

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97.135

REQUERENTE: HIMONT Incorporated, norte-americana, com sede em 2801 Centerville Road, P.O. Box 15439, Wilmington, Delaware 19850-5439, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de composições poliméricas de propileno resistentes ao calor"

INVENTORES: Anthony J. DeNicola, Jr.,
Ralph A. Guyer,

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

U.S.A., 26 de Março de 1990, sob o N.º.: 07/499,133

4.

HIMONT Incorporated

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE
PROPILENO RESISTENTES AO CALOR"

A presente invenção refere-se a composições constituídas por (a) uma resina de um éter de polifenileno, uma resina de estireno ou suas misturas, (b) um material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado, (c) um ou vários copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos, seus produtos hidrogenados ou correspondentes misturas e facultativamente (d) um material polimérico de propileno.

A resina de éter de polifenileno também conhecida por óxido de polifenileno é identificada na especialidade como sendo um plástico industrial que possui uma elevada temperatura de distorção térmica, uma elevada rigidez e uma elevada resistência a altas temperaturas. Contudo apresenta os inconvenientes de uma fraca resistência ao impacto, fraca processabilidade devido às elevadas temperaturas de fusão e de transição para o estado vítreo e fraca resistência química

limitando conseqüentemente o seu campo de aplicação.

Como tentativa para superar esses inconvenientes tem-se misturado a resina de éter de polifenileno com outras resinas. Por exemplo, a Patente Norte-americana nº. 3 383 435 descreve uma composição constituída por uma resina de éter de polifenileno e por uma resina de polistireno ou de estireno modificada por um agente elastoplástico em que o componente elastoplástico é um agente elastoplástico altamente insaturado tal como o polibutadieno. As Patentes Norte-americanas nºs. 3 658 945 e 3 943 191 descrevem composições constituídas por resina de éter de polifenileno e por uma resina de estireno modificada por EPDM (terpolímero de etileno-propileno). Nessas patentes o elastoplástico EPDM substitui o elastoplástico altamente insaturado utilizado na Patente Norte-americana nº. 3 383 435 como tentativa para aumentar a resistência ao impacto. Todavia não foi conseguido qualquer melhoramento significativo.


Foram descritas outras composições constituídas por uma resina de éter de polifenileno e por uma resina de estireno modificada por EPDM com outros componentes adicionais. A Patente Norte-americana nº. 4 172 826 descreve composições constituídas por resina de éter de polifenileno, resina de estireno modificada por EPDM, copolímeros de bloco A-B-A hidrogenados e facultativamente uma carga de enchimento. Na Patente Norte-americana nº. 4 483 958 a

4.

composição descrita é constituída por uma resina de éter de polifenileno, resina de estireno modificada por EPDM, uma carga inorgânica de enchimento e um elastómero termoplástico seleccionado entre copolímeros de diolefina conjugada em estireno e poliolefinas quimicamente ligadas a polímeros de estireno.

Foram feitas diversas composições de misturas de poliolefinas e de resinas de éter polifenileno numa tentativa para melhorar diversas propriedades tais como a resistência ao impacto, a resistência química e a processabilidade no estado de fusão das resinas de éter de polifenileno. Por exemplo, a Patente Norte-americana nº. 3 361 851 da autoria de Gowan descreve uma composição constituída por resina de éter de polifenileno e por polipropileno em que uma pequena quantidade de polipropileno é dispersada na resina de éter de polifenileno. Essa patente revela que a quantidade de polipropileno que é possível incorporar está limitada a não mais do que 10% em peso da composição total e revela também que a incorporação de quantidades de polipropileno superiores a 10% origina uma separação de fase durante a moldagem dessas composições e a deslaminação dos produtos moldados.


Também foi já revelado que é possível incorporar quantidades maiores de polipropileno nas composições à base de resina de éter de polifenileno se estiverem presentes copolímeros de bloco elastoméricos e facultativamente



polistireno. As composições deste tipo encontram-se descritas nas Patentes Norte-americanas n.ºs. 4 166 055; 4 764 559 e 4 383 082 e no Pedido de Patente Europeia n.º. 263678. Essas patentes revelam uma melhor compatibilidade entre a poliolefina e o éter de polifenileno e uma melhor resistência ao impacto. Contudo existe uma diminuição substancial do módulo de flexão e da temperatura de distorção térmica.

A Patente Norte-americana n.º. 4 713 416 da autoria de Del Giudice e seus colaboradores revela uma composição constituída por (a) resina de éter de polifenileno, (b) um copolímero termoplástico diferente do polistireno que é incompatível com as resinas de éter de polifenileno tal como sucede com os polímeros de olefinas cristalinos, os policarbonatos, os poliésteres e as poliamidas aromáticas e (c) um agente promotor de compatibilidade. No caso do copolímero termoplástico incompatível ser um polímero olefínico cristalino essa publicação referida revela o modo de utilização alternativa de (a) copolímeros de bloco constituídos por um monómero aromático vinílico e por uma olefina cristalina ou (b) o produto obtido ligando quimicamente um monómero aromático vinílico sobre um polímero cristalino de uma olefina (C₂-C₆).

Descobriu-se que as composições constituídas por (a) uma resina de éter de polifenileno, uma resina de estireno ou suas misturas, (b) um material polimérico de



propileno estirénico quimicamente ligado, (c) um ou vários copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos, seus produtos hidrogenados ou suas misturas e facultativamente (d) um material polimérico de propileno exibem uma excelente retenção de resistência térmica, elevada rigidez e elevada resistência à tracção a altas temperaturas, elevada resistência química, um bom polimento e aspecto superficial, processabilidade no estado de fusão e elevada resistência ao impacto assim como uma melhor compatibilidade.

De acordo com uma variante a presente invenção proporciona composições constituídas, tomando como base o peso, por (a) 10 a 65% de uma resina de éter de polifenileno, uma resina de estireno ou uma sua mistura, (b) 20 a 75% de um material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado e (c) 1 a 15% de um ou vários copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos, seus produtos hidrogenados ou suas misturas em que a quantidade total dos componentes (a) + (b) + (c) representa 100%.

De acordo com outra variante a presente invenção proporciona composições constituídas por (a) 10 a 65% de uma resina de éter de polifenileno, uma resina de estireno ou suas misturas, (b) 5 a 30% de um material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado, (c) 1 a 15% de um

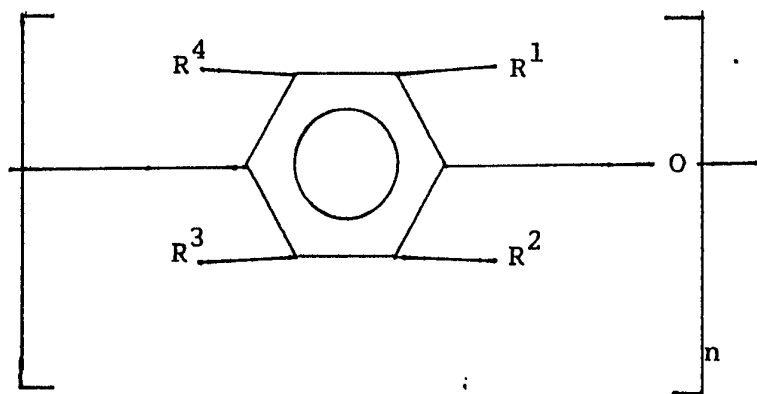
4.

ou vários copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos, seus produtos hidrogenados ou suas misturas e (d) 1 a 70% de um material polimérico de propileno, em que a quantidade total dos componentes (a) + (b) + (c) + (d) representa 100%.


