

(11) *Número de Publicação:* PT 88909 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08K005/12 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i>	1988.10.31	(73) <i>Titular(es):</i>	ATOCHEM NORTH AMERICA, INC. THREE PARKWAY PHILAD., PENNSYLVANIA 19102 US
(30) <i>Prioridade:</i>	1987.10.30 US 115688 1988.03.25 US 173343 1988.03.25 US 173344	(72) <i>Inventor(es):</i>	JOSEPH MICHAEL BOHEN US RONALD FRANCIS LOVENGUTH US
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i>	1989.07.31	(74) <i>Mandatário(s):</i>	ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i>	02/93 1993.02.01		

(54) *Epígrafe:* PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE RESINA RETARDADORAS DE CHAMA CONTENDO, COMO AGENTE RETARDADOR DE CHAMA, ÉSTERES DE TETRA-HALOFTALATO

(57) *Resumo:*

[Fig.]



PATENTE N° 88 909

"Processo de preparação de resinas retardadoras de chama contendo, como agente retardador de chama, ésteres de tetra-haloftalato"

RESUMO

O presente invento refere-se a um processo de fabrico de uma resina retardadora de chama com características de escoamento aperfeiçoadas, compreendendo a mistura (I) de uma resina que é seleccionada de entre:

- (A) resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno;
- (B) resina de poliestireno;
- (C) resina de policarbonato;
- (D) resina de poli(tereftalato de butileno);

(E) resina de copolímero estireno-anidrido maleico; e (II) uma quantidade efectiva retardadora de chama de, pelo menos, um éster tetra-haloftalato retardador de chama como agente auxiliar.

-2-

MEMÓRIA DESCRITIVAAntecedentes do InventoCampo do Invento

Este invento descreve processos de preparação de composições retardadoras de chama, contendo pelo menos um éster tetra-haloftalato e uma certa resina que é escolhida entre:

- (A) resinas do terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS);
- (B) resinas de poliestireno;
- (C) resinas de policarbonato;
- (D) resinas de poli(tereftalato de butileno); e
- (E) resinas de copolímero de estireno-anidrido maleico (SMA).

Adicionalmente, a composição do invento pode conter um ou mais compostos bromados e/ou clorados presentes em quantidade efectiva para conferir à resina um retardamento adicional de chama.

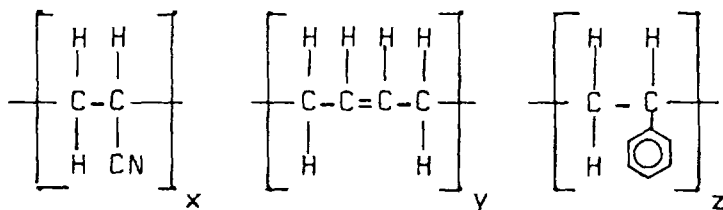
Estado da Arte

As resinas ABS são já conhecidas na arte como uma classe de termoplásticos que se caracterizam por excelentes propriedades tais como resistência química, resistência ao uso excessivo, resistência a manchas, etc.. Uma discussão das propriedades típicas das resinas ABS encontra-se descrita nas páginas 1-64, 1-66 e 1-68 do "Handbook of Plastics and Elastomers" de Charles A. Harper, publicado pela McGraw-Hill Book Company em 1975. Citam-se estas páginas apenas para referência. As resinas ABS são terpolímeros que em geral derivam do acrilonitrilo, estireno e butadieno. A maior parte são polímeros de enxerto verdadeiros em que o acrilonitrilo e o estireno são enxertados sobre uma fase de polibutadieno ou de borracha, podendo depois ser dispersos numa matriz rígida de estireno-acrilonitrilo (SAN). Outras resinas ABS são polimisturas mecânicas de copolímeros elastómeros e rígidos, p. ex., borracha de butadieno-acrilonitrilo e SAN. (Ver G. C. Hawkins,

"Condensed Chemical Dictionary", 10ª. edição, pg. 3, 1981, bem co-
mo as patentes americanas N.ºs. 4 107 232, 4 206 290, 4 487 886,
4 567 218 e 4 579 906, todas aqui citadas apenas para referência.
Hawkins, supra, define a resina ABS como: "Qualquer grupo de ter-
moplásticos duros, rígidos, derivando o seu nome de três letras
dos monômeros que os produzem: Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno.
Mais recentemente as resinas ABS são verdadeiros polímeros de en-
xerto, consistindo numa fase de borracha ou polibutadieno elasto-
méricos, enxertados com monômeros de estireno e acrilonitrilo ten-
do em vista a compatibilidade, dispersos numa matriz rígida de es-
tireno-acrilonitrilo (SAN). Também se encontram no mercado poli-
-misturas mecânicas de copolímeros elastoméricos e rígidos, p. ex.
borracha de butadieno-acrilonitrilo e SAN, que, historicamente,
são as primeiras resinas ABS.

