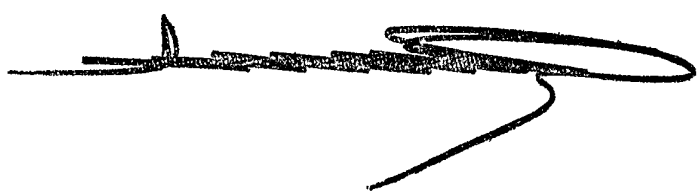




Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
10 10 5 4		13. NOV. 1992	
Requerente (71): IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra			
Inventores (72): David Piers Ashton, Geraldine Anne Moorman e Roger Norman Rotheron, residentes na Inglaterra			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
15.11.1991	GB	9124305.5 9124309.7 e 9124307.1	
Epigrafe: (54) COMPOSIÇÕES POLIMERIZÁVEIS			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57)			
<p>A presente invenção refere-se a composições curáveis, altamente carregadas, contendo um líquido curável, por exemplo metacrilato de metilo; 20 % a 80 % em peso de uma carga inorgânica finamente dividida de granulometria definida, por exemplo sílica; um polímero tornado funcional contendo um componente de baixo valor Tg que é solúvel no líquido curável, por exemplo um copolímero de bloco de vinilo aromático/dieno conjugado, tornado funcional; e outros componentes que dispersam a carga no líquido curável e ligam a carga à matriz, as quais podem ser usadas para produzir compósitos curados que apresentam melhor resistência à tensão induzida por ciclos térmicos.</p>			




Descrição referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank London SW1P 3JF, Inglaterra, (inventores: David Piers Ashton, Geraldine Anne Moorman e Roger Norman Rotheron, residentes na Inglaterra), para : "COMPOSIÇÕES POLIMERIZÁVEIS"

D E S C R I Ç Ã O


A presente invenção refere-se a composições curáveis, altamente carregadas, apropriadas para a produção de artigos moldados e aos artigos moldados obtidos a partir das mesmas.

Os compósitos de composições poliméricas altamente carregadas estão a tornar-se cada vez mais utilizados como materiais de construção, particularmente para tinas de cozinha, superfícies de cozinhas e louça sanitária, devido à sua aparência atraente e boas propriedades para suportar utilizações intensivas. Na Patente Britânica Nº. 1 493 393 foram descritas composições líquidas curáveis, contendo elevados volumes de cargas finamente divididas, apropriadas para a moldagem destes artigos. Esta especificação descreve composições líquidas curáveis nas quais elevados volumes de cargas com granu-



lometria especificada são dispersos num material curável utilizando dispersantes poliméricos. A utilização dos dispersantes poliméricos possibilita que sejam obtidas composições contendo elevados volumes de cargas finamente divididas, por exemplo 50% em volume, as quais têm uma viscosidade notavelmente baixa, possibilitando que as composições sejam facilmente manuseadas, por exemplo por bombagem. Esta baixa viscosidade permite, por sua vez, que as composições sejam comercializadas na forma de dispersões líquidas que podem ser facilmente transportadas até aos fabricantes, os quais por sua vez podem moldar artigos em moldes de baixa pressão mais económicos. Embora inevitavelmente ocorra alguma sedimentação durante a armazenagem, o dispersante polimérico mantém as partículas da carga num estado de desfloculação estável, de modo que o sedimento pode ser facilmente redisperso por uma agitação moderada, originando uma dispersão na qual as partículas da carga estão dispersas de forma essencialmente uniforme e assim permanecerão enquanto a composição é convertida da forma de dispersão líquida para um composto completamente curado. A presença do dispersante polimérico e a sua função de manter as partículas num estado de desfloculação estável, não apenas permite a obtenção de uma dispersão redispersível, de baixa viscosidade, mas assegura que a compatibilidade dos componentes seja mantida enquanto a composição está a sofrer a cura, de modo que seja obtido um produto curado isento de fissuras e de defeitos.


Também é possível fabricar artigos moldados a partir de composições curáveis que tenham uma viscosidade demasiado alta para que tenham interesse prático como composições transportáveis, de baixa viscosidade e redispersíveis. No entanto estas composições são úteis sempre que a operação de fabricação é realizada no mesmo local em que são preparadas as composições e em que a armazenagem e a redispersão não constituem problema. Estas composições podem também conter cargas que são convenientemente dispersas no seio da composição curável para se evitarem problemas de floculação e fissuração na polimerização.



Embora estas composições sejam amplamente utilizadas nas aplicações descritas acima, uma pequena proporção de artigos moldados apresentam prematuramente falhas em serviço quando submetidas a ciclos térmicos, tais como aqueles a que está sujeita uma tina de cozinha submetida sucessivamente a águas muito quentes e muito frias. Foram agora descobertas composições curáveis que proporcionam artigos moldados que têm uma resiliência térmica melhorada, isto é, um comportamento, aperfeiçoado no que se refere ao teste de tolerância para danos com choque térmico e frequentemente respeitando o teste do choque térmico, os quais são ambos descritos adiante.

De acordo com um primeiro aspecto da invenção revela-se uma composição curável, altamente carregada, compreendendo,

- (A) um líquido orgânico polimerizável por adição, o qual por cura forma um polímero sólido;
- (B) 20 a 80 % em volume de uma carga inorgânica granular, finamente dividida, possuindo um tamanho médio de partículas em peso inferior a 50 microns, mas não possuindo uma área de superfície BET de mais do que $30 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$;
- (C) um material polimérico tornado funcional, solúvel no líquido orgânico mas que está separado por fases no instante em que a composição tenha sido curada e contendo pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor Tg, eventualmente essencialmente isento de saturação, o qual exhibe um valor Tg inferior a 0°C ;
- (D) um componente que é capaz de se associar às partículas da carga inorgânica, e de se fixar às mesmas, e que proporciona uma camada estereoquimicamente activa suficientemente grande solúvel no componente A, sendo deste modo as partículas da carga dispersas no líquido orgânico; e



(E) um componente que promova uma ligação química entre a carga e a matriz polimérica formada pela cura do líquido orgânica polimerizável.

Os componentes C, D e E podem ser materiais de aditivos separados, cada um dos quais proporciona as funções particulares especificadas. Como alternativa mais do que uma destas funções pode ser proporcionada por um só material, por exemplo um componente único pode proporcionar um efeito dispersante e pode conter uma parte polimérica de baixo valor Tg.

Os líquidos orgânicos polimerizáveis (A) preferidos têm uma viscosidade inferior a 1000 centipoise, mais preferivelmente inferior a 100 centipoise, medida à temperatura ambiente utilizando um viscosímetro de Brookfield. Os líquidos orgânicos polimerizáveis particularmente preferidos têm uma viscosidade até 50 centipoise. Mais particularmente o líquido orgânico polimerizável é um líquido que cura de modo a formar um polímero que tem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 60°C, de preferência pelo menos 80°C e mais preferivelmente ainda de pelo menos 100°C.

Os líquidos orgânicos polimerizáveis preferidos compreendem pelo menos um monômero insaturado monoolefinicamente que pode ser seleccionado de qualquer dos monômeros insaturados monoolefinicamente conhecidos na técnica.

