o reator com nitrogênio (a uma pressão de 6 kg/cm²) liberando-se a pressão três vezes. Óleo pré-aquecido foi circulado através da camisa externa até uma temperatura de 127-129°C ser atingida, iniciando-se a agitação (60-80rpm) Após a desejada conversão ser conseguida, o aquecimento foi suspenso e mais estireno e monômeros opcionais (ver a tabela 2) foram adicionados ao reator com agitação. Após 1-3 minutos de agitação, o produto de reação foi diretamente despejado num reator de molde de chapa. Borbulhou-se nitrogênio através do produto de reação, e o óleo foi circulado através da camisa dupla do reator de molde em chapa de modo a manter uma temperatura interna de 127-129°C. Continuou-se o aquecimento até ser obtida uma desejada conversão. O produto foi liberado do reator de molde em chapa e triturado para se obter um copolímero de dibloco na forma de grânulos.

TABELA 1

Copolímeros de dibloco. Composição da primeira etapa

Nº do Ex.	PRIMEIRA ETAPA					
	Estireno (mmol)	GMA (mmol)	GMA (% mmol) ^a	Nitróxido (mmol)	BPO (mmol)	Conversão (%)
1	179,86	35,88	16,6	0,56	0,43	70,00
2	179,88	35,72	16,5	0,56	0,43	70,00
3	214,32	8,91	4,0	0,62	0,48	85,20
4	293,71	58,86	16,3	4,31	3,32	89,58
5	200,78	4,15	2,0	0,86	0,66	80,76

6	530,58	47,28	8,1	2,48	1,91	85,00
7	265,90	52,78	16,5	0,83	0,64	82,90
8	266,24	52,86	16,5	0,83	0,64	70,00
9	163,99	36,43	18,1	0,72	0,55	70,00
10	190,20	27,94	12,7	0,70	0,54	78,18
11	211,25	41,97	16,5	0,66	0,51	76,07
12	205,03	40,74	16,5	0,64	0,49	76,07
13	474,19	94,10	16,5	1,50	1,15	66,40
14	460,76	91,48	16,5	1,44	1,11	70,00

^a Considerando uma relação inicial GMA para Estireno

OBS: A tabela 1 mostra quantidades calculadas para a síntese de 100 g d dibloco, enquanto as quantidades reais foram aumentadas ou reduzidas proporcionalmente,, dependendo do tamanho dos reatores usados em cada caso.

TABELA 2

Copolímero de dibloco. Composição da segunda etapa

Nº do Ex.	SEGUNDA ETAPA					TOTAL
	St (mmol)	Acrilato de Butila (mmol)	Metacrilato de Butila (mmol)	N-fenil maleimida (mmol)	Conversão	GMA (% mol) ^b
1	729,52	0,00	0,00	0,00	99	3,8
2	730,57	0,00	0,00	0,00	99	3,8
3	731,68	0,00	0,00	0,00	99	0,9
4	572,32	0,00	0,100	0,00	99	6,3
5	750,95	0,00	0,00	0,00	99	0,4
6	357,11	0,00	0,00	0,00	99	5,0
7	619,55	0,00	0,00	0,00	99	5,6
8	620,38	0,00	0,00	0,00	99	5,6
9	745,24	0,00	0,00	0,00	97	3,8
10	547,99	148,43	0,00	0,00	97	3,1
11	421,99	217,38	0,00	0,00	98	4,7
12	409,55	0,00	210,89	0,00	97	4,7
13	292,73	0,00	0,00	36,09	92	10,5
14	284,62	0,00	0,00	52,64	92	10,3

^b Considerando a relação total de GMA para monômeros (1ª e segunda etapa)

NOTA: A tabela 2 mostra quantidades calculadas para a síntese de 100 g do dibloco, embora quantidades reais fossem

aumentadas ou reduzidas proporcionalmente, dependendo do tamanho dos reatores usados em cada caso.

Distribuições de peso molecular em relação ao poliestireno foram determinadas mediante GPC (ASTM D3536-91) usando um detector RI Waters 410, eluente THF, 1,0 mL/min, a 40°C. Colunas lineares Styragel HR 4 e HR 3. Os resultados

5 estão demonstrados na Tabela 3.

TABELA 3

Propriedades dos copolímeros de dibloco

Copolímero de dibloco exemplo n°	PRIMEIRA ETAPA			TOTAL		
	Mn	Mw	PDI	Mn	Mw	PDI
1	20212	22546	1,12	92618	142527	1,54
2	24068	29870	1,24	64771	109887	1,70
3	27682	30585	1,10	92060	138132	1,50
4	7826	8857	1,13	16994	20353	1,20
5	15269	16837	1,10	50648	76101	1,50
6	15965	17994	1,13	25329	30624	1,21
7	27526	32698	1,19	49768	74509	1,50
8	32331	38528	1,19	65338	96507	1,48
9	24144	27555	1,14	67697	105233	1,55
10	23490	30595	1,30	70528	153445	2,18
11	20813	25741	1,24	61006	125348	2,05
12	20813	25741	1,24	50622	91606	1,81
13	27569	34447	1,25	45396	74289	1,64
14	32331	38528	1,19	35273	66288	1,88

Metacrilato de glicidila residual (GMA). De modo a determinar a quantidade de GMA residual, a mistura de reação

10 do exemplo 2 (primeira etapa, após 70% de conversão ser conseguida) foi analisada usando cromatografia de gás e a quantidade de GMA foi determinada usando uma curva de calibração de gMA a uma concentração conhecida.

A Tabela 4 mostra dados da curva de calibração

usados para determinar o teor de GMA: O padrão contém uma quantidade variável de GMA e uma quantidade fixa de tolueno como um padrão interno, ambos dissolvidos em THF. O cromatograma é integrado e as áreas relativas são calculadas (área de pico de GMA/áreas de tolueno), uma regressão linear é empregada para correlacionar a área de pico relativa com a concentração de GMA ($\text{área relativa} = 0,4192 \cdot (\text{concentração de GMA}) + 0,1138$; $R^2 = 0,9972$). Uma amostra de 100 mg da mistura de reação do exemplo 2 (primeira etapa após 70% de conversão) foi dissolvida em THA adicionando-se a mesma quantidade de tolueno como um padrão interno como o empregado nos padrões.

TABELA 4

Dados da curva de calibração de cromatografia de gás usados para determinar a % peso/peso do GMA.

Concentração padrão de GMA	Área de pico (em relação ao padrão interno)
0	0
1,0424	0,602686
5,212	2,59247
10,424	4,40227
15,636	6,273665
20,848	9,029951
26,06	11,10497

A mistura do exemplo 2, primeira etapa, mostra uma cromatografia com uma área de pico relativa de 2,203, o que corresponde (usando uma equação de regressão linear) a uma concentração de 4,984 mg/mL. Levando-se em conta a quantidade da amostra, isto corresponde a 4,34% peso/peso de GMA. Visto esta amostra ter 70% de conversão, apenas 30% da

amostra contém monômeros, e a concentração de GMA nos monômeros então é igual a 14,47% peso/peso (4,34 g GMA*100g da mistura de reação /30 g da mistura de monômero restante).