Fazendo variar a composição do polímero por alteração das
proporções dos três monômeros e uso de outros co-monômeros e adi-
tivos, obtêm-se resinas ABS com um largo espectro de propriedades".

A estrutura química geral das ABS é



onde x, y e z podem, independentemente uns dos outros, variar en-
tre cerca de 10 e cerca de 1500 (ver patente americana 4 567 218,
cujos ensinamentos são aqui citados apenas para referência). En-
tenda-se que os componentes monoméricos acima referidos podem ser
substituídos por análogos, no todo ou em parte, e a resina perma-
necer dentro da definição de ABS. Por exemplo, o α -metilestire-
no pode substituir o estireno e o meta-acrilonitrilo pode substi-
tuir o acrilonitrilo. Pode encontrar-se a descrição de composi-
ções de várias resinas ABS e o modo como são preparadas, nas pa-
tentes americanas N.ºs. 2 505 349, 2 550 139, 2 698 313, 2 713 566,
2 820 773, 2 908 661, 4 107 232, 4 173 561, 4 200 702, 4 206 290,
4 289 687, 4 355 126, 4 379 440, 4 456 721, 4 487 886 e
4 581 403, cujos ensinamentos são aqui citados apenas para referên

-4-

cia.

As resinas ABS são úteis em muitas aplicações comerciais como em automóveis, máquinas de escritório, telefones, etc., onde é necessária uma grande resistência ao impacto, bem como na produção de artigos moldados.

As resinas de poliestireno encontram extenso uso no fabrico de materiais de embalagem, portas de frigoríficos, caixas de aparelhos de ar condicionado, partes exteriores das máquinas, equipamento eléctrico, brinquedos, relógios, TV, caixas de rádios, isolamento térmico, baldes de gelo, recipientes, construção de móveis, instrumentos, serviços de mesa, etc.. A preparação e descrição de poliestireno e de poliestireno expansível são já bem conhecidas na arte. São tratadas por G. Hawley, "Condensed Chemical Encyclopedia", 10ª. ed., pp 838 e 976 (1981); Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 2ª. ed., vol. 9, pp 847-884 (1966) e vol. 19, pp 85-134 (1969); A.E. Platt em "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 13, pp 156-189 (1970) e patentes americanas N.ºs. 4 281 067, 4 298 702, 4 419 458, 4 497 911, 4 548 956, 4 596 682 e 4 618 468, cujos ensinamentos são aqui citados apenas para referência.

Para muitas aplicações onde se usem polímeros estirénicos, há necessidade de adicionar retardadores de chama pois que estes materiais são inflamáveis. Algumas das aplicações que requerem retardadores de chama estirénicos são as caixas dos rádios e das TV, brinquedos, equipamento eléctrico, fabrico de móveis, etc. (Ver, p. ex. as patentes americanas N.ºs. 4 341 890 e 4 548 956, cujos ensinamentos são aqui incorporados apenas para referência).

As resinas de policarbonato são conhecidas na arte como uma classe de termoplásticos que se caracterizam por excelentes propriedades, p. e. eléctricas, de estabilidade dimensional, grande resistência ao impacto, dureza e flexibilidade. São em geral preparadas por reacção de um fenol di-hídrico com um éster carbonato, fosgénio ou um éster bis-cloroformato. As patentes americanas N.ºs. 2 999 835, 3 169 121, 3 879 348, 4 477 632, 4 477 637, 4 481 338, 4 490 504, 4 532 282, 4 501 875, 4 594 375 e 4 615 832 descrevem em pormenor a preparação de vári-

as classes de resinas de polycarbonatos, sendo os seus ensinamentos aqui citados apenas para referência.