Os monômeros insaturados monoolefinicamente apropriados podem ser seleccionados de monômeros tipo acrílicos, tais como os ácidos acrílico, metacrílico e cloroacrílico (isto é, $C_2=CHClCO.OH$), acrilamida e metacrilamida, acrilonitrilo e metacrilonitrilo, alcoxiálquil-acrilamidas e metacrilamidas, por exemplo butoximetil-acrilamida e butoximetil-metacrilamida, hidroxialquil-acrilamidas e metacrilamidas, por exemplo N-metilol-acrilamida e metacrilamida, os acrilatos e metacrilatos de metais, e os ésteres dos ácidos acrílico, me-

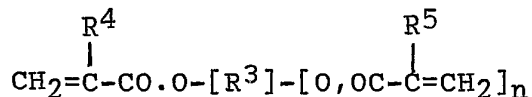
tacrílico e cloroacrílico com álcoois e fenóis; os compostos aromáticos de vinilo, por exemplo estireno e os seus derivados substituídos, tais como os seus derivados halogenados e vinil-tolueno; ésteres vinílicos, por exemplo acetato de vinilo, e vinil-pirrolidona.

Num líquido orgânico polimerizável preferido o monómero, ou pelo menos um dos monómeros insaturados monoolefinicamente, é um éster de ácido acrílico ou metacrílico tendo a formula $CH_2=C(R)CO.OR^2$ na qual R representa hidrogénio ou metilo, especialmente metilo, e R^2 é um radical hidrocarbilo eventualmente substituído (por exemplo um radical hidrocarbilo eventualmente substituído por halogéneo ou hidroxil) e em particular é um grupo alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo com 6 a 10 átomos de carbono ou arilo com 6 a 10 átomos de carbono. Os exemplos concretos destes monómeros incluem os ésteres não substituídos dos ácidos acrílico e metacrílico, tais como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de benzilo, metacrilato de fenilo e acrilato de isobornilo, e os ésteres substituídos de ácidos acrílico e metacrílico tais como metacrilato de hidroxietilil e metacrilato de hidroxipropilo. Mais particularmente o monómero insaturado monoolefinicamente incorporado no líquido orgânico polimerizável é um éster de alquilo com 1 a 8 átomos de carbono do ácido metacrílico. O metacrilato de metilo é um monómero particularmente preferido.

O líquido orgânico polimerizável pode compreender uma mistura de monómeros insaturados monoolefinicamente, por exemplo uma mistura dos monómeros insaturados monoolefinicamente descritos como preferidos acima.

Os líquidos orgânicos polimerizáveis preferidos também podem compreender pelo menos um monómero insaturado poliolefinicamente de modo que o polímero que se forma pela cura do líquido orgânico polimerizável seja um polímero reticulado. Os monómeros insaturados poliolefinicamente apropriados

podem ser escolhidos dos que são conhecidos na técnica. Os monómeros insaturados poliolefinicamente preferidos são os ésteres poli(meta)acrilato de um poliol orgânico e de ácido acrílico ou metacrílico possuindo a fórmula:



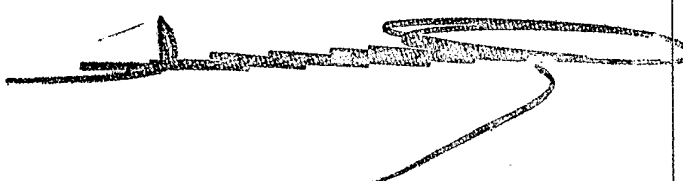
na qual

R³ representa o resíduo, isento de hidroxí, de um poliol orgânico que compreendia pelo menos dois grupos hidroxilo na molécula ligados a átomos de carbono diferentes;

R⁴ e R⁵ representam cada um, independentemente um do outro, hidrogénio ou metilo; e

n é um número inteiro tendo um valor de pelo menos 1, mas de preferência um valor de 1 a 3.

Os poli(meta)acrilatos deste tipo apropriados incluem, entre outros, os di(meta)acrilatos de mono-, di-, tri- e tetra-alquilenoglicol, tais como dimetacrilato de 1,3-butileno-glicol, diacrilato de 1,3-butileno-glicol, diacrilato de etileno-glicol, dimetacrilato de etileno-glicol, diacrilato de trietileno-glicol, dimetacrilato de trietileno-glicol e dimetacrilato de tetraetileno-glicol, e os tri(meta)acrilatos de trialquiloalcanos, tais como trimetacrilato de trimetilolpropano e triacrilato de trimetilolpropano. Outros poli(meta)acrilatos apropriados podem ser escolhidos dos di(meta)acrilatos de polialquilenoglicol, tais como dimetacrilato de polietileno-glicol, os di(meta)acrilatos de bisfenol, tal como dimetacrilato de bisfenol A, e os di(meta)acrilatos de bisfenóis alcoxilados, tais como o dimetacrilato de um derivado etoxilado e/ou propoxilado do bisfenol A. O monómero poli(meta)acrilato também podeseer uma resina epoxi com grupos acrilato ou metacrilato, por exemplo o produto derivado fazendo reagir ácido metacrílico com uma resina epoxi que seja o produto da reacção de um bisfenol, tal como o bisfenol A, e uma halohidrina, tal




como epicloridrina. Se desejado podem ser usadas misturas de monómeros de poli(meta)acrilatos.

Mais particularmente o monómero poli(meta)acrilato é um di(meta)acrilato de mono-, di-, tri- ou tetra-alquilenoglicol, ou um tri(meta)acrilato de trialquilolalcano, especialmente o primeiro. Um poli(meta)acrilato particularmente preferido é o dimetacrilato de etileno-glicol.

O líquido orgânico polimerizável compreende geralmente (em peso) de 0,2 até 20%, por exemplo de 0,5 a 20%, mais geralmente de 0,5 a 15%, por exemplo, de 1,0 a 15%, em peso, e preferivelmente de 0,5 a 10%, por exemplo de 1,0% a 10%, do monómero ou de pelo menos um monómero insaturado poliolenicamente, e geralmente de 99,8% a 80%, por exemplo de 99,5% a 80%, mais frequentemente de 99,5% a 85%, por exemplo de 99% a 85%, e de preferência de 99,5% a 90%, por exemplo de 99% a 90% em peso, do monómero ou de pelo menos um monómero insaturado olefinicamente.

No entanto alguns monómeros insaturados poliolenicamente podem ser utilizados em concentrações superiores, por exemplo os di(meta)acrilatos de polialquilenoglicol e os di(meta)acrilatos dos derivados de bisfenol alcoxilados. Um líquido orgânico polimerizável incorporando estes monómeros pode compreender até 70% em peso dos mesmos, por exemplo até 50% em peso.

As cargas inorgânicas (B) apropriadas podem incluir cargas anfóteras, básicas e silicáceas, que podem ter origem natural ou sintética. A carga inorgânica, se fôr anfótera, pode ser por exemplo um óxido deste tipo. Os exemplos apropriados destas cargas inorgânicas incluem óxidos e hidróxidos de alumínio, incluindo alumina hidratada. A carga inorgânica se fôr básica, pode ser por exemplo um óxido, um hidróxido, um carbonato ou um carbonato básico. As cargas inorgânicas apropriadas deste tipo incluem entre outros os óxidos, hidróxidos, car-




bonatos e carbonatos básicos de metais alcalinoterrosos e de zinco. As cargas silicáceas apropriadas incluem entre outras, sílica essencialmente pura, por exemplo areia, quartzo, cristobalite e sílica de precipitação ou fundida, ou os silicatos ou aluminossilicatos de metais. Outras cargas inorgânicas úteis podem ser escolhidas de aluminatos, fosfatos, sulfatos, sulfuretos e carbonetos de metais. As cargas silicáceas são preferidas, especialmente as cargas de sílica.