Síntese dos materiais de referência. De modo a
5 comparar o desempenho dos diblocos preparados nos exemplos 1-14, três copolímeros aleatórios foram preparados. O procedimento geral (ver a Tabela 5 para a quantidade dos reagentes em cada exemplo). Estireno (St), metacrilato de glicidila (GMA), nitróxido e iniciador (peróxido de benzoí-
10 la, BPO) foram colocados num reator, borbulhando-se nitrogênio através da mistura, sendo o reator imerso num banho de óleo, que foi previamente aquecido a 125-130°C, durante 20-24 horas para atingir a desejada conversão.

TABELA 5

15 Síntese dos copolímeros aleatórios

Nº do Ex.	Composição análoga ao exemplo da tabela 1, número	Estireno (mmol)	Metacrilato de glicidila (mmol)	N-fenil maleimida (mmol)	Nitróxido (mmol)	BPO (mmol)	Conversão (%)	Metacrilato de glicidila ^a (% mol)
15	14	745,38	91,48	52,64	1,44	1,11	99,00	10,3
16	8	886,63	52,85	0,00	0,83	0,64	99,00	5,6
17	2	910,47	35,71	0,00	0,56	0,43	99,00	3,8

^a Considerando a relação de GMA total para monômeros

NOTA: A tabela 5 mostra quantidades calculadas para a síntese de 100 g do dibloco, embora quantidades reais fossem aumentadas ou reduzidas proporcionalmente, dependendo do tamanho dos reatores usados em cada caso.

A quantidade das unidades monoméricas em cada bloco pode ser controlada com a conversão do primeiro bloco, a conversão total e a quantidade do iniciador e agente de controle. A composição de cada bloco pode ser controlada

pela percentagem molar dos monômeros adicionados durante as primeira e segunda etapas. Isto pode ser melhor entendido olhando-se os exemplos 1 a 11, onde diferentes quantidades totais de metacrilato de glicidila (exemplo 4 possui 6,3% mol de GMA enquanto o exemplo 5 tem 0,4% mol) e diferentes pesos moleculares em ambos os blocos (exemplo 4 possui um peso molecular médio numérico (Mn) no primeiro bloco de 7826, enquanto o exemplo 8 tem um Mn de 32331; exemplo 1 tem um Mn total de 92618, enquanto o exemplo 4 tem um Mn total de 16994), dependendo da composição inicial de monômeros, nitróxido e iniciador, a quantidade de estireno adicionada na segunda etapa, a conversão do primeiro bloco e a conversão total. A quantidade total do monômero acrílico funcional (GMA, neste caso) pode ser controlada pela quantidade inicial de GMA adicionado, a conversão do primeiro bloco e a quantidade de monômeros adicionados na segunda etapa. Por exemplo, os exemplos 2, 7 e 11 têm o mesmo percentual de GMA adicionado na primeira etapa (16,5% mol), porém visto a quantidade de estireno adicionado na segunda etapa ser diferente, eles tem diferentes quantidades totais de GMA. Nos exemplos contendo GMA e estireno na primeira etapa, visto as reatividades de ambos os monômeros serem semelhantes, o percentual molar inicial de GMA adicionado na primeira etapa é similar (porém menor), ao percentual molar incorporado no primeiro bloco. Para o exemplo 2, a quantidade de GMA residual nos monômeros residuais foi quantificada usando cromatografia de gás (ver descrição abaixo na tabela 3), obtendo-se 14,47% peso/peso, comparado com o

percentual em peso inicial que é 21,33% peso/peso.

Um outro sistema, em que um grupo reativo está contido em ambos os blocos, consiste de metacrilato de glicidila e estireno na primeira etapa, e N-fenil maleimida e estireno na segunda etapa (exemplo 13 e 14). Nesses exemplos visto N-fenil maleimida tender a alternar, o copolímero consistirá de um tribloco, onde o segundo bloco contém N-fenil maleimida e o terceiro bloco consistirá principalmente de poliestireno.

Combinações poliméricas

Compatibilização de Copolímero Acrílico de Poliestireno e

Combinações PET

Exemplos 18-24. Matéria prima: poli(estireno-co-acrilato de butila) 66% mol estireno) e grau de garrafa PET (I.V. 0,75-0,9 dL/g, medidos em fenol/diclorobenzeno 60/40 a 25°C).

Exemplos 18-24. Procedimento das Misturas.

As combinações foram preparadas numa relação em peso 90/10 de pelota PET e o copolímero acrílico, de acordo com a tabela 6. Para os exemplos 51-56, o compatibilizador foi adicionado durante o processamento. Amostras foram analisadas usando uma amplitude de 100X num microscópio óptico para partículas grandes e quando as partículas não fossem observáveis a 100X, a morfologia das combinações foi determinada usando um microscópio eletrônico de transmissão 120 kV de Carls Zeiss EM910, após microtomia a temperatura ambiente. Os cortes foram manchados com vapores de RuO₄.

TABELA 6

Composição de combinações de copolímero acrílico de
poliestireno/PET

Combinação, Exemplo n°	Copolímero de dibloco da tabela 1	Copolímero de dibloco PET/poli(estireno- co-acrilato de butila)			PET (g)	Poli(estireno -co-acrilato de butila)	Copolímero de dibloco (g)
18	1	90	10	5	51,4	5,7	2,9
19	7	90	10	5	51,4	5,7	2,9
20	9	90	10	5	51,4	5,7	2,9
21	10	90	10	5	51,4	5,7	2,9
22	11	90	10	5	51,4	5,7	2,9
23	12	90	10	5	51,4	5,7	2,9
24	Nenhum	90	10	0	54,0	6,0	0,0

TABELA 7

Análise microscópica das misturas 18-24

Combinação. Exemplo n°	Tamanho de partícula (µm)	
	Máximo	Média
18	3,55	1,01
19	1,36	0,33
20	2,32	0,33
21	3,70	1,21
22	36,35	3,02
23	23,75	3,15
24	10,76	0,44

Nos experimentos 18-24 o desempenho de diferentes copolímeros de bloco é avaliado em termos de redução do tamanho da partícula nas combinações poliméricas. A tabela 7 mostra que, a maioria dos copolímeros de bloco reduzem eficazmente o tamanho de partícula máxima) com exceção dos exemplos 22 e 23, cujo péssimo desempenho pode ser atribuído aos problemas reológicos da mistura ocasionado pela baixa Tg

dos copolímeros que contém acrilato ou metacrilato de butila. O desempenho dos copolímeros de bloco, depende de uma série de variáveis tais como o número de grupos funcionais em cada bloco, o peso molecular, de cada bloco e a composição (polaridade). Na presente invenção essas variáveis podem ser facilmente ajustadas de modo a obter-se uma série de compatibilizadores com diferentes composições e pesos moleculares que podem ser testados, de modo a determinar a correlação entre estrutura/composição e desempenho.

Com referência às Figuras 3, 4a e 4b, as fotografias TEM dos exemplos 20 e 24 mostram como poliestireno-co-acrilato de butila (partículas escuras) é distribuído na matriz PET. No caso do exemplo 24, as fotografias mostram nas figuras 4a e 4b como uma combinação sem compatibilizador, consistindo de uma população de pequenas partículas (de menos que 0,44 micrometros, μm) e uma população de partículas muito grandes (em torno de 10 micrometros). No caso do exemplo 20, mostrado na figura 3, a adição de apenas 5% de um compatibilizador, melhora dramaticamente, a dispersão de poliestireno-co-acrilato de butila, rendendo uma distribuição mais homogênea, com um tamanho de partícula médio de 0,33 μm e um tamanho máximo de partícula de 2,32 μm .