Devido às suas muitas e excelentes propriedades, as resinas de polycarbonato são úteis em muitas aplicações comerciais como termoplásticos de construção e no fabrico de artigos moldados.

As resinas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) são conhecidas na arte como uma classe de termoplásticos caracterizados por excelentes propriedades como estabilidade térmica, boa resistência à quebra, baixa fricção e desgaste, resistência química, etc.. São em geral preparados por policondensação de ácido tereftálico ou de um diéster do ácido tereftálico, como o tereftalato de dimetilo (DMT) com 1,4-butanodiol. As patentes americanas N^{os}. 2 645 319, 3 047 539, 3 953 394 e 4 024 102, descrevem em pormenor a preparação de PBT, sendo os seus ensinamentos aqui citados apenas para referência.

As resinas do copolímero Estireno-Anidrido Maleico (SMA) encontram uma extensa aplicação no fabrico de artigos moldados e produtos em espuma. São em geral preparadas copolimerizando estireno e anidrido maleico em proporções e condições adequadas. A preparação e descrição de copolímeros SMA estão descritas nas patentes americanas N^{os}. 2 769 804, 2 971 939, 3 336 267 e 3 966 843, cujos ensinamentos são aqui citados apenas para referência.

Os polímeros SMA ardem rapidamente e não são em geral usados em aplicações que requeiram polímeros retardadores de chama, como nas caixas dos rádios e televisões, mesas, cadeiras, caixas de objectos vários e semelhantes (ver patente americana 4 151 218 aqui citada só para referência).

O uso de compostos bromados e/ou clorados estremos ou em combinação com outros materiais, p. ex., fosfatos orgânicos, compostos de boro, etc., como retardadores de chama para composições de resinas ABS, é já bem conhecido na arte e é exemplificado pelas patentes americanas N^{os}. 4 051 101, 4 051 105, 4 096 206, 4 107 122, 4 107 232, 4 173 561, 4 200 702, 4 289 687, 4 579 906, 4 355 126, 4 378 440, 4 567 218, 4 581 403, 4 581 409 e 4 600 747, sendo as patentes acima mencionadas aqui incorporadas para referência.

Os ésteres tetra-haloftalatos têm sido usados como materiais à prova de chama. Por exemplo, a patente americana 4 098 704 descreve o uso destes materiais como agentes de acabamento têxtil. As patentes americanas N^{os}. 4 298 517 e 4 397 977 descrevem estes compostos como retardadores de chama para as resinas halogenadas. Não se encontrou porém notícia destes compostos como retardadores ou adjuvantes de processamento para as resinas ABS.

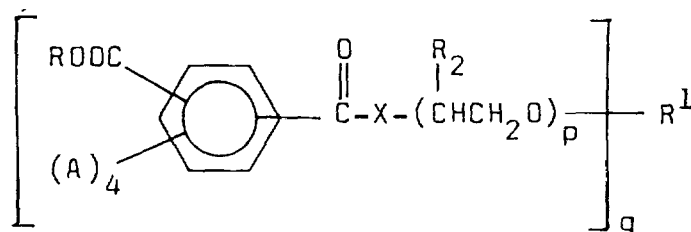
Sumário do Invento

Este invento abrange a preparação de composições plásticas retardadoras de chama que compreendem os seguintes ingredientes em mistura.

(I) uma resina escolhida entre

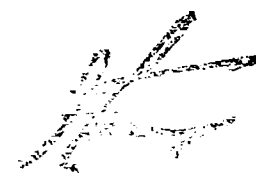
- (A) resinas de Terpolímeros de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS);
- (B) resinas de Poliestireno;
- (C) resinas de policarbonato;
- (D) resinas de poli(tereftalato de butileno) e
- (E) resinas do Copolímero de Estireno-Anidrido Maleico (SMA).