Quando a carga inorgânica é destinada a ser utilizada numa composição do tipo descrito na Especificação de Patente Britânica nº 1 493 393, proporcionando uma dispersão redispersível desfloculada estavelmente, a carga inorgânica deverá ser uma carga na qual a dimensão máxima de qualquer partícula presente é de 100 microns, e pelo menos 95% em número das partículas têm dimensão de 10 micron ou inferior, e na qual as partículas têm uma área de superfície de $30 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ até $1 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ (aproximadamente de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ até $0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), de preferência de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ até $2 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ (aproximadamente de $8,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ até $0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) tal como é determinado pelo método de absorção de azoto B.E.T.

Preferivelmente mais do que 99% em número das partículas têm dimensão de 10 microns ou inferior, e em geral quanto mais proporção numérica destas partículas se aproximar de 100% melhor, por exemplo uma proporção de 99,999% em número de uma dimensão de 10 microns ou inferior dá resultados muito satisfatórios. É simultaneamente preferido que a dimensão máxima de qualquer partícula presente seja de 75 microns, e é mesmo mais preferível ainda que a dimensão máxima seja de 50 microns. As partículas da carga inorgânica para utilização na invenção podem ter qualquer forma apropriada para uma carga, por exemplo podem ser de forma granular, fibrilar ou laminar.

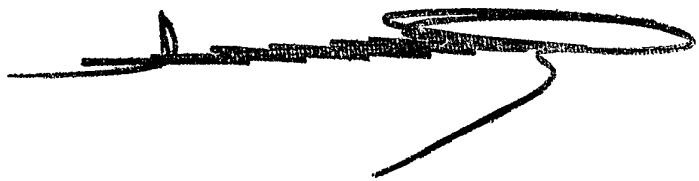
Em composições que tenham exigências menos severas, por exemplo quando a composição é destinada a ser preparada e curada nas mesmas instalações de processamento (interna-



mente) e sempre que não seja necessário formar-se uma dispersão que seja facilmente bombeável a partir de tambores e que possa ser redispersa após armazenagem, não é necessário que o tamanho das partículas seja crítico. Para estas composições a área de superfície das partículas BET pode ser menor do que $1 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ e por exemplo o tamanho médio em peso das partículas pode ser de 50 microns ou superior. A área de superfície de partícula BET deverá ser inferior a $30 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$.

As composições curáveis contêm de 20% a 80% em volume da carga inorgânica granular finamente dividida. De preferência a concentração da carga inorgânica varia de 30% a 75% em volume e mais preferivelmente de 40 a 70% em volume do volume total da composição curável.

Sempre que a carga inorgânica seja já susceptível de obtenção na granulometria exigida, as partículas da carga inorgânica podem ser dispersas nas composições curáveis utilizando processos conhecidos na técnica. Os processos de mistura, tal como a mistura em rolo ou a mistura com esforço de cisalhamento elevado, podem ser utilizadas para dispersar a carga inorgânica. Por exemplo, a carga inorgânica pode ser misturada com o líquido orgânico polimerizável, ou com uma parte deste, de modo a formar uma mistura carga/líquido na qual se incorpora o copolímero dispersante, por exemplo na forma de uma solução num componente do líquido orgânico polimerizável, misturando-se simultaneamente. Uma outra técnica apropriada envolve uma mistura da carga inorgânica num componente do líquido orgânico polimerizável e misturando-se depois a mistura resultante com os restantes componentes da composição curável. Como alternativa as partículas finamente divididas podem ser produzidas directamente na presença da composição curável, ou de um seu componente líquido, por trituração de partículas grosseiras. A trituração do material grosseiro para produzir partículas de menor granulometria pode ser facilmente realizada utilizando moinhos de bola convencionais, moinhos de bola com agitação ou moinhos vibratórios.

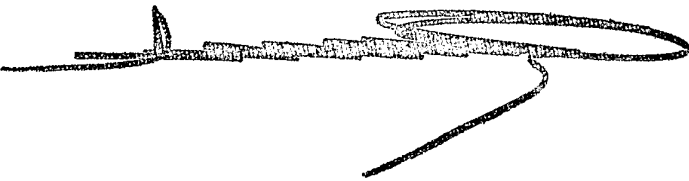


Sempre que a dispersão não precise ser limitada a uma dispersão redispersível estavelmente desfloculada, isto é, pode ser tolerado um certo nível de não redispersão, a carga inorgânica usada para produzir as composições curáveis pode também compreender um material de carga mais grosseiro, por exemplo um material de carga cujas partículas tenham um tamanho médio, relativo à sua dimensão máxima, de pelo menos 100 microns, por exemplo maior do que 200 microns, e tipicamente dentro do intervalo de 100 a 500 microns, por exemplo 200 a 300 microns. Estas composições são úteis sempre que seja exigido produzir-se uma superfície rica em partículas de carga maiores ou sempre que se pretenda qualquer efeito estético especial, por exemplo um efeito de granito simulado.

O material polimérico funcionalizado (C) solúvel no líquido orgânico (A), contendo pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor Tg possuindo um valor Tg de menos do que 0°C, pode consistir completamente neste material polimérico de baixo valor Tg. Como alternativa, e de preferência, o material polimérico funcionalizado pode conter segmentos deste material, por exemplo num copolímero de bloco.

O segmento, ou pelo menos um dos segmentos, de material polimérico de baixo valor Tg pode estar essencialmente isento de insaturação. Por exemplo, o material polimérico funcionalizado pode consistir completamente num homopolímero de 1,3-butadieno que tenha sido hidrogenado, ou de preferência pode ser um copolímero de bloco obtido a partir de um composto de vinilo aromático e um composto de dieno conjugado que tenha sido selectivamente hidrogenado.

As versões tornadas funcionais destes polímeros já foram descritas anteriormente e existem comercialmente em várias formas. Os copolímeros de bloco hidrogenados selectivamente modificados com compostos ácidos são descritos por exemplo na Especificação de Patente dos Estados Unidos




nº 4 578 429 e podem ser obtidos comercialmente da Shell Oil Company como série de polímeros Kraton G. A Patente Reeditada dos Estados Unidos nº 27 145 descreve a produção de copolímeros de bloco vinil-areno/dieno conjugado hidrogenados selectivamente, a partir do qual são preparados os copolímeros de blocos tornados funcionais da Patente Americana 4 578 429.

o termo "essencialmente isento de insaturação" usado na presente Especificação é usado no sentido de que os copolímeros de bloco referidos acima foram hidrogenados numa extensão tal que a insaturação original presente for reduzida a um nível ao qual a sua sensibilidade à oxidação está minimizada. Isto é conseguido de acordo com a Especificação US Re 27 145 reduzindo a insaturação do bloco do polímero do dieno conjugado a menos do que 10% da insaturação original. De preferência o nível de insaturação situa-se a um nível insignificante.

o termo "tornado funcional" utilizado na presente Especificação é utilizado no sentido de que o componente polimérico contém, particularmente como grupos em derivação, fracções que podem ser utilizadas como agentes de ligação no que respeita à carga orgânica presente na composição curável. Os grupos funcionais preferidos podem ser escolhidos de ácido carboxílico, anidrido carboxílico, hidroxilo, éster, imida, amida, amina, epoxi e cloreto de acilo, sendo particularmente preferidos os grupos ácidos carboxílico e anidrido.