Compatibilização de PET e Misturas de Poliestireno-co-Metacrilato de Metila

Exemplos 25-34. Matéria prima: PET amorfo (plástico Eastman, copoliéster EASTAR 6763 natural) e poliestireno-co-metacrilato de metila (CET 115 de Resirene). O PET foi previamente seco a uma pressão reduzida por 4

horas a 65°C.

Exemplos 25-34. Combinação, procedimento geral: Todos os componentes foram misturados fisicamente por combinação a seco nas proporções indicada na tabela a seguir (tabela 8), de modo a produzir 60 g da mistura. A mistura foi então misturada usando um Haake Mixer a 60 rpm a uma temperatura de 150°C por 5 minutos após ser atingido o torque constante. As amostras foram analisadas usando uma amplitude de 100X num microscópio óptico para as partículas grandes e, quando as partículas não eram passíveis de observação a 100X, a morfologia das combinações foi determinada usando um microscópio eletrônico de transmissão em 910 120 kV de Carl Zeiss após microtomia a 0°C. Os cortes foram manchados com vapores de RuO₄.

TABELA 8

Composição de misturas de PET/
poliestireno-co-metacrilato de metila

Combinação N° do Exemplo	Copolímero de dibloco da Tabela 1	Copolímero de dibloco de PET/poliestireno- co-metacrilato de metila			PET (g)	Poliesti- reno-co- metacrilato de metila (g)	Copolímero de dibloco (g)
25	1	80	20	3	46,6	11,7	1,7
26	3	80	20	3	46,6	11,7	1,7
27	4	80	20	3	46,6	11,7	1,7
28	5	80	20	3	46,6	11,7	1,7
29	6	80	20	3	46,6	11,7	1,7
30	6	80	20	0,5	47,8	11,9	0,3
31	6	80	20	5	45,7	11,4	2,9
32	7	80	20	3	46,6	11,7	1,7
33	9	80	20	3	46,6	11,7	1,7
34	NENHUM	80	20	0	48,0	12,0	0,0

TABELA 9

Análise microscópica das combinações 25-34

Combinação. N° do exemplo	Tamanho de Partícula (nm)		
	Mínimo	Máximo	Média
25	224	1268	530
26	113	800	408
27	60	807	354
28	611	1845	1010
29	133	706	347
30	95	1265	462
31	91	2133	292
32	111	1070	464
33	326	1277	640
34	732	6168	1632

Exemplos 25-34 mostra a compatibilização de PET e um poliestireno-co-metacrilato de metila. Nesses exemplos as

5 três medições estatísticas do tamanho de partícula considerado (mínimo, máximo e médio) são eficazmente reduzidas pelo uso de diferentes copolímeros de dibloco (ver a tabela 9). Visto a combinação 34, sem um compatibilizador, conter grandes partículas de poliestireno-co-metacrilato de metila,

10 esta combinação poderia ser observada usando um microscópio óptico. Como se pode ver na Figura 6, a fotomicrografia para a combinação 34, mostra poliestireno-co-metacrilato de metila disperso em PET, com tamanhos médios de partícula de 1634 nm. Em contraste, a fotografia TEM do Exemplo 29,

15 mostrado na Figura 5, mostra como uma combinação compatibilizada possui tamanhos de partícula médios consideravelmente menores de 347 nm, e que mesmo a maior partícula (706 nm) é menor do que o tamanho de partícula mínimo obtido sem um

compatibilizador.

Compatibilização de Tereftalato de Polietileno e misturas SEBS

Exemplos 35-40. Matéria prima: garrafa reciclada grau PET (I.V 0,8 dL/g, medido em fenol/diclorobenzeno 60/40 a 25°C) seco por 2 horas a 130°C, antes do uso; SEBS CH-6170 e CH-6110 da Dynasol.

Exemplos 35-40. Combinação, procedimento geral: Todos os componentes foram fisicamente misturados por combinação a seco nas proporções indicadas na seguinte tabela (tabela 10) de modo a produzir 2 quilogramas da mistura. A mistura foi extrusada usando uma extrusora de parafuso duplo ZSK-30 da Coperion e uma temperatura de perfil de 248-270°C. As amoras foram cortadas em pelotas e secas. Os materiais foram injetados a uma temperatura de 260-275°C. e uma temperatura de molde de 65-70°C. Os materiais injetados foram avaliados de acordo com ASTM D638 e ASTM D256 como se vê na Tabela 11.

TABELA 10

Composição de Misturas PET/SEBS

Combinação Exemplo n°	Copolímero de dibloco da tabela 1 ou tabela 5	Dibloco PET/SEBS ^a			PET (g)	SEBS (g)	Dibloco (g)
35	16	75	20	56	1500,0	400,0	100,0
36	8	75	20	5	1500,0	400,0	100,0
37	16	80	15	5	1600,0	300,0	100,0
38	8	80	15	5	1600,0	300,0	100,0
39	Nenhum	70	30	0	1400,0	600,0	0,0
40	Nenhum	70	30	0	1400,0	600,0	0,0

^a Em todos os casos usou-se SEBS CH6170, com exceção apenas para o exemplo número 40, onde se usou SEBS CH6110

TABELA 11

Propriedades mecânicas dos Exemplos 35-40

Combinação. N° do exemplo	Resistência à Tração, Rendimento (Kpsi) ASTM D638	Força de Tração, Rendimento (%) ASTM D638	Resistência à Tração, Ruptura (Kpsi) ASTM D638	Força de Tração, Ruptura (%) ASTM D638	Impacto Izod ao entalhe (3,175mm) lb-ft/in ASTM D256
35	4,58	4,78	-	0,00	11,27
36	4,65	4,81	-	0,00	13,71
37	5,17	4,79	2,57	134,42	1,63
38	5,28	4,90	-	0,00	11,35
39	ND	ND	ND	ND	1,34
40	ND	ND	ND	ND	0,89

ND = não determinado

A compatibilização de PET e SEBS mostrada nos exemplos 35-40 é adquirida pelo uso de diferentes copolímeros de bloco reativos. Nesses exemplos um copolímero aleatório com a mesma composição (exemplos 35 e 37 contendo polímero 16) também é incluído para fins de comparação. As propriedades mecânicas dessas combinações mostra que, o copolímero de dibloco reativo 8 possui propriedades superiores comparado com o copolímero aleatório me composições análogas (Tabela 11, combinação 35 versus 36 e combinação 37 versus 38). Quando o impacto Izod ao entalhe dessas combinações é comparado, impactos superiores são obtidos com o copolímero de bloco 8, comparado com o copolímero aleatório 16 (combinação 35 versus 36 e combinação 37 versus 38). A combinação sem compatibilizador foi avaliada usando SEBS adicional (30% SEBS) para enfatizar que, até mesmo com quantidades altas de modificador de impacto, a combinação

possui propriedades ao impacto muito fracas.

Exemplos 35-40 mostram como os copolímeros de bloco da presente invenção podem modificar, eficazmente as propriedades ao impacto de PET reciclado tornando-o
5 compatível com SEBS.

Compatibilização de Policarbonato e combinações de
acrilonitrila-butadieno-estireno (PC/ABS)

Exemplos 41-53. Matéria prima: Policarbonato Lexan 121 foi adquirido de General Electric e Terluran Gp35 (ABS) de
10 BASF. Os materiais foram secos durante 4 horas antes do uso.