As composições da presente invenção são úteis para a produção de artigos moldados tais como peças e componentes para automóveis e coberturas para motores.

Salvo quando especificado de outro modo todas as percentagens e partes são calculadas relativamente ao peso na presente memória descritiva.

A resina de éter de polifenileno do componente (a) é um homopolímero ou um copolímero seleccionado entre aqueles que possuem as unidades estruturais repetitivas de fórmula geral:



em que o átomo de oxigénio do éter de uma unidade está acoplado ao núcleo do benzeno da unidade seguinte adjacente, o símbolo n representa um número inteiro superior a 50 e os símbolos R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , os quais podem ser iguais ou

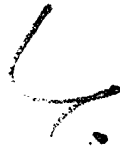


diferentes uns dos outros, representam átomos de hidrogênio ou de halogéneo ou radicais hidrocarboneto, halo-hidrocarboneto ou halo-hidrocarboxílicos contendo pelo menos dois átomos de carbono entre o núcleo do benzeno e o átomo de halogéneo. A preparação de resinas de éter de polifenileno correspondentes à fórmula estrutural indicada antes encontra-se descrita nas Patentes Norte-americanas n^{as}. 3 306 874, 3 306 875, 3 257 357 e 3 257 358.

No caso de o material da resina do componente (a) ser uma resina de estireno, selecciona-se entre homopolímeros de estireno cristalinos, polistireno de alta resistência ao impacto, homopolímeros de estireno substituídos no anel por grupos alquilo em que esses grupos alquilo são os grupos metilo ou etilo, copolímeros de estireno/estireno substituído no anel por grupos alquilo e copolímeros de estireno/ α -metil-estireno.

O componente (a) de acordo com a presente invenção também pode ser uma mistura da resina de éter de polifenileno descrita antes e de resina de estireno. A proporção da resina de estireno na mistura varia entre 2 e 98% tomando como base a quantidade total da resina de éter de polifenileno e de resina de estireno, variando preferencialmente o teor em resina de estireno na mistura entre 10 e 60%.


O componente (a) da presente invenção encontra-se presente numa quantidade variável entre 10 e 65% em peso e de



preferência variável entre 20 e 60% e mais preferencialmente entre 30 e 60% tomando como base o peso total da composição.

O componente (b) da presente invenção é um material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado. O termo "material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado" utilizado na presente memória descritiva significa materiais poliméricos de propileno quimicamente ligados em que o monómero estirénico que propicia a ligação química é o estireno, um estireno substituído no anel por grupos alquilo em que esses grupos alquilo são os grupos metilo ou etilo, suas combinações em que o estireno substituído no anel por grupos alquilo se encontra presente numa quantidade variável entre 5 e 95%, ou uma combinação de estireno ou de um estireno substituído no anel por grupos alquilo com 5 a 40% de α -metil-estireno ou derivados de α -metil-estireno. Os monómeros que propiciam a ligação química preferenciais são o estireno e as misturas de estireno e de α -metil-estireno.

A estrutura do material polimérico de propileno do componente (b) pode ser (i) um homopolímero de propileno, (ii) um copolímero aleatório de propileno e de uma olefina seleccionada entre etileno e α -olefinas(C₄-C₁₀) desde que no caso de a olefina ser o etileno, o teor máximo em etileno polimerizado seja da ordem de 10% e de preferência da ordem de 4% e no caso de a olefina ser uma α -olefina(C₄-C₁₀) o teor



máxima em olefina polimerizada seja da ordem de 20% e de preferência da ordem de 16%, (iii) um terpolímero aleatório de propileno com duas α -olefinas seleccionadas entre o grupo constituído por etileno e por uma α -olefina (C_4-C_8) desde que o teor máximo em α -olefina (C_4-C_8) polimerizada seja da ordem de 20% e de preferência da ordem de 16% e no caso de o etileno ser uma dessas α -olefinas o teor máximo em etileno polimerizado ser da ordem de 5% e de preferência da ordem de 4%, (iv) um homopolímero de (i) ou um copolímero aleatório de (ii) modificado na sua resistência ao impacto com cerca de 5 a 30% de um elastoplástico copolimérico de etileno/propileno ou um elastoplástico monomérico de grupos dieno não conjugados no copolímero de etileno/propileno possuindo um teor em grupos dieno da ordem de 2-8%. O teor em etileno de (iv) varia aproximadamente entre 20 e 70%. As α -olefinas (C_4-C_{10}) englobam as α -olefinas (C_4-C_{10}) de cadeia linear e ramificada tais como 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3,4-dimetil-1-buteno, 1-hepteno, 3-metil-1-hexeno, 1-octeno e semelhantes.


As formas adequadas das pequenas partículas do material polimérico de propileno quimicamente ligado englobam os pós, os flocos, os granulados, as configurações esféricas, cúbicas e semelhantes. Considera-se preferenciais as pequenas partículas de formas esféricas preparadas a partir de um material polimérico de propileno que possuem uma quantidade

de poros correspondente a uma fracção em volume de pelo menos cerca de 0,07.

Para a preparação do material polimérico de propileno quimicamente ligado considera-se mais preferencial o material polimérico de propileno que possua (1) um diâmetro médio ponderado compreendido aproximadamente entre 0,4 e 7 mm, (2) uma área superficial específica de pelo menos $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ e (3) uma quantidade de poros cuja fracção em volume é de pelo menos 0.07 em que mais de 40% dos poros existentes na partícula possuem um diâmetro superior a 1 micron. Esses materiais poliméricos de propileno são comercializados por HIMONT Italia, S.p.A..

É possível utilizar os monómeros de estireno, os monómeros de estireno substituídos no anel por grupos alquilo ou os seus derivados de tipo metil-estireno, com a excepção dos derivados de tipo α -metil-estireno por si sós ou em combinação uns com os outros ou com α -metil-estireno para propiciar a ligação química sobre a estrutura do material polimérico de propileno. Todos esses compostos com excepção de α -metil-estireno e seus derivados homopolimerizam facilmente quando utilizados por si sós e copolimerizam ligando-se quimicamente uns com os outros quando estão presentes dois ou vários, incluindo o composto α -metil-estireno.


Os materiais poliméricos de propileno estirénicos



quimicamente ligados preferenciais da presente invenção são copolímeros quimicamente ligados de estireno ou de estireno e de um monómero derivado de metil-estireno sobre uma estrutura de polipropileno ou sobre uma estrutura de polipropileno modificada na sua resistência ao impacto.

Prepara-se o material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado da presente invenção através da polimerização de pelo menos um monómero de vinilo cuja união é iniciada por radicais livres, nos sítios dos radicais livres existentes no material polimérico de propileno. Os sítios dos radicais livres podem ser produzidos por irradiação ou através de um material químico que gere radicais livres, por exemplo, por reacção com um peróxido orgânico adequado.