Numa forma preferida o segmento, ou pelo menos um dos segmentos, de material polimérico de baixo valor Tg está essencialmente isento de insaturação e os grupos funcionais são escolhidos dos grupos ácido carboxílico, anidrido carboxílico, hidroxilo, éster, imida, amida, amina, epoxi e cloreto de acilo, sendo preferidos os grupos ácido carboxílico e anidrido.

Sempre que o material polimérico tornado

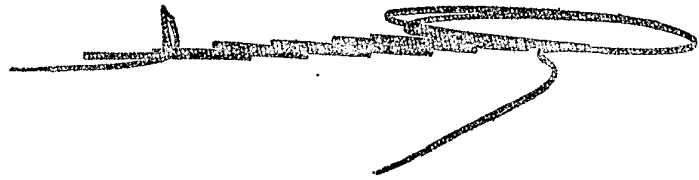


funcional compreenda também segmentos poliméricos que não têm um valor Tg de menos do que 0°C, é preferível que os grupos funcionais estejam associados, por exemplo como grupos derivados, com o segmento ou pelo menos um dos segmentos de material polimérico de baixo valor Tg.

É preferível que o segmento ou pelo menos um dos segmentos de material polimérico de baixo valor Tg tenha um peso molecular (Mn) de pelo menos 5000, embora materiais possuindo um peso molecular menor sejam úteis proporcionando propriedades globais, particularmente quando incluem um componente que proporciona ou um efeito dispersante, ou um efeito de acoplamento, ou ambos.

Os polímeros multi-bloco tornados funcionais, apropriados para utilização como componente C incluem copolímeros de bloco vinilo aromático/dieno conjugado tornados funcionais, e as suas variantes hidrogenadas selectivamente. O bloco de hidrocarboneto de dieno conjugado polimerizado deve ter de preferência um peso molecular médio (Mn) de pelo menos 20 000, enquanto que o bloco de hidrocarboneto aromático monoalcenilado polimerizado deverá de preferência ter um peso molecular médio de pelo menos 2000 e não superior a 115 000. A percentagem em peso do bloco aromático monoalcenilado no copolímero de bloco é de preferência inferior a 35% quando o dispersante polimérico derivado destes copolímeros de bloco é destinado a conferir resistência óptima a choques térmicos e mecânicos.

O componente polimérico tornado funcional C deverá ser solúvel no líquido orgânico polimerizável, mas deverá separar-se por fases enquanto a composição está a sofrer cura de modo que forme uma fase separada que está presente no artigo curado. O componente C pode estar presente na forma de partículas finamente dispersas tendo uma dimensão média situada no intervalo de 0,01 micron a 5 microns, mas também pode estar presente na forma de uma fase co-contínua de mate-

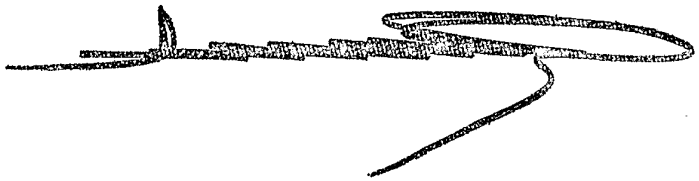


rial de forma irregular com uma dimensão mínima maior do que 5 microns.

Quando se pretende obter uma melhoria significativa no teste de tolerância aos danos é necessário que após o processo de cura, a composição curada compreenda o (pelo menos um) segmento de material polimérico de baixo valor Tg num estado não reticulado, mantendo deste modo o seu baixo valor Tg. É geralmente possível observar a presença de um componente de baixo valor Tg numa moldagem curada utilizando ensaios de análise térmica mecânica dinâmica (DMTA) para permitirem verificar que o componente de baixo valor Tg não se alterou durante o processo de cura de modo a perder as suas características elásticas tipo borracha.

Num seu segundo aspecto a presente invenção revela a utilização de um material polimérico tornado funcional como agente para melhorar a resiliência térmica de um artigo moldado produzido a partir de uma composição curável altamente carregada, compreendendo

- (A) um líquido orgânico polimerizável por adição, o qual por cura forma um polímero sólido;
- (B) 20 a 80% em volume de uma carga inorgânica granular, finamente dividida, possuindo um tamanho de partículas médio em peso inferior a 50 microns, mas não possuindo uma área de superfície BET de mais do que $30 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$;
- (C) um material polimérico tornado funcional, solúvel no líquido orgânico mas que está separado por fases no instante em que a composição tenha sido curada e contendo pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor Tg, eventualmente essencialmente isento de insaturação, o qual exhibe um valor Tg inferior a 0°C e de preferência menor do que -25°C ; e eventualmente
- (D) um componente que é capaz de se associar com as partículas da carga inorgânica e de se fixar às mesmas, e que




proporciona uma camada estereoquimicamente activa suficientemente grande solúvel no componente A, sendo deste modo as partículas da carga dispersas no líquido orgânico; e/ou

- (E) um componente que promova uma ligação química entre a carga e a matriz polimérica formada pela cura do líquido orgânico polimerizável.

O componente D compreende um material anfipático no sentido de que as moléculas do material contêm duas partes distintas, uma parte que é capaz de se associar às partículas da carga inorgânica B, e de se fixar solidamente às mesmas, e uma parte solúvel no componente A e possuindo um volume estereoquímico suficientemente grande no componente A para se conseguir a dispersão das partículas da carga no componente A.

As variações do componente D tipicamente úteis estão profusamente descritas na Memória da Patente Britânica nº 1 493 393. Esta última descreve agentes dispersantes que são substâncias anfipáticas contendo (a) pelo menos um componente com estrutura de cadeia, de peso molecular pelo menos 500, que é solvatado pelo líquido orgânico polimerizável (A) e é também solvatado, ou é compatível com eles pelos produtos oligoméricos ou poliméricos que resultam do decurso da operação de cura originados pelo líquido orgânico polimerizável, e (b) um ou mais grupos que são capazes de se associar às partículas da carga inorgânica (B) e de se fixar solidamente às mesmas. O componente de estrutura de cadeia é solvatado pelo líquido orgânico polimerizável ou pelo seus produtos de cura no sentido de que, se esse componente fosse uma molécula independente, o líquido orgânico polimerizável ou os seus produtos seriam significativamente melhores do que O-solventes para ele; a natureza de O-solvente é tratada em "Polymer Handbook" (Ed. Brandrup and Immergut, Interscience, 1966) e em "Principles of Polymer Chemistry, capítulos 12-14 (Flory: Cornell, 1953). Mais simplesmente o líquido orgânico polimerizável pode ser descrito como sendo um "bom" dissolvente para o




componente de estrutura de cadeia.

O componente D pode conter ele próprio um componente que efectue uma ligação forte entre as partículas da carga e a matriz, isto é, que estabeleça o acoplamento entre as partículas da carga e a matriz. Como alternativa pode ser incorporado um outro componente separado, E, para realizar esta função.

O tipo particular de acoplamento ou de agente de ligação a utilizar depende da natureza da carga inorgânica e do líquido orgânico polimerizável. Os agentes de ligação apropriados são em geral substâncias que contêm grupos que podem formar uma multiplicidade de ligações iónicas, covalentes, ou pontes de hidrogénio com as partículas e também grupos que possam reagir formando ligações com a matriz polimérica. Os grupos apropriados para ligarem as partículas possuindo superfícies hidroxílicas, de óxido metálico ou silicáceas, são por exemplo os produtos de hidrólise oligoméricos de alcossilanos, clorossilanos e titanatos de alquilo, bem como os complexos de crómio trivalente ou ácidos orgânicos. Sempre que a superfície das partículas tenha carácter básico, como por exemplo no caso de partículas de carbonatos de metais alcali-terrosos ou de metais tais como alumínio, crómio e aço, os grupos de ligação apropriados são grupos ácido carboxílico. No caso de partículas com superfícies acídicas, tais como as do caolino, os grupos de sal de amina são apropriados para a ligação às partículas.