Exemplos 41-53. Combinação, Procedimento geral. Todos os componentes foram misturados fisicamente por combinação a seco ns proporções indicadas na seguinte tabela (tabela 12) de modo a produzir 2 quilogramas da mistura. A
15 mistura foi extrusada usando uma extrusora de parafuso duplo ZSK-30 da Coperion e uma temperatura perfilada de 248-270°C. As amostras foram cortadas em pelotas e secas. Os materiais foram injetados a uma temperatura de 265-275°C e uma temperatura de molde de 45°C. os materiais injetados foram
20 avaliados de acordo com ASTM D638 e ASTM D256 como se vê na Tabela 13.

Exemplo 48 foi analisado usando uma amplitude de 100X num microscópio óptico. Como se vê na Figura 7, uma fotomicrografia da combinação 48 mostra uma morfologia co-
25 contínua. Em contraste, para a combinação compatibilizada do exemplo 53, mostrado nas Figuras 8a e 8b, partículas observadas a 100X eram menores e tiveram de ser ainda, analisadas com TEC (Jeol 200KV), após microtomia a 0°C e

manchamento com vapores de RuO₄ (ABS é mostrado em escuro na fotografia) A fotomicrografia do exemplo 53, Figuras 8a e 8b, mostra uma melhora dramática no tamanho de partícula de ABS disperso em PET, comparado com a combinação sem compatibilizador. O tamanho médio de partícula é de 0,867 micrômetros.

TABELA 12

Composição das combinações PC/ABS

Combinação N° do exemplo	Copolímero de dibloco da tabela 1 ou tabela 5	Dibloco PCA/ABS			PC (g)	ABS (g)	Dibloco (g)
41	Nenhum	50	50	0	1000,0	1000,0	0,0
42	13	50	50	5	952,4	952,4	95,2
43	14	50	50	5	952,4	952,4	95,2
44	Nenhum	60	40	0	1200,0	800,0	0,0
45	15	60	40	3	1165,0	776,7	58,3
46	14	50	50	3	970,9	970,9	58,3
47	14	60	40	3	1165,0	776,7	58,3
48	Nenhum	70	30	0	1400,0	600,0	0,0
49	14	70	30	5	1333,3	571,4	95,2
50	13	60	40	5	1142,9	761,9	95,2
51	14	60	40	5	1142,9	761,9	95,2
52	13	70	30	5	1333,3	571,4	95,2
53	14	70	30	3	1359,2	582,5	58,3

TABELA 13

Propriedades mecânicas dos exemplos 41-53

Combinação N° do exemplo	Resistência à Tração, Rendimento (Kpsi) ASTM D638	Força de Tração, Rendimento (%) ASTM D638	Força de Tração, Ruptura (%) ASTM D638	Módulo de Tração (Kpsi) ASTM D638	Impacto Izod ao Entalhe (3,175mm) lb-ft/in ASTM D256
41	6,75	2,99	2,82	343,13	0,29

42	7,02	4,31	18,05	358,72	0,81
43	7,14	4,62	16,38	348,26	1,01
44	7,46	4,52	6,78	343,35	1,13
45	7,46	4,79	19,49	333,00	1,53
46	7,06	4,34	20,92	346,84	3,04
47	7,66	4,95	21,68	346,05	4,27
48	7,96	5,03	12,88	338,14	4,44
49	8,16	5,23	17,78	349,01	4,87
50	7,61	5,00	21,00	340,34	5,12
51	7,59	4,91	19,09	350,98	5,44
52	8,13	5,17	16,77	349,73	5,47
53	8,12	5,28	22,25	344,56	6,27

A tabela 13 mostra as propriedades mecânicas e o impacto Izod ao entalhe das combinações PC/ABS usando: i) diferentes proporções de PC para ABS, ii) diferentes compatibilizadores, iii) um copolímero aleatório com peso molecular análogo e composição do que o copolímero de bloco avaliado. O melhor desempenho do copolímero de bloco (Tabela 13, exemplo 47 usando dibloco do exemplo 14) comparado ao copolímero aleatório (exemplo 45 usando copolímero de bloco aleatório do exemplo 15) é revelado em todas as propriedades mecânicas da combinação e é mais dramaticamente observada no valor do impacto Izod ao entalhe. De fato, o impacto obtido com o copolímero aleatório (1,53 lb-ft/in, exemplo 45) é similar ao obtido sem um compatibilizador 1,13 lb-ft/in, exemplo 44) e é menor do que o obtido com o copolímero de dibloco (4,27 lb-ft/in, do exemplo 47). Melhores propriedades ao impacto são obtidas para as combinações contendo mais polycarbonato, obtendo 6,24 lb-ft/in para a combinação compatibilizada com 3% em peso de compatibilizador contra 4,44 lb-ft/in da combinação sem compatibilizador.

Exemplos 41-53 mostram como os copolímeros de bloco da presente invenção podem melhorar as propriedades ao impacto do polycarbonato, tornando-o mais compatível com ABS.

Compatibilização do Polycarbonato e Combinações de

5 Poliestireno de Alto Impacto

Exemplos 54-56. Matéria prima: Polycarbonato Lexan 171 e 141 foi adquirido de General Electric; Poliestireno de alto impacto (HIPS) contendo 40 borrachas foi obtido como um grau especial de Resirene; Aditivo de fluxo Joncryl ADP 1200
10 de Johnson Polymers e o antioxidante U-626 da Crompto, Polymers, foram secos antes do uso.

Exemplos 54-56. Combinação, procedimento geral. Todos os componentes foram fisicamente misturados por combinação a seco nas proporções indicadas na tabela a seguir,
15 (tabela 14). A mistura foi extrusada usando uma extrusora de parafuso duplo (ZSK-30 da Coperion) e uma temperatura de perfil de 255-270°C. As amostras foram cortadas em pelotas e secas. Os materiais foram injetados a uma temperatura de 265-275°C num molde a uma temperatura de 45°C. O impacto Izod
20 ao entalhe dos materiais injetados foi avaliado de acordo com ASTM D256 como se vê na Tabela 14.

TABELA 14

Composição das Combinações PC/HIPS e Impacto Izod

Combi- nação N° do exem- plo	Copolí- mero de dibloco da tabela 1 ou tabela 5	Copolímero de dibloco LEXAN 121/LEXAN 141/ HIPS 40				Lexan 121 (g)	Lexan (141 (g)	HIPS 40 (g)	Copolí- mero de dibloco	Impacto Izod ao Entalhe (3,175mm) lb-ft/in ASTM D256
54	Nenhum	47,50	20,5	32,0		712,50	307,50	480,00	0,00	3,6

55	16	47,50	20,5	32,00	3	712,50	307,50	480,00	45,00	4,6
56	2	47,50	20,5	32,00	3	712,50	307,50	480,00	45,00	6,1

As propriedades de impacto Izod ao entalhe de combinações PC/HIPS são avaliadas nos exemplos 54-56 usando copolímero de bloco 2 (ver a tabela 1), o copolímero aleatório 16 (ver a tabela 5) e nenhum compatibilizador. Os resultados revelam que, o copolímero de bloco tem um melhor desempenho do que o que se consegue com o uso do copolímero aleatório como um compatibilizador e, naturalmente, melhor do que a combinação sem um compatibilizador.

Exemplos 54-56 mostram como os copolímeros de bloco da presente invenção podem melhorar as propriedades ao impacto do policarbonato tornando-o mais compatível com poliestireno de alto impacto.