De acordo com o método em que os sítios dos radicais livres são produzidos por irradiação submete-se o material polimérico de propileno, de preferência sob a forma de pequenas partículas, a uma temperatura compreendida aproximadamente entre 10°C e 85°C, a uma radiação ionizante de alta energia para proporcionar sítios de radicais livres no material polimérico de propileno. Esse material polimérico de propileno irradiado é mantido em atmosfera praticamente não oxidante, por exemplo, sob uma atmosfera de um gás inerte, sendo tratado a uma temperatura da ordem de 100°C durante um período de tempo de pelo menos 3 minutos, com aproximadamente



5 a 80% do monómero ou monómeros particulares que propiciam a ligação química, tomando como base o peso total do material polimérico de propileno e os monómeros que propiciam a ligação química. Depois de o material polimérico de propileno ter sido exposto à acção do monómero durante o período de tempo seleccionado, simultânea ou sucessivamente por qualquer ordem facultativa, trata-se o material polimérico de propileno quimicamente ligado resultante, mantido ainda num ambiente praticamente não oxidante, de modo a desactivar praticamente todos os radicais livres residuais ainda existentes e remove-se do referido material quaisquer monómeros propiciadores da ligação química que não reagiram.

A desactivação dos radicais livres do copolímero quimicamente ligado resultante efectua-se de preferência sob aquecimento embora também possa ser efectuada utilizando um aditivo, por exemplo, metil-mercaptano, o qual funciona como agente de separação e retenção dos radicais livres. Tipicamente a temperatura de desactivação será de pelo menos 110°C e de preferência será de pelo menos 120°C. De um modo geral considera-se suficiente efectuar o aquecimento à temperatura de desactivação durante pelo menos 20 minutos.

Remove-se do copolímero quimicamente ligado qualquer monómero propiciador da ligação química que não reagiu, antes ou após a desactivação dos radicais, ou eventualmente durante o período de desactivação. No caso de a


remoção ser efectuada antes ou durante o período de desactivação mantem-se um ambiente praticamente não oxidante.

De acordo com o método em que o sítios dos radicais livres são produzidos por um composto químico orgânico, esse composto químico orgânico, de preferência um peróxido orgânico, é um iniciador de polimerização de radicais livres o qual possui um período de semi-vida de decomposição variável entre 1 e 240 minutos à temperatura utilizada durante o tratamento. Como peróxidos orgânicos adequados refere-se os peróxidos de acilo tais como os peróxidos de benzoílo e de dibenzoílo; os peróxidos de dialquilo e de aralquilo tais como o peróxido de di-terc-butilo, o peróxido de dicumilo, o peróxido de cumil-butilo, 1,1-di-terc-butil-peroxi-3,5,5-trimetil-ciclo-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butil-peroxi-hexano e bis(α -terc-butil-peroxi-isopropil-benzeno); os ésteres de radicais peroxi tais como o peroxipivalato de terc-butilo, o perbenzoato de terc-butilo, o 2,5-di-(perbenzoato) de 2,5-dimetil-hexilo, o di(perftalato) de terc-butilo, o peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo; e o hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxi-butil-peroxi-2-etilo; e os carbonatos de radicais peroxi tais como o peroxi-dicarbonato de di(2-etil-hexilo), peroxi-dicarbonato de di(n-propilo) e peroxi-dicarbonato de di(4-terc-butil-ciclo-hexilo). Os peróxidos podem ser utilizados na sua forma mais pura ou diluídos em meio diluente possuindo uma

concentração activa compreendida entre 0,1 e 6,0 ppc (partes em peso por cem partes em peso do material polimérico de propileno), de preferência entre 0,2 e 3,0 ppc.


De acordo com este método trata-se o material polimérico de propileno, de preferência sob a forma de pequenas partículas, a uma temperatura compreendida aproximadamente entre 60°C e 125°C, com um iniciador de polimerização de radicais livres descrito antes numa concentração compreendida entre 0,1 e 6,0 ppc. Trata-se o material polimérico com um monómero que propicia a ligação química numa concentração variável entre 5 e 240 ppc segundo um regime de adição que não exceda 4,5 ppc por minuto em todos os níveis de adição de 5 a 240 ppc do monómero, durante um período de tempo coincidente com o período de tratamento com o agente iniciador ou subsequentemente. Por outras palavras, é possível adicionar simultaneamente o monómero e o agente iniciador ao material polimérico de propileno aquecido ou é possível adicionar o monómero 1) após se ter completado a adição do agente iniciador, 2) após se ter iniciado a adição do agente iniciador mas sem estar ainda completa, ou 3) após ter decorrido um certo tempo de espera subsequente à finalização da adição do agente iniciador.

Após o material polimérico de propileno ter sido quimicamente ligado, trata-se o material polimérico de propileno quimicamente ligado resultante, ainda sob um



atmosfera praticamente não oxidante, de preferência termicamente a uma temperatura de pelo menos 120°C durante pelo menos 20 minutos para se efectuar a decomposição de qualquer parte do agente iniciador que não reagiu e para desactivar os radicais livres residuais ainda existente. Remove-se do referido material qualquer quantidade de monómero propiciador da ligação química que não reagiu, antes ou após a desactivação dos radicais ou simultaneamente durante o período de desactivação. O material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado, designado por componente (b) encontra-se presente numa quantidade compreendida entre 30 e 75% tomando como base o peso total da composição excepto no caso das composições que contenham o componente (d) facultativo. No caso de existir o componente (d) o componente (b) encontra-se presente numa quantidade compreendida entre 5 e 30% e de preferência compreendida entre 10 e 25% tomando como base o peso total da composição. Em qualquer dos casos o material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado possui entre 5 e 70% do monómero estirénico que se lhe encontra quimicamente ligado ou polimerizado por acção química, e de preferência entre 10 e 55%.

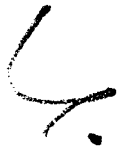
O componente (c) de acordo com a presente invenção é constituído por um ou por vários copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos



monoalquênílicos dos tipos A-B ou A-B-A de cadeia linear ou ramificada ou de tipo radial $(A-B)_n$ em que n representa um inteiro compreendido entre 3 e 20, e seus produtos hidrogenados ou suas misturas, em que o símbolo A representa um bloco polimérico de um hidrocarboneto aromático monoalquênílico e o símbolo B representa um bloco polimérico de grupos dieno conjugados. Os monómeros de hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos típicos são o estireno, o estireno substituído no anel por grupos alquila (C_1-C_4) de cadeia linear ou ramificada e o vinil-tolueno. Os dienos conjugados adequados são o butadieno e o isopreno.

De acordo com a presente invenção selecciona-se as misturas do componente (c) entre o grupo constituído por (i) dois ou vários copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos, (ii) dois ou vários dos seus derivados hidrogenados e (iii) pelo menos um copolímero de bloco de grupo dieno conjugado em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos e pelo menos um seu derivado hidrogenado.

Os copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos possuem um peso molecular médio compreendido entre 45 000 e 260 000 em que a proporção do monómero do hidrocarboneto aromático monoalquênílico no copolímero de bloco de grupos dieno conjugados nos hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos




(c) varia entre 5 e 50%, de preferência entre 15 e 40% e mais preferencialmente entre 25 e 40%. No caso de o componente (c) ser uma mistura é possível utilizar dois ou vários copolímeros de bloco ou seus produtos hidrogenados em quantidades e tipos variáveis. No caso de se utilizar uma mistura as partes que a constituem distribuir-se-ão segundo uma proporção 50/50 preferencialmente.