Os grupos apropriados para efectuarem a ligação com a matriz polimérica são tipicamente aqueles co-reagem com o líquido orgânico polimerizável durante a fase de polimerização. Assim, um agente de ligação interfacial contendo um grupo insaturado etilénicamente é apropriado para utilização com sistemas de polimerização por adição que envolvam monómeros de vinilo, vinilideno e outros monómeros insaturados semelhantes. Um agente contendo um grupo amino, um oxi-



rano ou um grupo carboxilo é apropriado para utilização com compostos contendo grupos epoxi. Os exemplos de agentes de ligação interfacial apropriados incluem:

γ- metacriloxipropil-trimetoxi-silano

γ- aminopropil-trimetoxi-silano

γ- glicidiloxipropil-trimetoxi-silano

vinil-trietoxi-silano

vinil-triacetoxi-silano

vinil-triclorossilano

ácidos acrílico e metacrílico e os seus sais com metais cloreto de metacrilato crômico

ácido maleimidopropiônico

ácido succinimidopropiônico

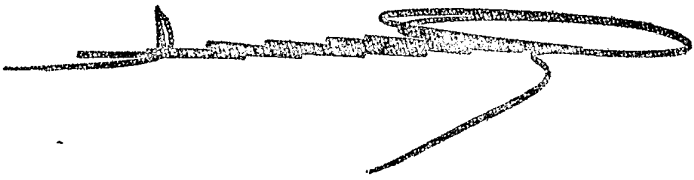
4-aminometilpiperidina

titanatos de tetraisopropilo e tetrabutilo.

As quantidades do agente de ligação interfacial usado são em geral as que são utilizadas convencionalmente na técnica dos materiais poliméricos reforçados por cargas inorgânicas. Uma utilização mínima adequada para a maioria das aplicações é de 0,001 g do agente de ligação por m² da área de superfície das partículas da carga. Se desejado pode ser utilizada uma mistura de 2 ou mais agentes de ligação interfacial dos tipos descritos acima.

As composições curáveis também podem compreender um ou mais polímeros pré-formados que podem estar em solução no líquido orgânico polimerizável, por exemplo, um xarope parcialmente polimerizado do líquido orgânico polimerizável. Como alternativa podem estar presentes num estado de dispersão naquele. Os polímeros pré-formados também podem ser incorporados como agentes espessantes para ajustar a viscosidade das composições curáveis.

As composições curáveis também podem compreender qualquer dos aditivos que são usados convencionalmente nas composições de moldagem curáveis, tais como pigmentos,




corantes, agentes desmoldantes e inibidores de polimerização.

As composições curáveis são empregues utilmente na produção de artigos moldados. As composições curáveis líquidas possuindo uma baixa viscosidade, susceptíveis de obtenção utilizando os dispersantes da invenção, são particularmente apropriadas para aplicações de moldação e, em conformidade, as composições curáveis preferidas terão uma viscosidade, medida quando a carga está dispersa no líquido orgânico polimerizável, de menos do que 5000 centipoise à temperatura ambiente. Mais particularmente são preferidas as composições possuindo uma viscosidade, medida quando a carga está dispersa, num intervalo de 50 a 200 centipoise e mais concretamente num intervalo de 50 a 1000 centipoise.

Num terceiro aspecto da presente invenção revela-se um artigo moldado formado pela cura da composição curável do primeiro aspecto da invenção.

Os artigos moldados podem ser fabricados utilizando técnicas convencionais na técnica. Por exemplo a composição curável pode ser vasada num molde e em seguida polimerizada no molde utilizando um catalizador apropriado para iniciar a reacção de polimerização.

As composições polimerizáveis podem ser curadas de acordo com técnicas convencionais na técnica da polimerização por adição de radical livre. A polimerização pode ser iniciada por uma vasta gama de catalizadores, mas é preferível utilizar um catalizador activado a quente, particularmente um catalizador que seja activado a temperaturas desde 30 a 120°C. O catalisador é de preferência adicionado imediatamente antes da curadas composições; isto pode ser particularmente importante sempre que o catalisador seja activado a temperaturas inferiores a ambiente ou próximas desta. Os catalizadores apropriados são bem conhecidos dos especialistas na técnica e podem incluir por exemplo peróxidos orgânicos, tais como pe-



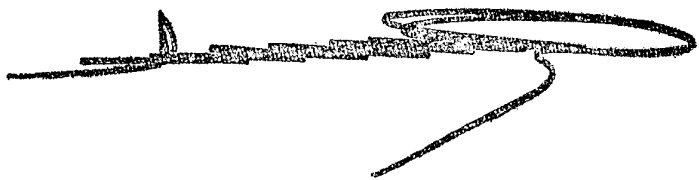
róxido de dibenzoilo, peróxido de dioctanoilo e peróxido de di-t-butilo, que podem ser usados em conjugação com um acelerador de amina, por exemplo N,N-dietilanilina ou N,N-dimetil-para-toluidina; os hidroperóxidos, tais como hidroperóxido de t-butilo; os peroxidicarbonatos, tais como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de di-(2-etoxietilo), peroxidicarbonato de di-(metoxi-isopropilo), peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo) e peroxidicarbonato de bis-(4-t-butilciclohexilo); e os perésteres. Dá-se maior preferência como catalisadores aos peroxidicarbonatos. O catalisador é convenientemente utilizado numa quantidade que oscila desde 0,1% até 3,5% em peso com base no peso total do líquido orgânico polimerizável.

Pode ser desejável, durante o enchimento do molde, manter a temperatura das superfícies do molde inferiores à temperatura à qual o catalisador é activado, de modo a evitar uma polimerização prematura e uma gelificação.

Antes da moldagem as superfícies internas de molde podem ser revestidas com um agente desmoldante para evitar a adesão do material curado ao molde e obter uma boa superfície acabada. Estas técnicas são perfeitamente conhecidas na técnica. Os exemplos de agentes desmoldantes externos apropriados incluem, entre outros politetrafluoretileno, silicões e álcool polivinílico.

Depois da polimerização no molde estar completa, o artigo polimérico acabado pode ser submetido a um processo pós-cura no molde, após o que desmoldado ou, em alternativa, pode ser moldado imediatamente e depois ser eventualmente submetido a um processo de pós-cura.

A invenção será elucidada mais pormenorizadamente com referência aos seguintes exemplos.




EXEMPLO 1

Os seguintes ingredientes foram misturados num tambor de 25 litros que foi rolado a aproximadamente 30 r.p.m. durante 24 horas.

metacrilato de metilo	7,43	kg
dimetacrilato de etileno-glicol	0,092	kg
Kraton FG1901X (um copolímero de bloco etileno/butileno-estireno maleinizado obtido da Shell Chemical Company)	0,92	kg
dispersante polimérico (metacrilato de metilo/-metacrilato de dimetilamino-etilo 95:5, PM 50 000 (GPC	0,22	kg
metacrilato de 3-(trimetoxi-silil)-propilo ácido esteárico	0,088	kg
	0,045	kg
sílica de cristobalite (diâmetro médio de partículas por peso 10 microns)	22	kg

Obteve-se uma dispersão solta tendo uma viscosidade de 300 centipoise medida num viscosímetro Brookfield utilizando um fuso nº3 a 30 rpm.