(II) uma quantidade efectiva, retardadora de chama, incorporada na resina de (I), de um adjuvante de processamento retardador de chama, éster tetra-haloftalato, de fórmula:



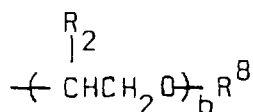
onde:

- (a) o anel pode ter todos os arranjos isoméricos possíveis;
- (b) R é escolhido entre o grupo constituído por hidrogénio, um alquilo ou alquilo substituído, de 1 a 30 car



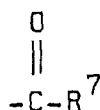
-7-

bonos, hidroxialquilo de 2 a 20 carbonos, poli-hidro-
xialquilo de 3 a 10 carbonos, e

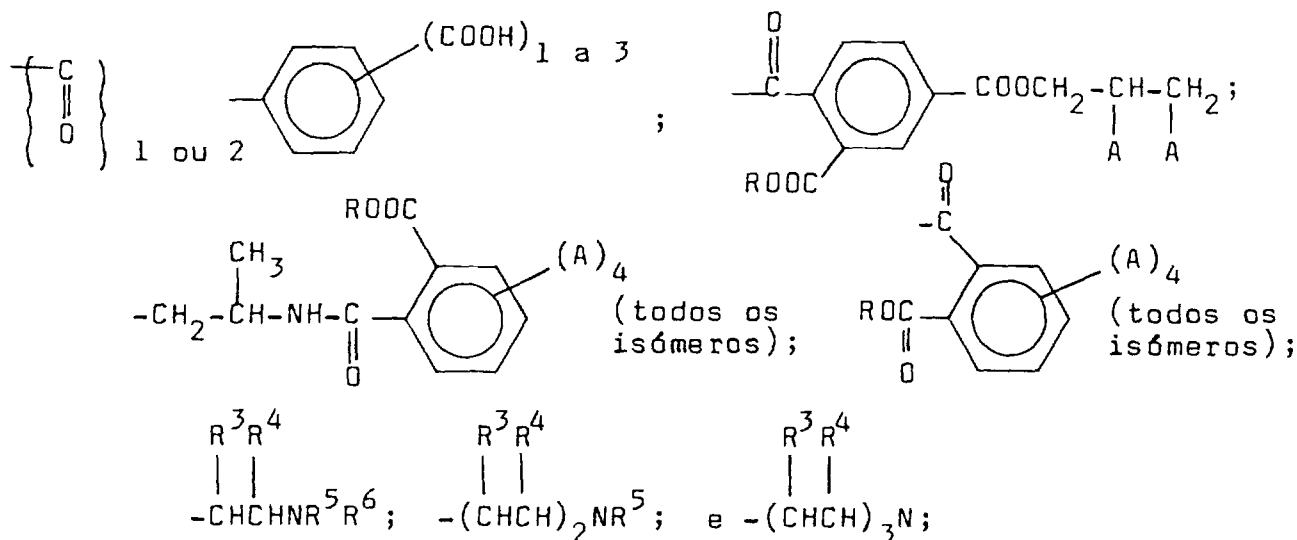


onde R^8 é um alquilo ou alquilo substituído de 1 a 18 carbonos e b é 1 a 50;

- (c) R^1 é escolhido entre o grupo constituído por hidrogénio, um alquilo ou alquilo substituído de 1 a 30 carbonos, alcenilo ou alcenilo substituído de 2 a 22 carbonos,



onde R^7 é um alquilo de 1 a 18 carbonos, um poli-hidroxialquilo de 3 a 12 carbonos,



com a condição da valência de R^1 ser igual a q ;

- (d) R^2 são escolhidos, independentes uns dos outros, de entre a classe constituída por H e CH_3 ;
- (e) R^3 , R^4 , R^5 e R^6 são escolhidos, independentes uns dos outros, na classe constituída por H e um alquilo de 1 a 18 carbonos;

-8-

- (f) p é um número inteiro de 0 a 50;
- (g) q é um número inteiro de 1 a 6;
- (h) X é escolhido entre O ou NH; e
- (i) A é escolhido entre Cl ou Br.

De preferência, a proporção em peso entre (I) e (II) encontra-se na gama de cerca de 100:1 a cerca de 2:1.

(III) Retardadores de chama, bromados e/ou clorados, diferentes de (I), que opcionalmente possam estar presentes.