Os copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos e seus derivados hidrogenados utilizados na composição da presente invenção encontram-se comercialmente disponíveis. São preferenciais os copolímeros de bloco lineares.

Os copolímeros de bloco podem ser sintetizados de acordo com métodos descritos nas Patentes Norte-americanas nºs. 3 459 830 e 3 994 856. O método para a hidrogenação do bloco de grupos dieno conjugados também é conhecido na especialidade. Como catalisadores de hidrogenação que é possível utilizar refere-se os catalisadores de metais nobres tais como os catalisadores de platina, níquel e cobre-crómio. Os exemplos específicos de métodos para a hidrogenação encontram-se descritos na Patente Norte-americana nº. 4 188 432.


O copolímero de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos encontra-se presente na composição da resina numa quantidade variável



entre 1 e 15% em peso tomando como base o peso total da composição e de preferência numa quantidade variável entre 4 e 12% em peso.

O material polimérico de propileno útil na presente invenção como componente (d) engloba os homopolímeros cristalinos de propileno, os copolímeros aleatórios de propileno com outras α -olefinas ou monómeros de grupos dieno, os terpolímeros aleatórios de propileno com dois monómeros diferentes seleccionados entre o grupo constituído por etileno, outras α -olefinas e monómeros de grupos dieno em que pelo menos um monómero diferente é etileno ou outra α -olefina, e polímeros de propileno de resistência modificada ao impacto. Esses materiais poliméricos possuem geralmente uma cristalinidade (confirmada por difracção dos raios X) da ordem de 15% ou superior.

As outras α -olefinas úteis para a preparação de copolímeros aleatórios de propileno englobam o etileno e as α -olefinas(C₄-C₁₀). No caso de o etileno ser a outra α -olefina, o teor em etileno não é mais do que aproximadamente 10% e de preferência cerca de 4% e no caso de a outra α -olefina ser uma α -olefina(C₄-C₁₀) o seu teor não é mais do que 20% aproximadamente e de preferência cerca de 16%. O monómero de grupos dieno do copolímero aleatório de propileno pode ser um dieno(C₄-C₁₀) de cadeia linear tal como o butadieno e o decadieno, em que o copolímero possui um teor




em dieno da ordem de 5% e de preferência da ordem de 4%.
Considera-se preferencial o butadieno.

No terpolímero aleatório de propileno e de etileno com outras α -olefinas ou de propileno com duas α -olefinas diferentes, a outra α -olefina pode ser uma α -olefina (C_4-C_{10}). Os terpolímeros aleatórios de propileno/etileno/outras α -olefinas possui um teor máximo em etileno da ordem de 5% e de preferência da ordem de 3% e um teor máximo em α -olefinas (C_4-C_{10}) de aproximadamente 20% e de preferência 16%. Nos terpolímeros de propileno/duas α -olefinas diferentes o teor total dessas outras α -olefinas é de 25% e de preferência é de 19%. Os terpolímeros aleatórios de propileno e de etileno ou de outras α -olefinas com um monômero de grupos dieno contem até cerca de 5% de um monômero de grupos dieno tal como o 4-etilideno-2-norborneno e o dicitlopentadieno.

As α -olefinas (C_4-C_{10}) úteis para a preparação dos terpolímeros aleatórios de propileno podem ser compostos de cadeia linear ou ramificada tais como 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3,4-dimetil-1-buteno e 1-octeno.


Os polímeros de propileno de resistência modificada ao impacto englobam um homopolímero de propileno ou um dos copolímeros aleatórios de propileno com etileno ou uma das α -olefinas (C_4-C_{10}), conforme descrito antes, cuja resistência



ao impacto foi modificada utilizando entre 10 e 60% de um elastoplástico copolimérico de etileno/propileno (EPR) ou um elastoplástico monomérico de grupos dieno não conjugados no polímero de etileno/propileno (EPDM) possuindo um teor em etileno compreendido entre 20 e 70% e no caso do EPDM um teor em grupos dieno compreendido entre 2 e 8%.

Como exemplos de dienos não conjugados refere-se os compostos 1,4-hexadieno, 5-etilideno-norborneno e dicitclopentadieno.

O polímero de propileno de resistência modificada ao impacto pode ser preparado polimerizando primeiro o propileno ou um copolímero aleatório de propileno e polimerizando depois o propileno e o etileno em presença ou na ausência de um monómero de grupos dieno em presença do homopolímero de propileno ou de um copolímero aleatório de propileno. O polímero de propileno de resistência modificada ao impacto pode ser produzido num único reactor ou numa série de reactores. Em alternativa é possível preparar o homopolímero de propileno ou o copolímero aleatório de propileno com α -olefinas ou com um dieno, e os EPR ou EPDM, separadamente misturando-os depois num estado de fusão. Os materiais poliméricos de propileno preferenciais são os homopolímeros cristalinos de propileno e os homopolímeros de polipropileno de resistência modificada ao impacto por elastoplásticos de etileno/propileno.



O material polimérico de propileno encontra-se presente numa quantidade variável entre 1 e 70% da composição total e de preferência variável entre 5 e 55%.

A estrutura polimérica de propileno do copolímero quimicamente ligado e o material polimérico de propileno de per si, sempre que estiverem presentes, formam a fase contínua ou matricial das composições da presente invenção. Os outros componentes dessas composições, incluindo a porção estirénica quimicamente ligada do copolímero quimicamente ligado encontram-se dispersas na fase contínua ou, dito de outra forma, constituem a fase dispersa.

As composições da presente invenção são preparadas misturando mecanicamente os componentes recorrendo a equipamento de mistura de tipo convencional, isto é, utilizando uma extrusora de veio simples ou duplo, uma misturadora de Banbury ou qualquer outro equipamento convencional para misturar componentes em fusão. A ordem segundo o qual os componentes da composição são misturados não é crítica.

A presente invenção será seguidamente ilustrada com maior pormenor tomando-se como referência os exemplos adiante descritos.

Exemplos 1-4, 8-13, 19, 20, 22, 23, 27-30 e 32-35

As composições da presente invenção são produzidas em conformidade com um procedimento geral que consiste em



misturar mecanicamente os componentes (a), (b), (c) e (d) tal como especificado no Quadro 1 utilizando um moinho misturador de Henschel até se obter uma mistura homogénea (durante aproximadamente três minutos). Depois agita-se a mistura à temperatura de 575°F numa extrusora de veio duplo girando em contra-corrente, com aspiração de vácuo a 50 mm Hg, fabricada por "Packaging Industries". Essa mistura homogeneizada foi depois moldada por injeção utilizando-se uma máquina de moldagem por injeção de 1,5 onças (45 cm³) de tipo Battenfeld de 25 toneladas sendo a temperatura do canhão de 575°F e sendo a temperatura do molde de 140°F. O ciclo de moldagem para as barras tensora e flexora consistiu num tempo de injeção de 10 segundos, um tempo de arrefecimento de 25 segundos e um tempo de duração da abertura do molde de 5 segundos. Para as placas resistentes ao impacto o tempo de injeção foi aumentado para 15 segundos.

As composições dos exemplos comparativos 5-7, 14-18, 21, 24-26 e 31 foram produzidas por um processo idêntico ao anteriormente descrito para os exemplos.