Tendo descrito a invenção supra, várias modificações das técnicas, procedimentos, materiais e equipamento serão evidentes aos versados na técnica. Pretende-se que, todas essas variações que se encontrem no escopo e espírito da invenção, sejam incluídas no escopo das reivindicações apenas.

Pt - 0615344-1

Pit - 0200800 96608

Data - 10/04/2008

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de um copolímero de bloco, **CARACTERIZADO** por compreender:

5 a) reagir um monômero acrílico dotado de grupos funcionais e um ou mais monômeros de vinila na presença de um iniciador de radical livre e um radical livre estável numa primeira etapa para formar um produto de reação, onde o produto de reação inclui monômero acrílico não reagido residual, e

10 b) reagir numa segunda etapa um ou mais monômeros de vinila com o produto de reação da primeira etapa para formar um segundo bloco, onde o segundo bloco incorpora o monômero acrílico não reagido residual.

15 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo monômero acrílico ser selecionado do grupo consistindo de metacrilato de glicidila, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietila, anidrido maléico, metacrilato de 2-dimetilaminoetila e metacrilato de 2-dietilaminoetila.

20 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo monômero de vinila na primeira etapa ser estireno.

25 4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato dos monômeros de vinila, na segunda etapa serem selecionados do grupo consistindo de estireno, N-fenilmaleimida, metacrilato de metila e acrilato de butila.

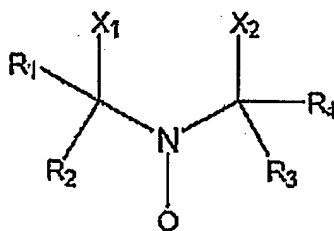
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo produto de reação incluir pelo menos 0,03 mo 1% de monômero acrílico residual não reagido.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo radical livre estável ser um radical livre nitroxila.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo radical livre estável ser formado de uma alcoxiamina.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo radical livre estável ser um radical livre nitroxila com a fórmula estrutural:



onde R₁ e R₄ são independentemente selecionados do grupo consistindo de hidrogênio, alquila, arila e alquila ou arila substituídos com heteroátomo, onde R₂ e R₃ são independentemente selecionados do grupo consistindo de alquila, arila e alquila ou arila substituídos com heteroátomo e X₁ e X₂ são independentemente selecionados do grupo consistindo de halogênio, ciano, COOR₁₁ (onde R₁₁ é alquila ou arila), amido, S-C₆H₅, S-COCH₃, -OCOC₂H₅, fosfonato, fosfato, carbonila, arila, alquenila, alquila ou podem ser considerados juntos para formar uma estrutura em anel com o nitrogênio.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo radical livre estável ser selecionado do grupo consistindo de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilóxi, 4-hidroxil-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilóxi, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilóxi, 1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil nitróxido de terc-butila, 1-fenil-2-metilpropil nitróxido de terc-butila e os derivados destes.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo iniciador de radical livre ser selecionado do grupo consistindo de 2,2'-azobis (2-metilpropanonitrila), 2,2'-azobis (2-metilbutanonitrila), peróxido de dibenzoíla (BPO), peróxi-2-etilexanoato de terc-amila, peróxi-2-etilexanoato de terc-butila, 2,5-bis(2-etilexanoilperóxi)-2,5-dimetilexano e peroxidietilacetato de terc-butila.

15 11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela relação molar do monômero total para inibidor ficar na faixa de cerca de 50 a cerca de 12.000.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por adicionalmente compreender a adição de mais iniciador durante a segunda etapa.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela primeira etapa ocorrer num reator de tanque agitado até se obter uma conversão de cerca de 14% a cerca de 90%.

25 14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pela segunda etapa ser feita num segundo reator sem agitação até ser obtida uma conversão de cerca de 90% a cerca de 100%.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo segundo reator ser um reator de molde em chapa.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pela segunda etapa ser feita num segundo reator com agitação até ser obtida uma conversão de cerca de 60% a cerca de 100%.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo segundo reator ser um reator para misturação.

18. Processo, para produção de um copolímero de bloco, **CARACTERIZADO** por compreender:

a) reagir numa primeira etapa estireno e um monômero acrílico selecionado do grupo consistindo de metacrilato de glicidila, ácido acrílico, metacrilato de 2-hidroxietila, anidrido maléico e metacrilato de 2-dietilaminoetila na presença de um iniciador de radical livre e um radical livre estável à base de nitróxido a uma temperatura que varia entre cerca de 80°C e cerca de 135°C para uma conversão que varia entre cerca de 14 a 90% , para formar um produto de reação incluindo um primeiro bloco e um monômero residual, onde o produto de reação inclui pelo menos cerca de 0,03 mol % de monômero acrílico não reagido residual, e

b) reagir numa segunda etapa um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de estireno, N-fenilmaleimida, metacrilato de metila e acrilato de butila com o produto de reação da primeira etapa para formar um

segundo bloco contendo unidades monoméricas do monômero acrílico da primeira etapa.

19. Processo para produção de um copolímero de bloco, **CARACTERIZADO** por compreender:

5 a) reagir um monômero acrílico dotado de grupos funcionais e um ou mais monômeros de vinila, na presença de um iniciador de radical livre, um radical livre estável e um solvente para formar um produto de reação, onde o produto de reação inclui um primeiro bloco e monômero acrílico não
10 reagido residual, e

 b) reagir um ou mais monômeros de vinila com o monômero acrílico não reagido residual e o primeiro bloco no produto de reação para formar um segundo bloco que é ligado ao primeiro bloco.

15 20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADO** pela etapa (a) ocorrer num reator de tanque agitado até ser obtida uma conversão de cerca de 14% a cerca de 90% e a etapa (b) ser feita num segundo reator com ou sem agitação até ser obtida uma conversão de cerca de 90% a
20 cerca de 100%.

21. Processo para produção de um copolímero de bloco, **CARACTERIZADO** por compreender:

 a) reagir um monômero acrílico dotado de grupos funcionais e um ou mais monômeros de vinila na presença de
25 um iniciador de radical livre e um radical livre estável para formar um produto de reação contendo um primeiro bloco e um monômero acrílico não reagido residual, e

 b) reagir um ou mais monômeros de vinila com o

produto de reação

na presença de um solvente para formar o copolímero de bloco, o copolímero de bloco compreendendo um segundo bloco ligado ao primeiro bloco, onde o segundo
5 bloco possui grupos funcionais proporcionados pelo monômero acrílico não reagido residual.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pela primeira etapa ocorrer num reator de tanque agitado até ser obtida uma conversão de cerca de 14%
10 a cerca de 90% e a segunda etapa ser feita num segundo reator com ou sem agitação até ser obtida uma conversão de cerca de 90% a cerca de 100%.

23. Copolímero de bloco, **CARACTERIZADO** por ter uma composição que compreende:

15 a) um primeiro bloco compreendendo unidades monoméricas de um monômero acrílico funcionalizado e unidades monoméricas de um monômero de vinila, e

b) um segundo bloco compreendendo unidades monoméricas de um ou mais monômeros de vinila e unidades
20 monoméricas do monômero acrílico funcionalizado no primeiro bloco.

24. Copolímero de bloco, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo monômero acrílico funcionalizado no copolímero de bloco variar entre cerca de
25 0,5 e cerca de 70% em peso.

25. Copolímero de bloco, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelos monômeros residuais do primeiro bloco conterem pelo menos 1% p/p do monômero

acrílico funcionalizado.