A dispersão foi curada na forma de placas (dimensões 300 mm x 300 mm x 5 mm) e foram moldadas na forma de tinas de cozinha após catalisação, utilizando 0,6% em peso da dispersão do catalisador Perkadox 16 [peroxidicarbonato de bis-(4-t-butil-ciclohexilo)] (obtida de Akzo) utilizando moldes apropriados. O ciclo de cura para a moldagem das placas foi de 30 minutos a 60°C seguido por 45 minutos a 90°C. O ciclo de cura para a moldagem das tinas foi de 80°C na face visível e 50°C no reverso, durante 15 minutos, seguido por 100°C na face visível e 100°C no reverso, durante 15 minutos, sendo a pressão de moldagem mantida a 2 bar durante 10 minutos, seguida por 4,5 bar durante 20 minutos.



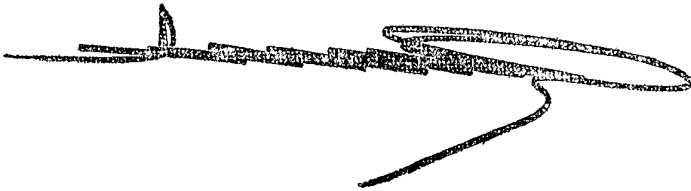
As placas foram cortadas em provetes de ensaio para medição do módulo, tensão de rutura, alongamento à rutura e resistência ao impacto. Os métodos de ensaio foram o ensaio de flexão por dobragem em 3 pontos. ASTM D790-71 e o teste de impacto sem entalhe Charpy, ASTM D256 Método B.

Os valores medidos estão registados abaixo:

módulo	GPa	10,6
tensão de rutura	MPa	103
alongamento à rutura	%	2,2
resistência ao impacto	KJ.m ⁻²	8,3

O comportamento ao choque térmico das tinas moldadas foi determinado pelo seguinte método. Água quente e fria foi projectada em jacto, alternada e repetidamente, sobre a base da tina; a tina foi observada continuamente e mediu-se o número de ciclos até à rutura ou dano. Os ciclos de aquecimento e arrefecimento foram os seguintes: água quente a $93^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ foi projectada em jacto sobre a base da tina durante 90 segundos, seguido por um tempo morto de 30 segundos, durante o qual não se projectou água, depois projectou-se água fria em jacto a $15^{\circ}\text{C} \pm$ sobre a base da tina durante 90 segundos, seguido por um novo tempo morto de 30 segundos.

O teste de tolerância a danos por choque térmico envolvido utilizou os mesmos ciclos de aquecimento e de arrefecimento descritos acima, mas a tina foi riscada arrastando um dispositivo no qual uma "lâmina de faca Stanley" estava saliente 1 mm de uma superfície plana através da superfície visível da base da tina. Produziu-se um corte de 2,5 cm no ponto de incidência do jacto de água. As tinas foram observadas durante os ciclos térmicos e registou-se o número de ciclos até à rutura ou dano.



No teste de tolerância a danos com choque térmico o menor dano foi observado ao fim de 180 ciclos, e a rutura ocorreu aos 360 ciclos.

EXEMPLO COMPARATIVO A

Os ingredientes abaixo foram misturados em tambores de 15 litros que foram rolados a aproximadamente 30 rpm durante 24 horas.


metacrilato de metilo	8,03	kg
dimetacrilato de etileno-glicol	0,092	kg
dispersante polimérico (metacrilato de metilo: metacrilato de dimetilamino- -etilo 95:5, PM 50 000 (GPC)	0,21	kg
poli-metacrilato de metilo PM 500 000 (GPC)	0,18	kg
ácido esteárico	0,045	kg
sílica de cristobalite como é utilizada no exemplo 1	22	kg

Foi obtida uma dispersão solta tendo uma viscosidade de 410 centipoise medida pelo método descrito no exemplo 1.

As dispersões foram moldadas e curadas em forma de placas e foram obtidas tinas como se descreve no exemplo 1. As placas foram cortadas em provetes para a determinação das propriedades mecânicas como se descreve no exemplo 1. Os valores medidos estão indicados abaixo:

módulo	GPa	12,8
tensão de rutura	MPa	64
alongamento à rutura	%	0,5
resistência ao impacto	KJ.m ⁻²	2,0

As tinas foram ensaiadas no teste de choque térmico e apresentaram rutura em média (4 ensaios) após 50 ciclos.



No teste de tolerância a danos com choque térmico não se observam danos mínimos antes da rutura catastrófica aos 30 ciclos.

EXEMPLO COMPARATIVO B

Os ingredientes adiante foram misturados em tambores de 25 litros que foram rolados a aproximadamente 30 rpm durante 24 horas.


metacrilato de metilo	8,03	kg
dimetacrilato de etileno-glicol	0,092	kg
dispersante polimérico (metacrilato de metilo: metacrilato de dimetilamino-etilo 95:5, PM 50 000 (GPC)	0,21	kg
poli-metacrilato de metilo PM 500 000(GPC)	0,18	kg
metacrilato de 3-(trimetoxi-silil)-propilo	0,022	kg
ácido esteárico	0,045	kg
sílica de cristobalite tal como é usada no exemplo 1	22	kg

Foi obtida uma dispersão solta possuindo uma viscosidade de 410 centipoise medida pelo método descrito no exemplo 1.

As dispersões foram moldadas e curadas na forma de placas e tinas como se descreve no exemplo 1. A placa foi cortada em provetes para a determinação das propriedades mecânicas como se descreve no exemplo 1. Os valores medidos estão indicados abaixo.

Módulo	GPa	12,5
Tensão de rutura	MPa	115
Alongamento à rutura	%	1,0
Resistência ao impacto	KJ.m ⁻²	5,0

As tinas foram ensaiadas no teste do choque térmico e apresentarem rutura em média (> 25 testes) após 700 ciclos.



No teste de tolerância a danos com choque térmico não se observaram danos mínimos antes da rutura catastrófica que ocorreu ao fim de 30 ciclos.

EXEMPLO 2

Seguiu-se o processo do exemplo 1 utilizando uma composição com os seguintes ingredientes:

metacrilato de metilo	7,45	kg
dimetacrilato de etileno-glicol	0,092	kg
Kreaton FG1901X	0,92	kg
metacrilato de 3-(trimetoxi-silil)-propilo	0,088	kg
ácido esteárico	0,045	kg
sílica de cristobalite tal como é usada nos exemplos 4 ou 1	22	kg

Foi obtida uma dispersão solta, cuja viscosidade medida pelo método descrito no exemplo 1 provou elevar-se de 350 centipoise para 1020 centipoise durante 7 dias.