As propriedades físicas especificadas nos Quadros foram medidas pelos métodos seguintes:

Resistência à Tracção	ASTM D-638
Elongação à Rotura	ASTM D-638
Elongação de Cedência	ASTM D-638
Módulo de Flexão	ASTM D-790

Resistência à Flexão	ASTM D-790
Dureza	ASTM D-785
HDT	ASTM D-648
Teste de Izod	ASTM D-256

Resistência das Placas ao Impacto - Medida utilizando um aparelho automático de testes ao impacto "Rheometrics" (Modelo RIT 8000), possuindo uma ponta de impacto com o diâmetro de 12,7 mm e um anel de suporte com o diâmetro de 63,5 mm para suportar a placa sujeita ao impacto. Efectuou-se o teste à temperatura de 23°C e à velocidade constante de 2,2 metros/segundo utilizando placas sujeitas ao impacto com as dimensões de 76 x 76 x 2,27 mm. As energias de rotura foram calculadas por computador a partir da área submetida à força em função das curvas de deflexão.

Aspecto das Superfícies - As superfícies das placas moldadas por injeção sujeitas ao impacto foram examinadas visualmente para verificação de remoinhos e aspecto granuloso. As placas sujeitas a impacto foram classificadas em conformidade com a escala seguinte:

- 4 - Excelente, ausência de remoinhos ou de granulicidade
- 3 - Bom, ligeiros remoinhos
- 2 - Razoável, remoinhos pronunciados, ligeira granulicidade
- 1 - Fraco, remoinhos e granulicidade pronunciados


Quadro 1

<u>Composição</u>	<u>Exemplo n^o.</u>				<u>Exemplo Comparativo n^o.</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Polipropileno ⁽¹⁾	64	44	34	24	50	44	40
Éter de polifenileno	20	40	50	60	50	50	50
SEBS ⁽²⁾	6	6	6	6	--	6	--
PS-g-PP ⁽³⁾	10	10	10	10	--	--	10
Resistência à tracção (psi)	4474	5658	6185	6930	6934	6061	7176
Elongação à cedência (%)	17,9	14,6	12,6	9,3	6,9	11,3	6,3
Elongação à rotura (%)	126	81	40	26	8	103	7
Módulo de flexão (psi)	200000	221000	225000	243000	267000	213000	304000
Resistência à flexão (psi)	7000	8100	8700	10200	10700	8700	11500
HDT @ 66 psi (°C)	106	133	150	160	161	153	160
HDT @ 264 psi (°C)	58	73	95	119	129	97	129
Teste de Izod ao impacto com entalhe (ft-lb/in)	1,3	1,8	1,9	2,2	0,7	3,6	0,3
Teste de Izod ao impacto sem entalhe (ft-lb)	35,1	35,2	37,8	40,6	15,6	34,8	12,6
Resistência da placa ao impacto (ft-lb) @ 23°C	17,7	21,9	23,2	24,6	0,6	22,2	0,6
Aspecto da superfície	4	3	3	2	1	2	1

(1) Homopolímero cristalino de propileno possuindo um MFR de 5,21 dg/min.

(2) Copolímero de tribloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1652 fornecido por Shell Chemical Co. (29% de estireno, 71% de elastoplástico).

(3) Polipropileno quimicamente ligado ao estireno, teor de 45% em estireno, 2,36 partes de hexanoato de t-butil-peróxi-2-etilo/100 partes de polipropileno de peróxido activo, temperatura de ligação química de 100°C, 84,4 ppc de estireno, regime de alimentação 2,3 ppc/min. durante 37 minutos, desactivação a 132°C durante 4 horas, produzido pelo método do peróxido especificado na memória descritiva.



No Quadro 1 os Exemplos 1-4 da presente invenção mostram os efeitos combinados da utilização de um copolímero de bloco de grupos dieno conjugados num hidrocarboneto aromático monoalquênico e de um copolímero de poli(propileno estirénico quimicamente ligado) para compatibilizar as composições. As composições da presente invenção exibem um bom equilíbrio entre ductilidade, aspecto da superfície, resistência ao impacto e módulo de flexão sendo esse equilíbrio de propriedades mantido mesmo quando se aumenta a quantidade de resina de éter de polifenileno.

Pelo contrário, o exemplo 5 comparativo corresponde a uma mistura quebradiça de fraca resistência ao impacto e de fraco aspecto superficial, demonstrando uma fraca compatibilidade. A adição de um copolímero de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênicos, de acordo com o exemplo 6 comparativo, melhora a ductilidade e a resistência ao impacto e melhora também ligeiramente o aspecto da superfície mas o módulo de flexão fica significativamente diminuído. No caso de o copolímero de bloco ser substituído por um copolímero de poli(propileno estirénico quimicamente ligado), de acordo com o exemplo 7 comparativo, o módulo de flexão aumenta significativamente mas a composição exhibe uma fraca ductilidade, uma fraca resistência ao impacto e um fraco aspecto superficial.

As composições especificadas no Quadro 2 foram preparadas em conformidade com o procedimento geral utilizado para as composições do Quadro 1, com a exceção de se ter utilizado polipropileno modificado por um elastoplástico de etileno/propileno em vez do homopolímero cristalino de propileno.

No Quadro 2 os exemplos 8-13 da presente invenção demonstram um bom equilíbrio entre a resistência ao impacto, o módulo de flexão e o valor HDT, para além de um bom aspecto superficial. Contudo, no caso de se utilizar o copolímero de poli(propileno estirénico quimicamente ligado) isoladamente (exemplos 16 e 18 comparativos) as misturas exibem uma fraca ductilidade, uma fraca resistência ao impacto e um fraco aspecto superficial e no caso de se utilizar apenas o copolímero de bloco (exemplos 15 e 17 comparativos) as misturas exibem um fraco módulo de flexão.



Quadro 2

Composição	Exemplo n.º.						Exemplo Comparativo n.º.				
	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
Polipropileno de resistência modificada ao impacto (1)	66	52	36	16	26	36	50	46	40	36	36
Éter de polifenileno	20	40	50	50	60	25	50	50	50	50	50
SEBS (2)	4	4	4	4	4	4	--	4	--	14	--
PS-g-PP (3)	10	10	10	30	10	10	--	--	10	--	14
Polistireno (4)	--	--	--	--	--	25	--	--	--	--	--
Resistência à tracção (psi)	3460	4605	5362	6012	5887	6325	5662	5311	5739	5283	5830
Elongação à cedência (%)	9,0	15,6	15,1	11,9	12,4	6,4	5,5	13,0	5,6	28,7	5,5
Elongação à rotura (%)	49	23	23	17	23	18	6	30	6	105	6
Módulo de flexão (psi)	190000	214000	217000	259000	223000	277000	241000	190000	273000	127000	283000
Resistência à flexão (psi)	5900	7100	7700	9300	8100	10100	9200	7200	9500	5100	9800
HDT @ 66 psi (°C)	103	125	143	143	149	123	160	140	153	122	154
HDT @ 264 psi (°C)	55	66	91	98	97	95	117	76	116	58	117
Teste de Izod ao impacto com entalhe (ft-lb/in)	1,2	1,1	1,6	1,1	1,8	1,0	0,7	3,1	0,3	10,3	0,5
Teste de Izod ao impacto sem entalhe (ft-lb)	32,0	35,8	39,1	38,9	34,7	32,3	11,6	34,6	10,2	19,5	10,6
Resistência da placa ao impacto (ft-lb) @ 23°C	15,4	10,9	12,7	12,5	15,7	5,3	0,5	15,7	0,6	24,4	0,8
Aspecto da superfície	4	3	3	2	2	2	2	3	2	4	2

(1) Polipropileno de resistência modificada ao impacto por etileno/propileno, com um elastoplástico possuindo 8,5% de etileno e um MFR de 3,5 dg/min.