Descrição Pormenorizada do Invento

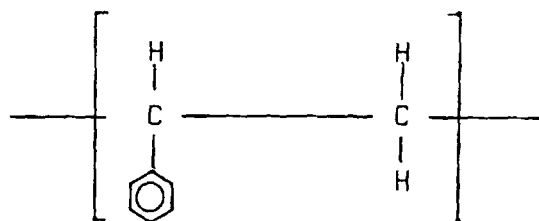
As composições acima mencionadas podem também conter outros retardadores de chama, bromados e/ou clorados. Outros retardadores de chama, bromados, preferidos, são escolhidos entre os do grupo constituído por:

Resinas preferidas

(A) Nas resinas ABS acima referidas, parte ou todos os monómeros acrílicos e estirénicos que constituem a resina incluem meta-acrilonitrilo ou α -metilestireno, ou meta-acrilonitrilo e α -metilestireno. A resina ABS preferida é constituída por unidades monoméricas de um monómero aromático de vinilo, um monómero de vinil-nitrilo e um monómero de butadieno, e o número de unidades de cada monómero está, independentemente uns dos outros, na gama de cerca de 10 a cerca de 1500.

(B) A resina de poliestireno é escolhida entre uma das seguintes:

(a) um homopolímero de estireno com a seguinte unidade de repetição



onde n está na gama de mais do que 1 até cerca de 3 000;

-9-

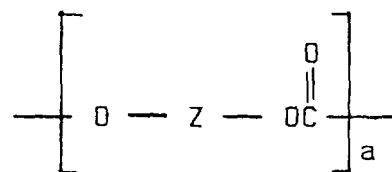
(b) um homopolímero de estireno como em (a), modificado com borracha, no qual a borracha está dispersa sob a forma de partículas discretas numa matriz do referido homopolímero e a proporção em peso entre borracha e homopolímero está na gama de cerca de 2:98 a cerca de 25:75; ou

(c) um copolímero de butadieno e estireno, no qual a proporção em peso entre butadieno e estireno está na gama de cerca de 2:98 a cerca de 25:75; ou

(d) misturas de (a) e (b), preferindo-se polibutadieno e/ou um copolímero de estireno-butadieno.

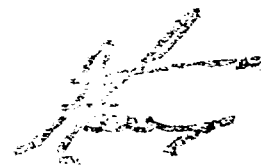
Num arranjo preferido do invento, o homopolímero de (B)(a), acima referido, encontra-se sob a forma de espuma de poliestireno. De preferência prepara-se a espuma polimerizando a unidade de repetição de homopolímero na presença de um agente líquido ou gasoso produtor de gás, e o referido agente tem um ponto de ebulição que é inferior ao ponto de amolecimento do poliestireno e não se dissolve no referido poliestireno. Os agentes formadores de gás preferidos são escolhidos entre os do grupo constituído por um ou mais de: propano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclo-hexano, cloreto de metilo, diclorodifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano e 1,1,2-tricloroetano.

(C) A resina de policarbonato tem unidades estruturais de repetição, de fórmula:

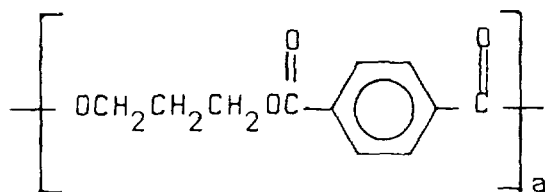


onde a é maior do que 1 e Z é um radical aromático divalente de um fenol di-hídrico;

(D) As resinas de poli(tereftalato de butileno) que podem ser usadas no presente invento, têm a seguinte unidade estrutural de repetição, de fórmula:

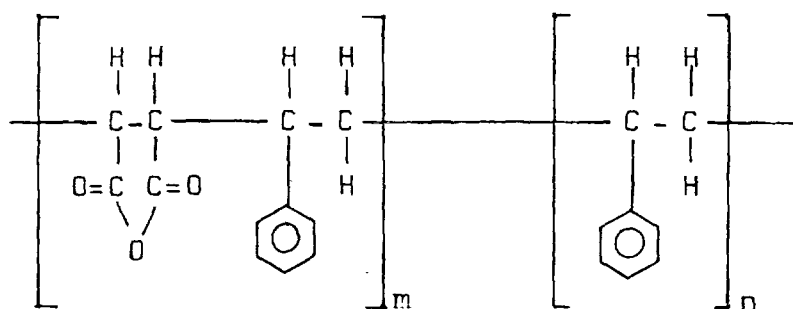


10-



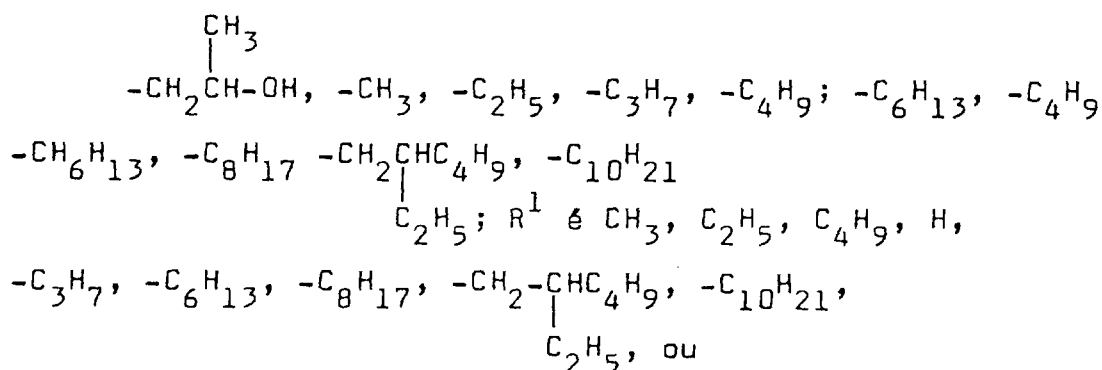
onde $a > 1$.

(E) As resinas SMA que podem ser usadas no presente invento têm usualmente a seguinte fórmula geral estrutural:

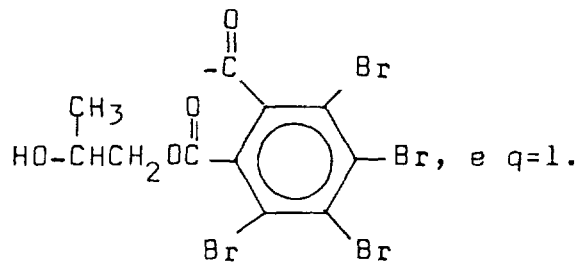


onde m é de 1 a 100 e n de 0 a 100. A proporção em peso de (estireno) : (anidrido maleico) pode ser 1-19:1.

Prefere-se que no éster tetra-haloftalato (II) acima mencionado, R seja um alquilo ou alquilo substituído de 1 a 10 carbonos, A seja Br, X seja oxigênio, p seja de 0 a 20 (com grande preferência 0) e q seja de 1 a 6 (com grande preferência 1). Com maior preferência R é