Foram medidas as seguintes propriedades, utilizando os métodos de ensaio descritos no exemplo 1, em amostras cortadas das placas moldadas:

Módulo	GPa	10,0
Tensão de rutura	MPa	95
Alongamento à rutura	%	2,0
Resistência ao impacto	KJ.m ⁻²	6,3

As tinas foram ensaiadas no teste de tolerância a danos com choque térmico, observando-se danos mínimos ao fim de 231 ciclos e ocorrendo a fractura ao fim de 464 ciclos

EXEMPLO COMPARATIVO C

Seguiu-se o processo do exemplo 1 utilizando

do uma composição contendo um material polimérico solúvel não tornado funcional e com os seguintes ingredientes:

metacrilato de metilo	7,55	kg
dimetacrilato de etileno-glicol	0,092	kg
Kraton DX1300	0,61	kg
- um copolímero de bloco estireno/butadieno/estireno obtido da Shell Chemical CO.		
dispersante polimérico (metacrilato de metilo/-metacrilato de dimetilamino- - etilo 95:5, PM 50 000 (GPC)	0,22	kg
metacrilato de 3-(trimetoxi-silil)-propilo	0,088	kg
ácido esteárico	0,045	kg
sílica de cristobalite tal como é usada no exemplo 1	22	kg

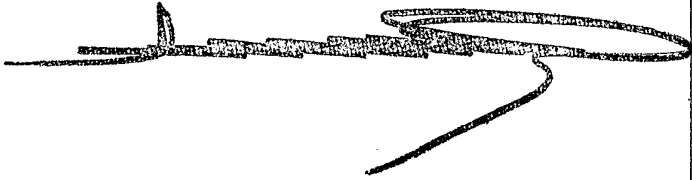
Foi obtida uma dispersão solta possuindo uma viscosidade de 470 centipoise medida pelo método descrito no exemplo 1.

Foram medidas as seguintes propriedades em placas e tinas moldadas a partir desta dispersão, utilizando os métodos de ensaio descritos no exemplo 1, em amostras cortadas das placas moldadas:

Módulo	GPa	10,2
Tensão de rutura	MPa	126
Alongamento à rutura	%	1,8
Resistência ao impacto	KJ.m ⁻²	5,2

No teste de tolerância aos danos com choque térmico não se observaram danos mínimos antes do ocorrer a rutura catastrófica ao fim de 61 ciclos.

EXEMPLO COMPARATIVO D



Os ingredientes seguintes foram misturados em tambores de 25 litros que foram rolados a aproximadamente 30 rpm durante 24 horas.

metacrilato de metilo	8,72	kg
dimetacrilato de etileno-glicol	0,08	kg
Kraton G-1652	0,069	kg
- um copolímero de bloco estireno/etilo/- butadieno/estireno obtido da Shell Chemical Co.		
dispersante polimérico (metacrilato de metilo: metacrilato de dimetilamino- -etilo 95:5, PM 50 000 (GPC)	0,20	kg
metacrilato de 3-(trimetoxi-silil)-propilo	0,080	kg
ácido esteárico	0,045	kg
sílica de cristobalite tal como é usada no exemplo 1	20	kg

Foi obtida uma dispersão solta possuindo uma viscosidade de 760 centipoise medida pelo método descrito no exemplo 1.

As dispersões foram moldadas e vasadas na forma de placas e tinas como se descreve no exemplo 1. A placa foi cortada em provetes para a determinação das propriedades mecânicas como se descreve no exemplo 1. Os valores medidos são os indicados abaixo:

Módulo	GPa	11,2
Tensão de rutura	MPa	101
Alongamento à rutura	%	1,3
Resistência ao impacto	KJ.m ⁻²	5,0

No teste de tolerância a danos com choque térmico observaram-se danos mínimos ao fim de 143 ciclos e a rutura ocorreu ao fim de 266 ciclos.



EXEMPLO 3

Os ingredientes abaixo foram misturados num balão de vidro de 1 litro que foi rodado a aproximadamente 30 rpm durante 24 horas.

metacrilato de metilo	216,2	g
dimetacrilato de etileno-glicol	2,2	g
Kraton FG1901X	22,2	g
metacrilato de 3-(trimetoxi-silil)-propilo	0,15	g
hidróxido de alumínio, grau C308 da Sumitomo possuindo um tamanho médio de partículas por peso de 8 microns	500	g

Foi obtida uma dispersão solta cuja viscosidade era de 150 centipoise medida pelo método descrito no exemplo 1.

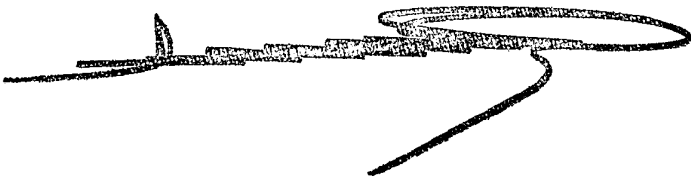
Mediram-se as seguintes propriedades utilizando os métodos de ensaio descritos no exemplo 1 sobre amostras cortadas de placas moldadas:

alongamento à ruptura	%	2,6
resistência ao impacto	KJ.m ⁻²	6,9

EXEMPLO COMPARATIVO E

Os ingredientes abaixo foram misturados num balão de 1 litro e este foi rodado a aproximadamente 30 rpm durante 24 horas.

metacrilato de metilo	216,2	g
dimetacrilato de etileno-glicol	2,2	g
dispersante polimérico (metacrilato de metilo/-metacrilato de dimetilamino- -etilo 95:5, PM 50 000 (GPC))	1,85	g



metacrilato de 3-(trimetoxi-silil)-propilo 0,15 g
hidróxido de alumínio, grau C308 da Sumitomo 500 g
tendo um tamanho médio de partículas por
peso de 8 microns

Foi obtida uma dispersão solta cuja viscosidade era de 130 centipoise medida pelo método descrito no exemplo 1.

Mediram-se as seguintes propriedades utilizando os métodos de ensaio descritos no exemplo 1 sobre amostras cortadas de placas moldadas:

alongamento à ruptura	%	1,0
resistência ao impacto	KJ.m ⁻²	2,7

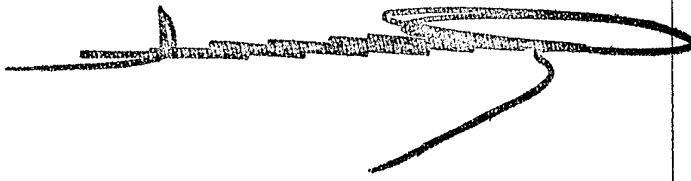
EXEMPLO COMPARATIVO F

Preparou-se um polibutadieno sililado pela hidro-sililação de um polibutadieno de peso molecular 8000. Dissolveram-se 10 g deste produto em 130 g da sílica usada no exemplo 1. Após 30 minutos de tempo de rolamento a viscosidade era superior a 10 000 centipoise medida pelo método descrito no exemplo 4. Repetiu-se o processo utilizando um polibutadieno sililado obtido da Dynamit Nobel com a designação de produto nº PS 076.5. Depois de 30 minutos de rolamento a mistura tinha uma viscosidade maior do que 10 000 centipoise.

REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Composição curável, altamente carregada, caracterizada por compreender

- 
- (A) um líquido orgânico polimerizável por adição, o qual por cura forma um polímero sólido;
- (B) 20 a 80% em volume de uma carga inorgânica granular, finamente dividida, possuindo um tamanho de partículas médio em peso inferior a 50 microns, mas não possuindo uma área de superfície BET de mais do que $30 \text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$;
- (C) um material polimérico tornado funcional, solúvel no líquido orgânico mas que está separado por fases no instante em que a composição tenha sido curada e contendo pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor Tg, eventualmente essencialmente isento de saturação, o qual exibe um valor Tg inferior a 0° C ;
- (D) um componente que é capaz de se associar com as partículas da carga inorgânica e de se fixar às mesmas, e que proporciona uma camada estereoquimicamente activa suficientemente grande solúvel no componente A, sendo deste modo as partículas da carga dispersas no líquido orgânico; e
- (E) um componente que promova uma ligação química entre a carga e a matriz polimérica formada pela cura do líquido orgânico polimerizável.