(2) Copolímero de tribloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1652 fornecido por Shell Chemical Co. (29% de estireno, 71% de elastoplástico).

(3) Polipropileno quimicamente ligado ao estireno, teor de 45% em estireno, 2,36 partes de hexanoato de t-butil-peróxi-2-etilo/100 partes de polipropileno de peróxido activo, temperatura de ligação química de 100°C, 84,4 ppc de estireno, regime de alimentação 2,3 ppc/min. durante 37 minutos, desactivação a 132°C durante 4 horas, produzido pelo método do peróxido especificado na memória descritiva.

(4) Polistireno possuindo um MFR de 8,49 dg/min.

4.

As composições especificadas no Quadro 3 foram preparadas em conformidade com o procedimento geral utilizado para as composições do Quadro 1 com a excepção de se ter utilizado o copolímero de poli(propileno estirénico quimicamente ligado) obtido pelo método de radiação especificado na presente memória descritiva em vez do copolímero de poli(propileno estirénico quimicamente ligado) produzido pelo método do peróxido especificado na presente memória descritiva.

É possível verificar que nas composições da presente invenção, exemplos 19 e 20, se observa um bom equilíbrio de propriedades em particular na relação rigidez/resistência ao impacto ao passo que nas composições dos exemplos 14, 15 e 21 comparativos não se observa esse equilíbrio.

Quadro 3

Composição	Exemplo n ^o .		Exemplo Comparativo n ^o .		
	19	20	14	15	21
Polipropileno de resistência modificada ao impacto ⁽¹⁾	36	26	50	46	40
Éter de polifenileno	50	60	50	50	50
SEBS ⁽²⁾	4	4	--	4	--
PS-g-PP ⁽³⁾	10	10	--	--	10
Resistência à tracção (psi)	4947	5767	5662	5311	5200
Elongação à cedência (%)	16,7	15,2	5,5	13,0	5,3
Elongação à rotura (%)	22	20	6	30	7,0
Módulo de flexão (psi)	207000	321000	241000	190000	283000
Resistência à flexão (psi)	7379	8548	9200	7200	9015
HDT @ 66 psi (°C)	134	148	160	140	149
HDT @ 264 psi (°C)	91	94	117	76	100
Teste de Izod ao impacto com entalhe (ft-lb/in)	1,6	1,8	0,7	3,1	0,5
Teste de Izod ao impacto sem entalhe (ft-lb/in)	34,3	37,9	11,6	34,6	8,9
Resistência da placa ao impacto (ft-lb) @ 23°C	10,2	10,7	0,5	15,7	0,4

(1) Propileno modificado pelo elastoplástico de etileno/propileno, com 14% de elastoplástico possuindo 8,5% de etileno e um valor MFR de 3,5 dg/min.

(2) Copolímero de tribloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1652 fornecido por Shell Chemical Co. (29% de estireno, 71% de elastoplástico).

(3) Polipropileno estirénico quimicamente ligado, teor de 30% em estireno, Mrad 4 a 23°C, 43,0 ppc de estireno, durante 3 minutos, desactivação a 140°C durante 30 minutos, produzido pelo método de radiação para propiciar a ligação química especificado na memória descritiva.

4

No Quadro 4 as composições foram preparadas em conformidade com o procedimento geral utilizado para as composições do Quadro 1 com a exceção de se ter utilizado polistireno em vez de éter de polifenileno.

Também neste caso as composições da presente invenção, exemplos 22 e 23, demonstram melhor equilíbrio no que diz respeito à resistência ao impacto e à rigidez quando se utiliza o copolímero de poli(propileno estirénico quimicamente ligado) e o copolímero de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos na correspondente combinação, relativamente às composições dos exemplos 24-26 comparativos. É possível verificar que a composição contendo apenas polipropileno e polistireno, exemplo 24 comparativo, é quebradiça e exibe uma fraca ductilidade e uma fraca resistência ao impacto mas possui um elevado módulo de flexão. No caso de se utilizar o copolímero de bloco isoladamente, exemplo 25 comparativo, aumenta a resistência ao impacto e a ductilidade mas é bastante acentuada a diminuição do módulo de flexão. No exemplo 26 comparativo em que se utiliza apenas o copolímero de poli(propileno estirénico quimicamente ligado) o módulo de flexão é elevado mas a ductilidade e a resistência ao impacto são fracos.

4

Quadro 4


<u>Composição</u>	<u>Exemplo n.º.</u>		<u>Exemplo Comparativo n.º.</u>		
	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
Polipropileno (1)	40	55	65	65	55
Polistireno (2)	25	30	35	30	35
SBBS (3)	5	5	--	5	--
PS-g-PP (4)	30	10	--	--	10
Resistência à tracção (psi)	5442	5450	5883	5233	6224
Elongação à cedência (%)	5,8	6,1	4,2	7,20	3,3
Elongação à rotura (%)	37,0	42,0	4,2	44,0	3,3
Módulo de flexão (psi)	296000	296000	300700	244200	309300
Resistência à flexão (psi)	9000	9700	9500	8700	10600
HDT @ 66 psi (°C)	92	90	92	90	94
HDT @ 264 psi (°C)	68	70	727	70	73
Teste de Izod ao impacto com entalhe (ft-lb/in)	0,8	0,8	0,4	0,6	0,3
Dureza (Rockwell)	93	98	108	87	104

(1) Homopolímero cristalino de propileno possuindo um MFR de 3,97 dg/min.

(2) Polistireno possuindo um valor MFR de 8,49 dg/min.

(3) Copolímero de tribloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1652 fornecido por Shell Chemical Co. (29% de estireno, 71% de elastoplástico).

(4) Polipropileno quimicamente ligado ao estireno, teor de 31% em estireno, 1 parte de hexanoato de t-butil-peróxi-2-etilo/100 partes de polipropileno de peróxido activo, temperatura de ligação química de 100°C, 53,8 ppc de estireno, regime de alimentação 1,8 ppc/min. durante 30 minutos, desactivação a 132°C durante 4 horas, produzido pelo método do peróxido especificado na memória descritiva.




As composições especificadas no Quadro 5 foram preparadas em conformidade com o procedimento geral utilizado para as composições do Quadro 1 com a exceção de não existir o componente facultativo (d) constituído pelo material polimérico de propileno.

Os exemplos 27-30 da presente invenção mostram uma significativa melhoria no equilíbrio entre a rigidez/resistência ao impacto relativamente ao exemplo 31 comparativo.