-11-

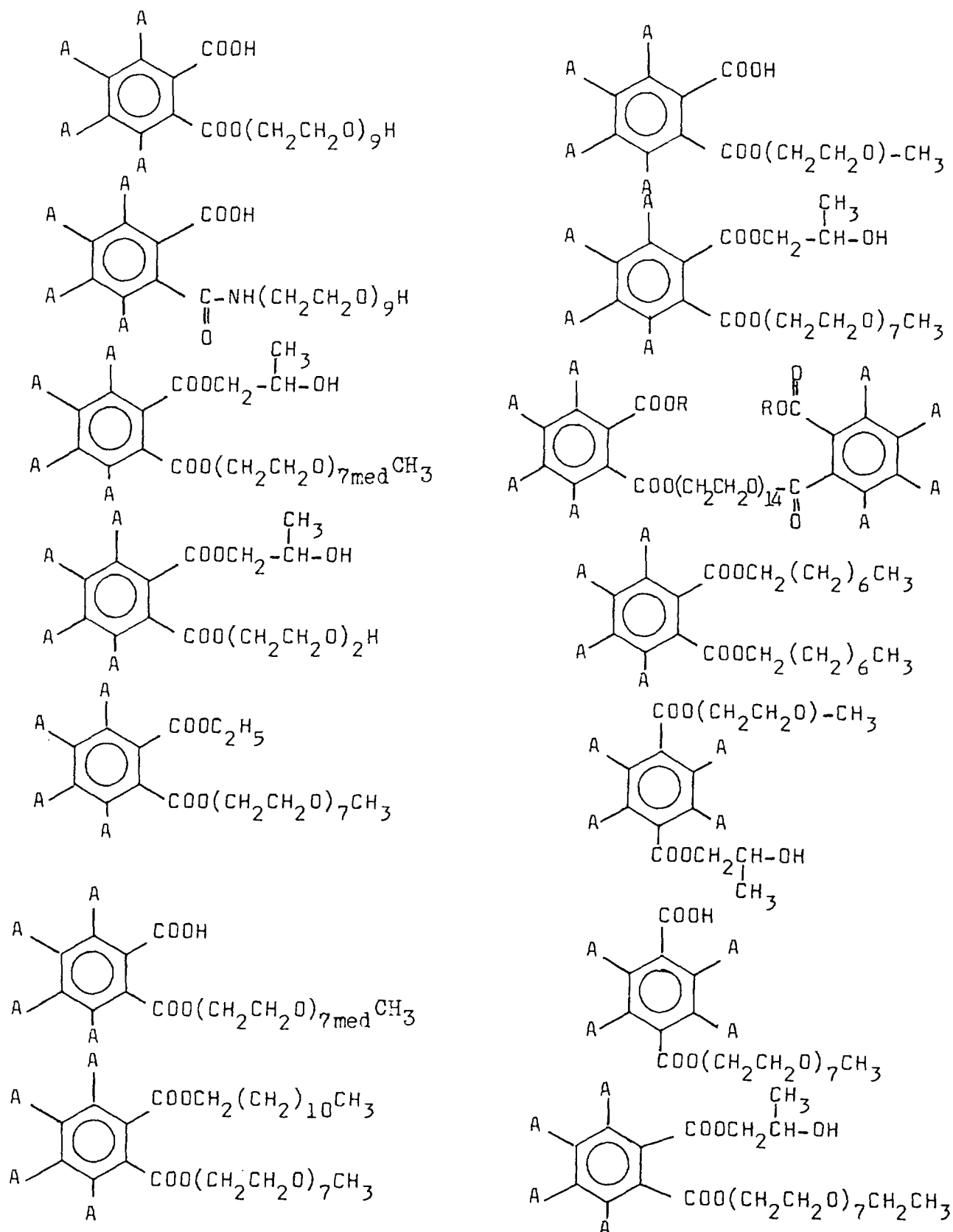


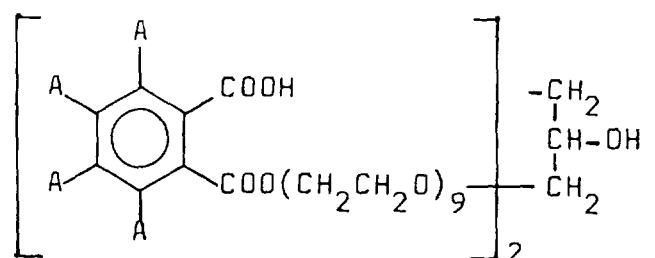
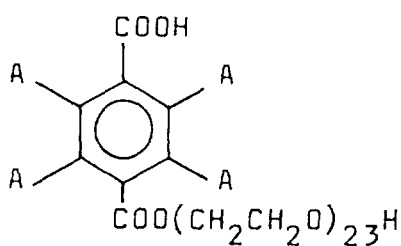
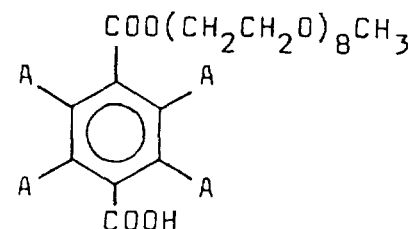
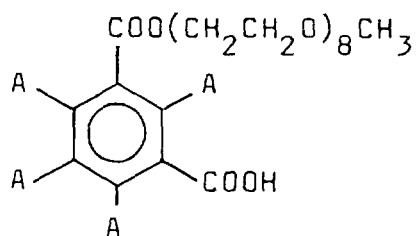
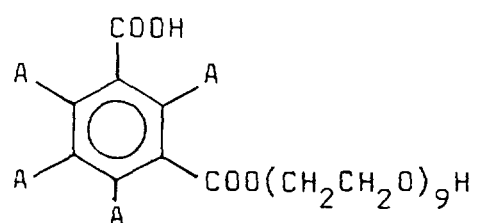
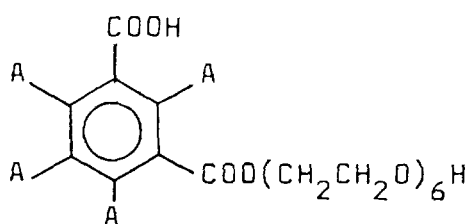
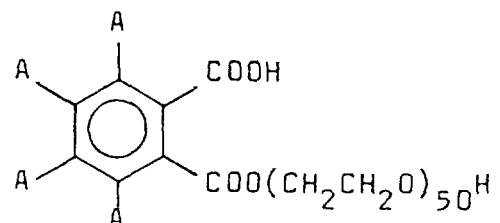
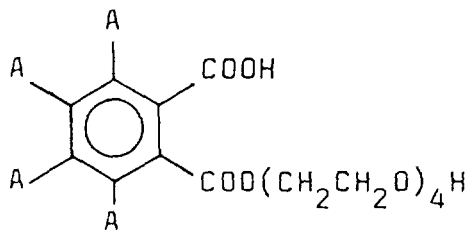
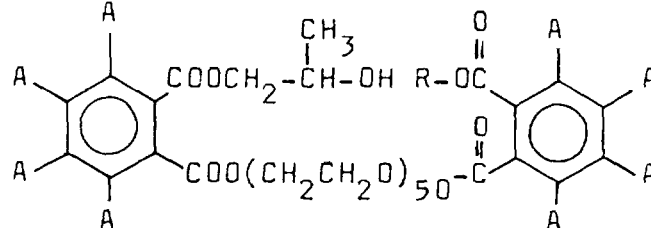
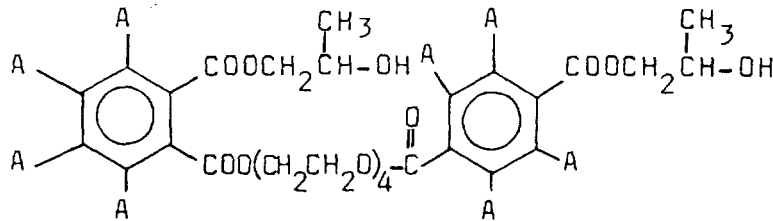
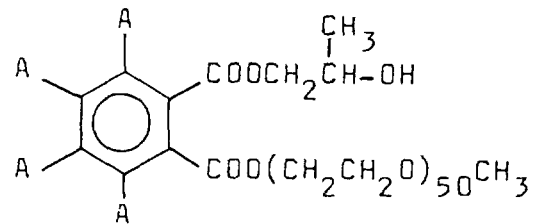
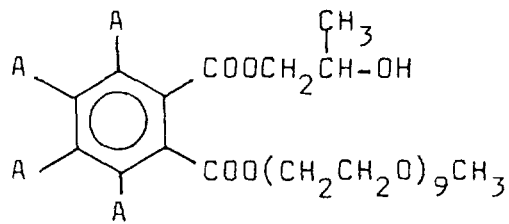
O invento compreende também um processo para preparar uma composição plástica retardadora de chama, com propriedades