- 2ª -

Composição curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o líquido orgânico polimerizável (A) ser um líquido que sofra cura, de modo a formar um polímero sólido tendo uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 60° C .

- 3ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 ou 2 caracterizada por o líquido orgânico polimerizável (A) compreender pelo menos um monómero insaturado mo-

~~CONFIDENTIAL~~

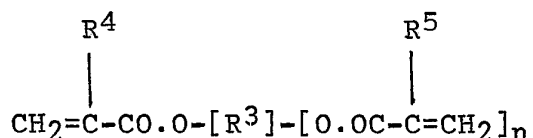
noolefinicamente que é um acrilato ou metaacrilato possuindo a fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CO}.\text{OR}^2$ na qual R representa hidrogénio ou metilo e R^2 representa um radical de hidrocarboneto eventualmente substituído.

- 4ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3 caracterizada por o líquido orgânico polimerizável (A) compreender pelo menos um monómero insaturado poliolefinicamente de modo que o polímero que se forma pela cura do líquido orgânico polimerizável seja um polímero reticulado.

- 5ª -

Composição curável de acordo com a reivindicação 4 caracterizada por pelo menos um monómero insaturado poliolefinicamente ser um poli(meta)acrilato de um poliálcool orgânico e ácido(meta)acrílico, possuindo a fórmula

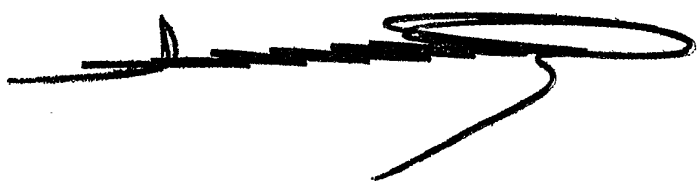


na qual:

R^3 representa o resíduo, isento de grupos hidroxí, de um poliálcool orgânico que compreendia pelo menos dois grupos hidroxílo na molécula ligados a átomos de carbono diferentes;

R^4 e R^5 representam, cada um, independentemente um do outro, hidrogénio ou metilo; e

n é um número inteiro tendo um valor de pelo menos 1, mas de preferência um valor de 1 a 3.



- 6ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 4 ou 5 caracterizada por o líquido orgânico polimerizável (A) compreender de 0,2 a 20% em peso de pelo menos um monômero insaturado poliolefinicamente, e de 99,8 a 80% em peso de pelo menos um monômero insaturado monoolefinicamente.

- 7ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 caracterizada por a carga inorgânica (B) ser pelo menos uma carga anfótera, básica ou silicácea.

- 8ª -

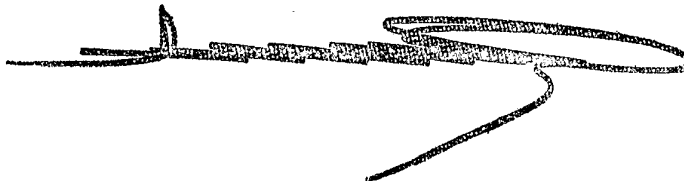
Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7 caracterizada por a carga inorgânica compreender adicionalmente um material de carga grosseiro.

- 9ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8 caracterizada por o referido pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor Tg estar essencialmente isento de insaturação e por os grupos funcionais serem escolhidos de grupos ácido carboxílico, anidrido carboxílico, hidroxilo, éster, imida, amida, amina, epoxi e cloreto de acilo.

- 10ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9 caracterizada por o material polimérico tornado funcional compreender segmentos poliméricos que não têm um valor Tg inferior a 0° C e os grupos funcionais estarem ligados a pelo menos um dos segmentos de material polimérico de baixo valor Tg.



- 11ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10 caracterizada por o referido pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor Tg ter um peso molecular (Mn) de pelo menos 5 000.

- 12ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11 caracterizada por o material polimérico tornado funcional ser um copolímero de bloco vinilo aromático/dieno conjugado tornado funcional.

- 13ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12 caracterizada por o material polimérico tornado funcional estar na forma de partículas finamente dispersas possuindo uma dimensão máxima compreendida desde 0,01 microns até 5 microns.

- 14ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12 caracterizada por o material polimérico tornado funcional estar na forma de uma fase co-contínua de material de forma irregular com uma dimensão mínima maior do que 5 microns.

- 15ª -

Composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 14 caracterizada por o componente (D) conter também um componente que possa efectuar uma ligação química entre a carga inorgânica e uma matriz polimérica formada pela cura do líquido orgânico polimerizável.

Composição curável, altamente carregada, caracterizada por compreender

- (A) um líquido orgânico polimerizável por adição, compreendendo uma mistura de metacrilato de metilo e dimetacrilato de etileno-glicol;
- (B) uma carga inorgânica, granular finamente dividida, compreendendo sílica de cristobalite possuindo um tamanho médio de partículas por peso de pelo menos do que 50 microns, mas não possuindo uma área de superfície BET de mais do que 30 m². cm⁻³;
- (C) um material polimérico, tornado funcional, solúvel no líquido orgânico mas que está separado por fases no instante em que a composição esteja curada e contendo pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor Tg, que exibe um valor Tg de menos do que 0°C, e compreendendo um copolímero de bloco vinilo aromático/dieno conjugado, tornado funcional;
- (D) metacrilato de 3-(trimetoxisilil)-propilo.

Composição curada caracterizada por ser preparada a partir de uma composição curável de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 16.

Composição curada de acordo com a reivindicação 16, caracterizada por pelo menos parte do referido pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor Tg estar presente num estado não reticulado.

Processo para melhorar a resiliência térmica de um artigo moldado produzido a partir de uma composição curável, altamente carregada, pela utilização de um material polimérico tornado funcional como agente compreendendo,

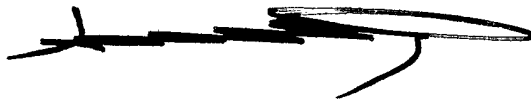
- (A) um líquido orgânico polimerizável por adição que por cura forma um polímero sólido;
- (B) 20 a 80% em volume de uma carga inorgânica granular finamente dividida tendo um tamanho médio de partículas por peso de menos do que 50 microns, mas não possuindo uma área de superfície de mais do que $30 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$,
- (C) o material polimérico tornado funcional que é solúvel no líquido orgânico mas que está separado por fases no instante em que a composição tenha sido curada e contendo pelo menos um segmento de material polimérico de baixo valor T_g , eventualmente essencialmente isento de insaturação, exibindo um valor T_g de menos do que 0°C ; e eventualmente
- (D) um componente que é capaz de se associar com as partículas da carga inorgânica, e de se fixar a elas, e que proporciona uma camada estereoquimicamente activa suficientemente grande solúvel no componente A, sendo detse modo as partículas da carga dispersas no líquido orgânico; e/ou
- (E) um componente que proporcione uma ligação química entre a carga e a matriz polimérica formada pela cura do líquido polimerizável.

A requerente reivindica as prioridades dos

pedidos britânicos apresentados em 15 de Novembro de 1991, sob os n.ºs. 9124305.5, 9124309.7 e 9124307.1.

Lisboa, 13 de Novembro de 1992

AGENTE GERAL DA REPUBLICA PORTUGUESA

A handwritten signature in black ink, consisting of several horizontal strokes and a curved line at the end.