Quadro 5

Composição	Exemplo n ^o .				Exemplo Comparativo
	27	28	29	30	31
Éter de polifenileno	30	40	50	60	50
SEP ⁽¹⁾	-	-	-	-	-
SEBS ⁽²⁾	10	10	10	10	-
SEBS ⁽³⁾	-	-	-	-	-
PS-g-pp ⁽⁴⁾	60	50	40	-	-
PS-g-pp ⁽⁵⁾	-	-	-	30	50
Resistência à tracção (psi)	5290	5647	6036	6441	5469
Elongação à cedência (%)	4,4	6,6	26,3	18	5,4
Elongação à rotura (%)	41	42	39	28	9,0
Módulo de flexão (psi)	192000	194000	196000	211000	340000
Resistência à flexão (psi)	7413	7635	8270	8619	10500
HDT @ 66 psi	115	125	138	151	139
HDT @ 264 psi	79	79	104	105	97
Teste de Izod ao impacto em entalhe (ft-lb/in)	1,9	2,0	2,9	2,4	0,6
Teste de Izod ao impacto sem entalhe (ft-lb)	37	37	35	39	-
Resistência da placa ao impacto (ft-lb) @ 23°C	24,3	20,8	26,1	26,9	-

- (1) Copolímero de dibloco estireno/isopreno hidrogenado, Kraton G 1702 produzido por Shell Chemical Co. (37% de estireno, 63% de elastoplástico).
- (2) Copolímero de tribloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1652 fornecido por Shell Chemical Co. (29% de estireno, 71% de elastoplástico).
- (3) Copolímero de tribloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1651 fornecido por Shell Chemical Co. (29% de estireno, 71% de elastoplástico).
- (4) Polipropileno quimicamente ligado ao estireno, teor de 45% em estireno, 1,57 partes de hexanoato de t-butil-peróxi-2-etilo/100 partes de polipropileno de peróxido activo, temperatura de ligação química de 100°C, 84,4 ppc de estireno, regime de alimentação 2,4 ppc/min. durante 35 minutos, desactivação a 135°C durante 3 horas, produzido pelo método do peróxido especificado na memória descritiva.
- (5) Polipropileno quimicamente ligado ao estireno, teor de 35% em estireno, 1 parte de hexanoato de t-butil-peróxi-2-etilo/100 partes de polipropileno de peróxido activo, temperatura de ligação química de 102°C, 53,8 ppc de estireno, regime de alimentação 1,8 ppc/min. durante 30 minutos, desactivação a 132°C durante 4 horas, produzido pelo método do peróxido especificado na memória descritiva.



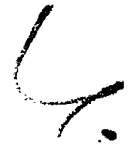
As composições especificadas no Quadro 6 foram preparadas em conformidade com o procedimento geral utilizado para as composições do Quadro 1 com a exceção de se ter utilizado dois copolímeros de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos monoalquênílicos hidrogenados em vez de se utilizar apenas um.

As composições dos exemplos 32-35 demonstram um melhor equilíbrio entre os valores de HDT/rigidez/resistência ao impacto relativamente ao exemplo 31 comparativo.

Quadro 6

<u>Composição</u>	<u>Exemplo n.º.</u>				<u>Exemplo Comparativo</u>
	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>31</u>
Polipropileno de resistência modificada ao impacto ⁽¹⁾	16	5	-	-	-
Éter de polifenileno	50	50	50	50	50
SEP ⁽²⁾	5	5	5	5	-
SEBS ⁽³⁾	-	-	-	5	-
SEBS ⁽⁴⁾	5	5	5	-	-
PS-g-pp ⁽⁵⁾	-	-	-	-	50
PS-g-pp ⁽⁶⁾	24	35	40	40	-
Resistência à tracção (psi)	4321	4800	5665	5916	5469
Elongação à cedência (%)	4,9	4,7	5,1	4,9	5,4
Elongação à rotura (%)	13,6	12,4	11	8	9,0
Módulo de flexão (psi)	231000	251000	291000	310000	340000
Resistência à flexão (psi)	7290	8140	9587	9986	10500
HDT @ 66 psi	140	143	146	145	139
HDT @ 264 psi	98,5	91	114	107	97
Teste de Izod ao impacto em entalhe (ft-lb/in)	1,4	1,7	2,1	1,4	0,6

- (1) Polipropileno de resistência modificada ao impacto por etileno/propileno, com 14% de elastoplástico possuindo 8,5% de estireno e um valor MFR de 3,5 dg/min.
- (2) Copolímero de dibloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1702 fornecido por Shell Chemical Co. (37% de estireno, 63% de elastoplástico)
- (3) Copolímero de tribloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1652 fornecido por Shell Chemical Co. (29% de estireno, 71% de elastoplástico).
- (4) Copolímero de tribloco estireno/butadieno/estireno hidrogenado, Kraton G1651 fornecido por Shell Chemical Co. (29% de estireno, 71% de elastoplástico).
- (4) Polipropileno quimicamente ligado ao estireno, teor de 35% em estireno, 1 parte de hexanoato de t-butil-peróxi-2-etilo/100 partes de polipropileno de peróxido activo, temperatura de ligação química de 102°C, 53,8 ppc de estireno, regime de alimentação 1,8 ppc/min. durante 30 minutos, desactivação a 132°C durante 4 horas, produzido pelo método do peróxido especificado na memória descritiva.
- (5) Polipropileno quimicamente ligado ao estireno, teor de 34% em estireno, 1 parte de hexanoato de t-butil-peróxi-2-etilo/100 partes de polipropileno de peróxido activo, temperatura de ligação química de 103°C, 53,8 ppc de estireno, regime de alimentação 1,8 ppc/min. durante 30 minutos, desactivação a 132°C durante 4 horas, produzido pelo método do peróxido especificado na memória descritiva.



Conforme ficou anteriormente demonstrado, as composições nas quais o copolímero de bloco de grupos dieno conjugados em hidrocarbonetos aromáticos momoalquenílicos e o material polimérico de propileno estirénico quimicamente ligado são utilizados em combinação possuem um melhor equilíbrio global de propriedades e um melhor aspecto superficial do que as composições nas quais são utilizados isoladamente ou nas quais não são utilizados.

Outros aspectos, vantagens e variantes da presente invenção são agora descrita são facilmente evidentes para os especialistas normais na matéria após leitura da memória descritiva anterior. Deste modo faz-se observar que embora os aspectos específicos da presente invenção tenham sido descritos com bastante pormenor, é possível efectuar variações e modificações desses aspectos sem que haja afastamento do âmbito e do espírito da presente invenção tal como descrito e reivindicada.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de composições termo-plásticas, caracterizado pelo facto de se misturar:

a) 10 a 65% em peso de um material de resina escolhido do grupo que consiste em

i) uma resina de poliéter fenilénico;

ii) uma resina de estireno ou

iii) as suas misturas tendo 2 a 98% em peso de resina de estireno com base na quantidade total de resina de poliéter fenilénico e resina de estireno;

b) 5 a 30% em peso de material de polímero de propi-

leno enxertado com estireno tendo um teor de monómero de estireno compreendido entre 5 e 70% em peso;

c) 1 a 15% em peso de um ou mais copolímeros em bloco de dieno conjugado/um ou mais hidrocarbonetos aromáticos de monoalcenilo, os seus produtos hidrogenados ou as suas misturas, e