26. Copolímero de bloco, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo monômero acrílico ser selecionado do grupo consistindo de metacrilato de glicidila, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 5 2-hidroxietila, anidrido maléico, metacrilato de 2-dimetilaminoetila e metacrilato de 2-dietilaminoetila.

27. Copolímero de bloco, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelos monômeros de vinila do 10 primeiro bloco serem selecionados do grupo consistindo de estireno, estirenos substituídos, acrilatos substituídos e metacrilatos substituídos.

28. Copolímero de bloco, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo monômero de vinila no 15 segundo bloco ser selecionado do grupo consistindo de estireno, estirenos substituídos, acrilonitrila, maleimidas N-aromático substituídas, maleimidas N-alquil substituídas, anidrido maléico, ácido acrílico, metacrilato de metila, acrilatos alquil substituídos, acrilatos aril substituídos, 20 metacrilatos alquil substituídos, metacrilatos aril substituídos e metacrilato de 2-hidroxietila.

29. Composição de polímero termoplástico, **CARACTERIZADA** por compreender:

a) 1-98% em peso de um primeiro termoplástico 25 dotado de grupos funcionais selecionados do grupo consistindo de amino, amida, imida, carboxila, carbonila, éster de carbonato, anidrido, epóxi, sulfo, sulfonila, sulfinila, sulfidrila, ciano e hidroxila,

b) 0,01-25% em peso do copolímero de bloco conforme definido na reivindicação 23, onde o copolímero de bloco contém um grupo funcional capaz de reagir com um grupo funcional no termoplástico, e

5 c) 1-98% em peso de um segundo polímero termoplástico, onde o segundo polímero termoplástico é miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de bloco conforme definido na reivindicação 23.

30. Composição, de acordo com a reivindicação 29,
10 **CARACTERIZADA** pelo copolímero de bloco ser produzido pelo processo conforme definido na reivindicação 1.

31. Composição de acordo com a reivindicação 29,
CARACTERIZADA pelo copolímero de bloco ser produzido pelo processo conforme definido na reivindicação 18.

15 32. Polímero termoplástico, de acordo com a reivindicação 29, **CARACTERIZADO** pelo peso molecular médio numérico do copolímero de bloco variar entre cerca de 5.000 e cerca de 200.000.

33. Composição, de acordo com a reivindicação 29,
20 **CARACTERIZADO** pelo primeiro polímero termoplástico, que é dotado de grupos funcionais, ser selecionado do grupo consistindo de policarbonatos alifáticos ou aromáticos, poliésteres, poliamidas, éter de polifenileno, poliolefinas com funcionalidades epóxi, anidrido ou ácido, polissulfonas,
25 poliuretanos e suas misturas.

34. Composição, de acordo com a reivindicação 29,
CARACTERIZADA pelo segundo polímero termoplástico, o qual é miscível ou compatível com o segundo bloco do copolímero de

bloco, ser selecionado do grupo consistindo de poliestireno, estirenos poli-substituídos, copolímeros aleatórios estirênicos, copolímeros de bloco estirênicos, poliestireno de alto impacto, copolímero de bloco hidrogenado de estireno e um monômero de dieno, éter de polifenileno, poliacrilatos, 5 polimeratcrlatos, copolímeros aleatórios de acrilato, copolímeros de bloco de acrilato, copolímeros aleatórios de metacrilato, copolímeros de bloco de metacrilato, poliolefinas, poliuretanos, cloreto de polivinila, cloreto de polivinilideno, fluoreto de polivinila, copolímeros 10 acrílicos de fluoreto de polivinilideno estireno, copolímeros contendo unidades de estireno e acrilonitrila, copolímeros contendo unidades de estireno acrilonitrila e butadieno, copolímeros contendo unidades de estireno acrilonitrila e acrilato de n-butila, copolímeros contendo 15 unidades de estireno acrilonitrila, butadieno e acrilato de n-butila e suas misturas.

35. Composição, de acordo com a reivindicação 29, **CARACTERIZADA** por adicionalmente compreender um ou mais 20 aditivos poliméricos selecionados do grupo consistindo de estabilizantes, antioxidantes, auxiliares de fluxo, retardadores de chama, modificadores de impacto, gentes de nucleação, pigmentos e cargas.

36. Material em camada ligante, **CARACTERIZADO** por 25 ser para ligar adesivamente, camadas de filme plástico umas às outras formando uma estrutura laminada, o referido material em camada ligante compreendendo um copolímero de bloco produzido processo conforme definido na reivindicação

1.

37. Material em camada ligante, **CARACTERIZADO** por ser para ligar adesivamente, camadas de filme plástico umas às outras formando uma estrutura laminada, o referido
5 material em camada ligante compreendendo um copolímero de bloco com a composição conforme definida na reivindicação 23.

38. Método para produção de um laminado, **CARACTERIZADO** por compreender a extrusão de duas camadas de
10 plástico, e uma camada ligante, onde a camada ligante está localizada entre as duas camadas de plástico e possui uma composição conforme definida na reivindicação 23.

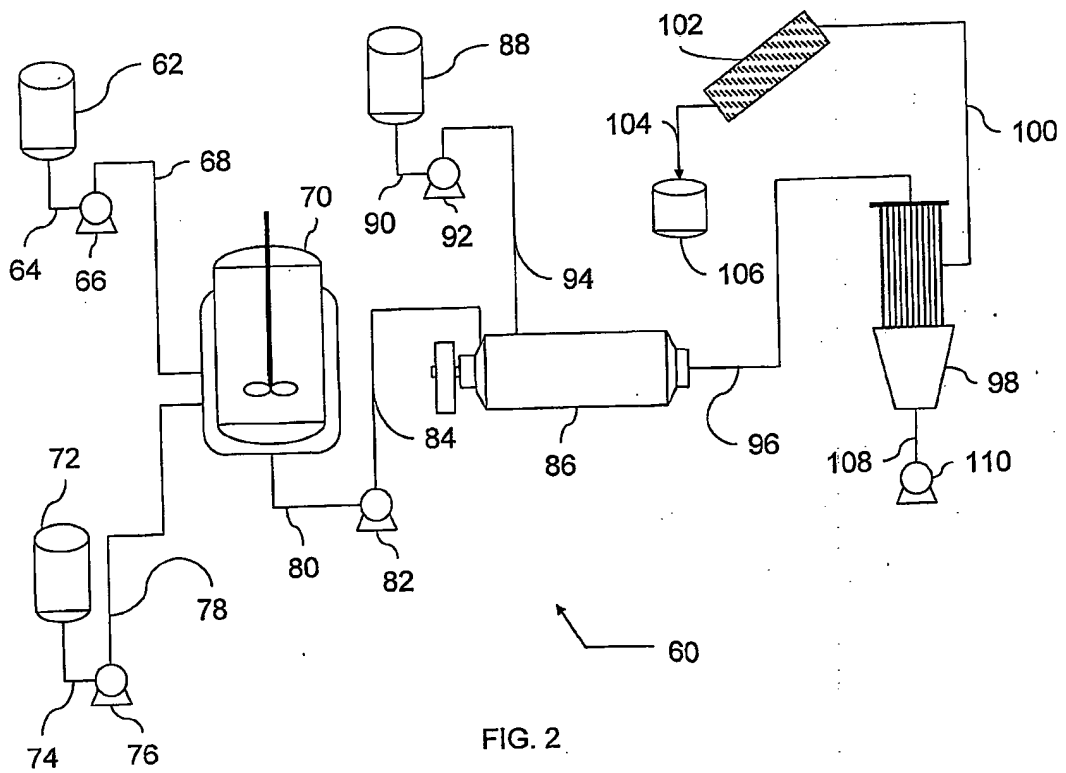
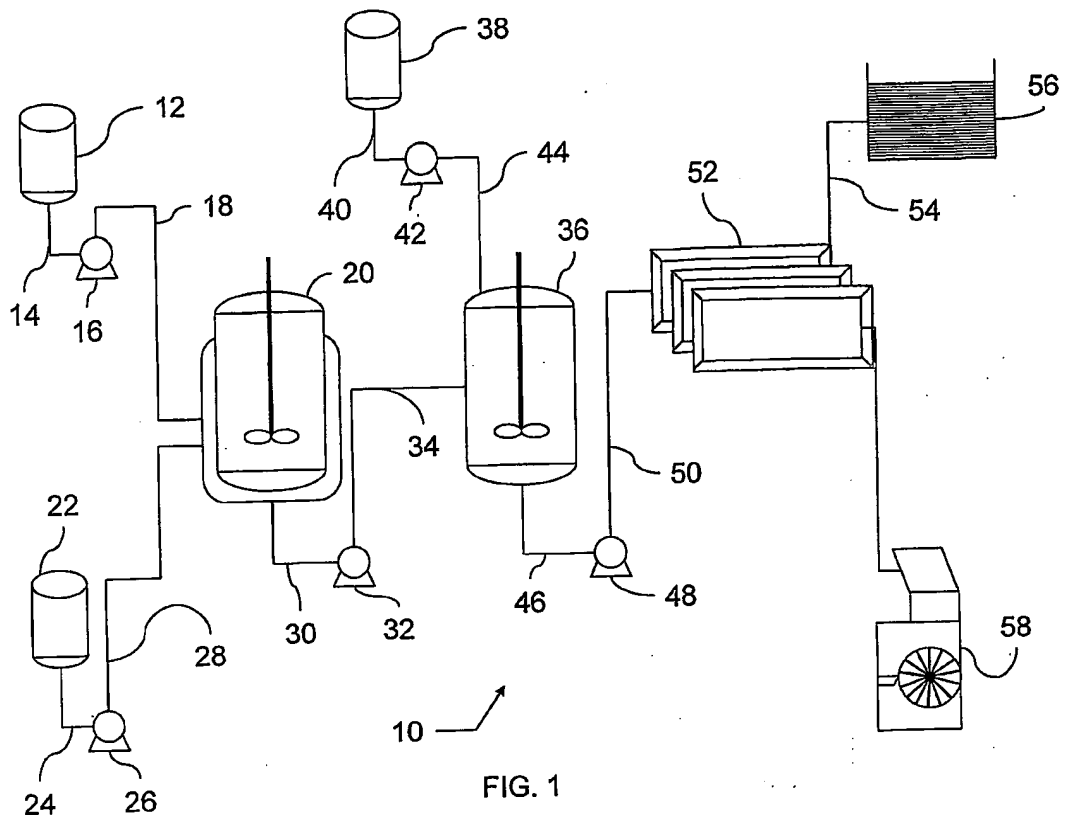


Imagem TEM da combinação 20.

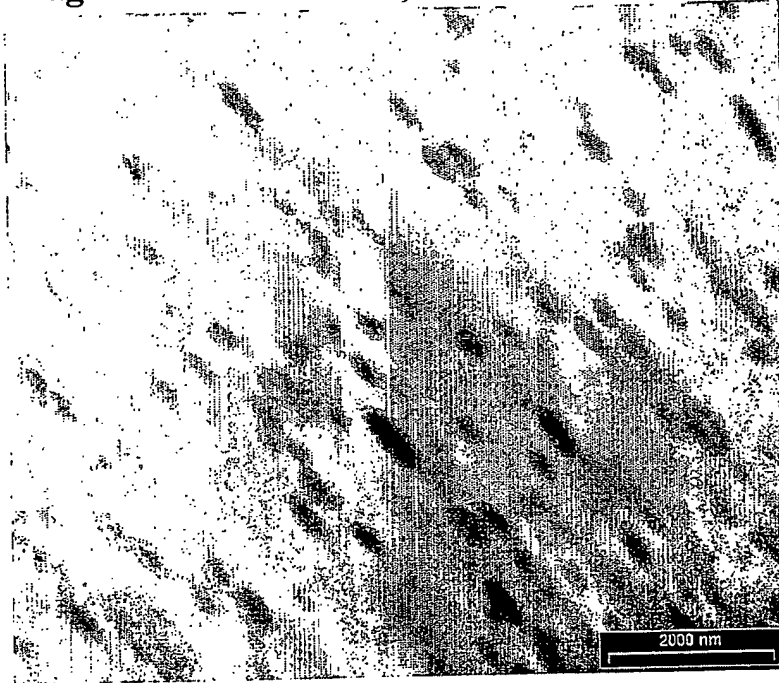


Fig. 3

Imagem TEM da combinação 24.