d) 1 a 70% de um material de polímero de propileno, em que a quantidade total de a) + b) + c) + d) é igual a 100%.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a) se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 20 e 60%.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente a) ser uma resina de poliéter fenilénico em uma quantidade compreendida entre 20 e 60%.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente a) ser uma mistura de uma resina de poliéter fenilénico e 2 a 98% de uma resina de estireno, com base na resina de poliéter fenilénico e de resina de estireno.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente b) ser um material de polí-

mero de propileno enxertado com estireno escolhido do grupo que consiste num copolímero de enxerto de estireno numa cadeia de polipropileno, um copolímero de enxerto de estireno numa cadeia de copolímero aleatório de etileno/propileno, um copolímero de enxerto de estireno numa cadeia de polipropileno modificado ao impacto por borracha de etileno/propileno, um copolímero de enxerto de estireno/alfa-metil-estireno numa cadeia de polipropileno modificado ao choque com borracha de etileno/propileno, um copolímero de enxerto de estireno/alfa-metil-estireno numa cadeia de copolímero aleatório de etileno/propileno e um copolímero de enxerto de estireno/alfa-metil-estireno numa cadeia de polipropileno.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o teor de monómero de estireno do copolímero de enxerto estar compreendido entre 10 e 55%.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente c) ser um ou mais copolímeros em bloco de dieno hidrocarbonado conjugado aromático de monoalcenilo linear ou ramificado de um tipo A-B, A-B-A ou $(A-B)_n$ radial, os seus produtos hidrogenados ou as suas misturas, nas quais o símbolo A representa um bloco de polímero de hidrocarboneto aromático de monoalcenilo, o símbolo B representa um bloco de polímero de dieno conjugado e o símbolo n re-

presenta um número compreendido entre 3 e 20.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o componente c) ser do tipo A-B-A ou uma mistura a 50/50 de um dieno conjugado hidrocarbonado aromático monoalcenílico hidrogenado do tipo A-B-A e do tipo A-B ou de dois tipos A-B-A.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente d) ser um material polimérico de propileno escolhido do grupo que consiste em homopolímero de propileno, um copolímero aleatório de propileno e de outras alfa-olefinas, um terpolímero aleatório de propileno com dois monómeros diferentes escolhidos do grupo que consiste em etileno, outras alfa-olefinas e monómeros de dieno em que pelo menos um monómero diferente é etileno ou outra alfa-olefina e um homopolímero modificado resistente ao impacto de propileno ou um copolímero aleatório de propileno.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente d) se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 5 e 55%.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido material de polímero de

propileno do componente d) ser um homopolímero de propileno presente em uma quantidade compreendida entre 5 e 55%.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente a) se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 20 e 60% em peso; o componente b) estar presente em uma quantidade compreendida entre 10 e 25% em peso; o componente c) estar presente em uma quantidade compreendida entre 4 e 12% em peso; e o componente d) estar compreendido em uma quantidade compreendida entre 5 e 55% em peso.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente a) ser uma resina de poliéter fenílico, o componente b) ser um material de polímero de propileno enxertado com estireno tendo um nível de estireno compreendido entre 10 e 55% em peso, o componente c) ser um ou mais copolímeros em bloco de dieno hidrocarbonado conjugado aromático de monoalcenilo, os seus produtos hidrogenados ou as suas misturas, e o componente d) ser um homopolímero cristalino de propileno.

14.- Processo para a preparação de uma composição termoplástica, caracterizado pelo facto de misturar:

a) 10 a 65% em peso de um material de resina escolhido do grupo que consiste em

i) resina de poliéter fenilénico;
ii) uma resina de estireno e
iii) as suas misturas que têm 2 a 98% em peso da resina de estireno com base da quantidade total de resina de poliéter fenilénico e de resina de estireno;

b) 30 e 75% em peso de material de polímero de propileno enxertado com estireno que tem um teor de monómero de estireno compreendido entre 5 e 70%; e

c) 1 a 15% em peso de um ou mais copolímeros em bloco de dieno conjugado hidrocarbonado aromático de monoalcenilo, os respectivos produtos hidrogenados, ou as suas misturas, em que a quantidade total de a) + b) + c) é igual a 100%.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o componente a) se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 20 e 60%.

16.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o componente a) ser uma resina de poliéter de fenileno.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o componente a) ser uma mistura de resina de poliéter de fenileno e 2 a 98% em peso de uma resina de

estireno, com base na quantidade total de resina de poliéter de fenileno e de resina de estireno.

18.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o componente b) ser um material polimérico de propileno enxertado com estireno escolhido do grupo que consiste num copolímero de enxerto de estireno numa cadeia de polipropileno, um copolímero de enxerto de estireno numa cadeia de copolímero aleatório de etileno/propileno, um copolímero de enxerto de estireno numa cadeia de polipropileno modificado para resistir ao choque de borracha de etileno/propileno, um copolímero de enxerto de estireno/alfa-metil-estireno numa cadeia de polipropileno, um copolímero de enxerto de estireno/alfa-metil-estireno numa cadeia de copolímero aleatório de etileno/propileno e um copolímero de enxerto de estireno/alfa-metil-estireno numa cadeia de polipropileno modificado por resistência ao choque de borracha de etileno-propileno.

19.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de o teor de monómero de estireno do copolímero de enxerto estar compreendido entre 10 e 55%.

20.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o componente c) ser um ou mais copolímeros em bloco de dieno hidrocarbonado aromático de monocalceni-

lo de um tipo A-B linear ou ramificado, A-B-A ou $(A-B)_n$ radial, os seus produtos hidrogenados ou as suas misturas, em que o símbolo A representa um bloco polimérico hidrocarbonado aromático de monoalcenilo, o símbolo B representa um bloco polimérico de dieno conjugado e o símbolo n representa um número compreendido entre 3 e 20.

21.- Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo facto de o componente c) ser do tipo A-B-A ou uma mistura a 50/50 de um copolímero de bloco de dieno conjugado hidrocarbonado aromático de monoalcanilo hidrogenado do tipo A-B-A e do tipo A-B ou de dois tipos A-B-A.

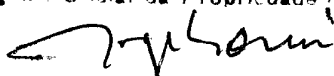
22.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o componente c) se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 4 e 12%.

23.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o componente a) se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 20 e 60%; o componente b) se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 30 e 65%; e o componente c) se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 4 e 15%.

24.- Processo de acordo com a reivindicação 14, ca-

racterizado pelo facto de o componente a) ser uma resina de poliéter de fenileno; o componente b) ser um material polimérico de propileno enxertado com estireno tendo um teor de estireno compreendido entre 10 e 55%; e o componente c) ser um ou mais copoliímeros em bloco de dienos conjugados hidrocarbonados aromáticos de monoalcenilo, os seus produtos hidrogenados ou as suas misturas.

Lisboa, 25 de Março de 1991
Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE PROPILENO RESISTENTES AO CALOR"

Descreve-se um processo para a preparação de composições de resinas mediante mistura de:

- a) uma resina de poliéter de fenileno, uma resina de estireno ou as suas misturas;
- b) um material de polímero de propileno enxertado com estireno;
- c) um ou mais copolímeros em bloco de dieno conjugado hidrocarbonado aromático de monoalcenilo, os seus produtos hidrogenados ou as suas misturas; e opcionalmente
- d) um material polimérico de propileno.

Lisboa, 25 de Março de 1991

Agente Oficial da Propriedade Industrial