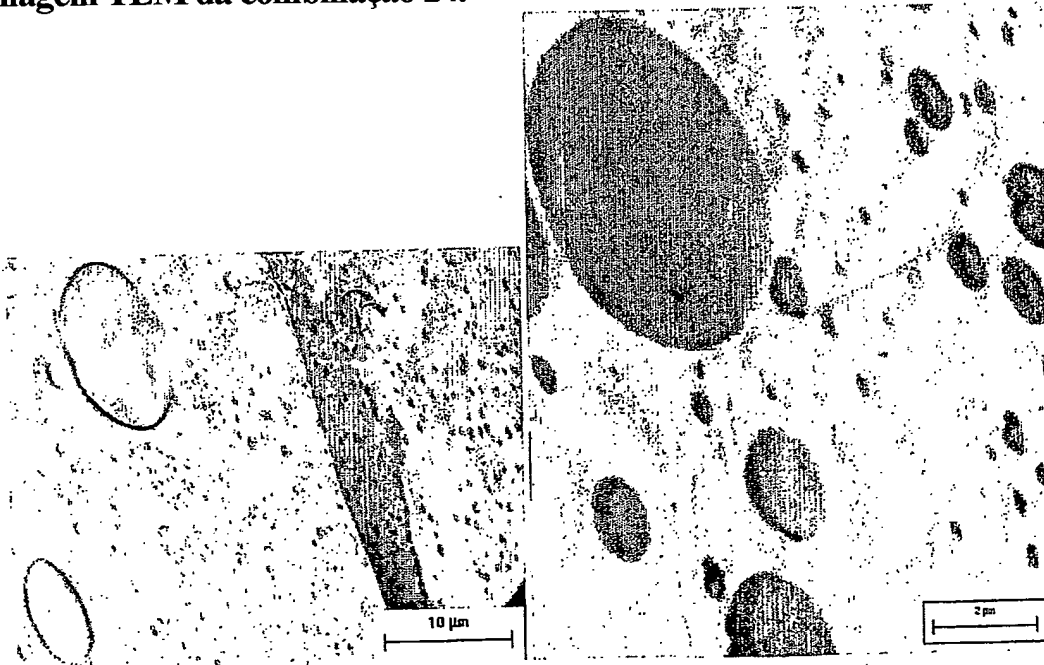


Fig. 4a

Fig. 4b

Imagem TEM da combinação 29

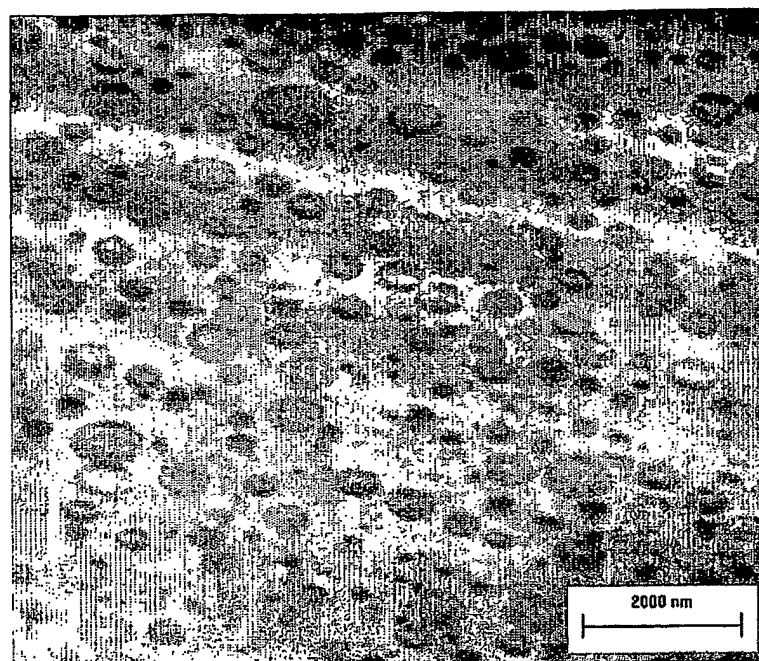


Fig. 5

Imagem ao microscópio óptico da combinação 34

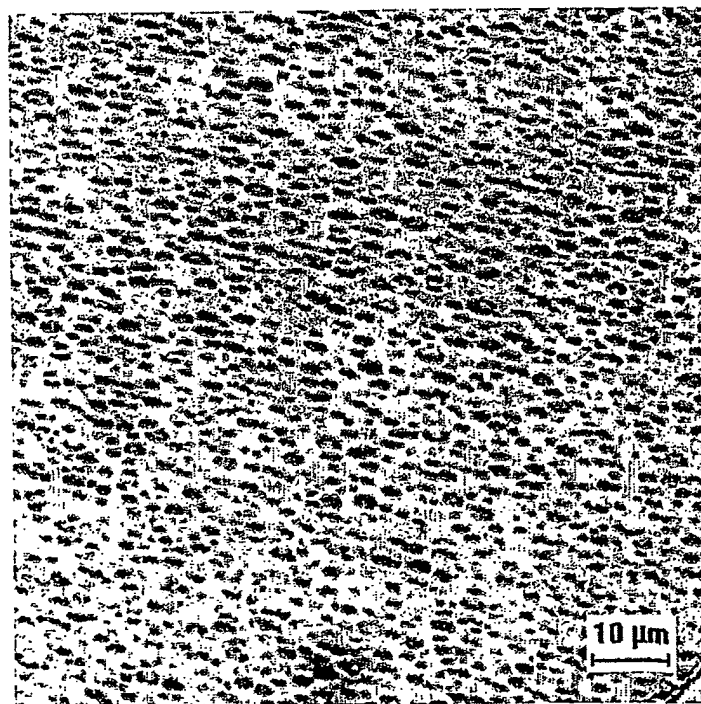


Fig. 6

Imagem ao microscópio óptico da combinação 48

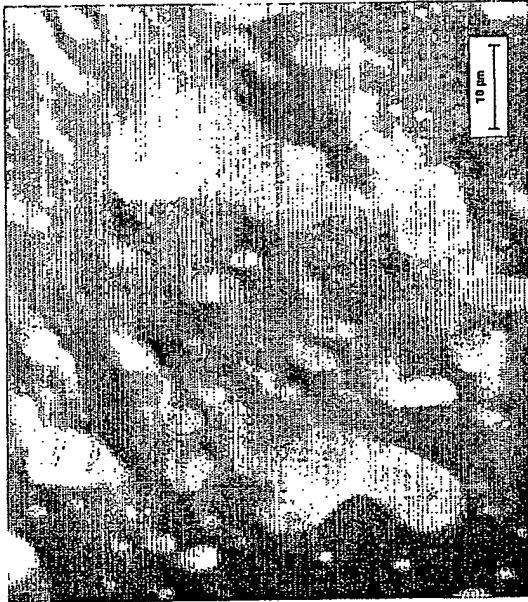


Fig. 7

Microscopia óptica e imagens TEM da combinação 53

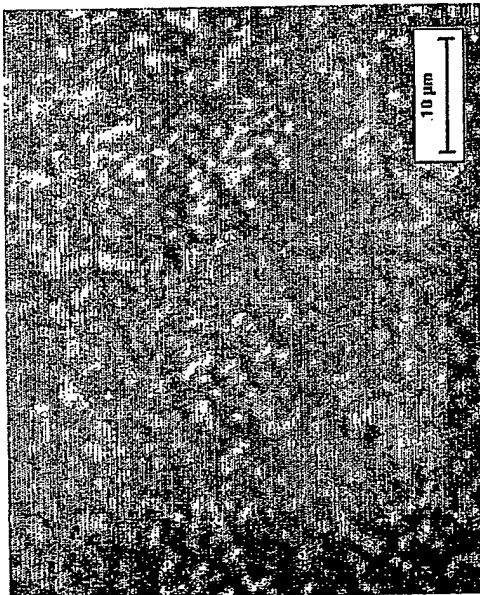


Fig. 8a

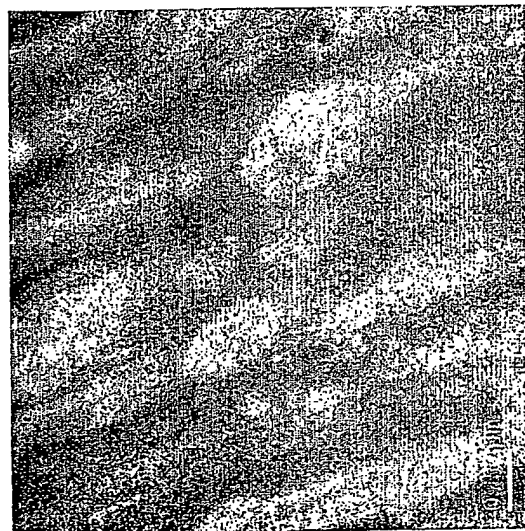


Fig. 8b

RESUMO

"COPOLÍMEROS DE BLOCO REATIVOS"

Processo para produção de um harmonizador de copolímero de bloco, compreendendo a reação de um monômero acrílico que possui grupos funcionais, com um ou mais monômeros de vinila, na presença de um iniciador de radical livre e um radical livre estável, para formar um produto de reação que inclui monômero acrílico residual não reagido, e reagir um ou mais monômeros de vinila com o produto de reação, formando um segundo bloco que incorpora o monômero acrílico não reagido residual. Um composição de mistura compreendendo um primeiro polímero termoplástico, dotado de grupos funcionais, um copolímero de bloco reativo, dotado de grupos funcionais em dois ou mais blocos, e um segundo polímero termoplástico compatível com um bloco do copolímero de bloco, onde os grupos funcionais no primeiro termoplástico reagem com os grupos funcionais no copolímero de bloco.