de processamento melhoradas, que compreende incorporar uma quantidade efectiva, retardadora de chama, de um ou mais dos ésteres tetra-haloftalato de (II) acima referidos numa ou mais das resinas acima mencionadas.

Esta invento compreende também um processo de melhorar o retardamento de chama, a processabilidade e as propriedades físicas, como a resistência ao impacto, das resinas especificadas, por incorporação nas resinas de compostos tetra-haloftalatos, como acima se descreveu, estremos ou em combinação com outros retardadores de chama, bromados e/ou clorados.

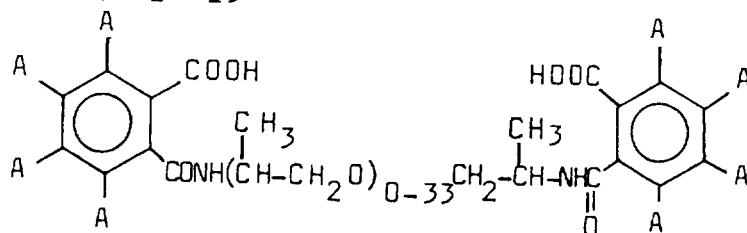
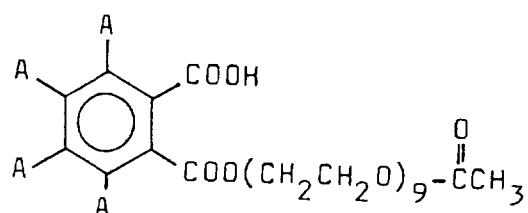
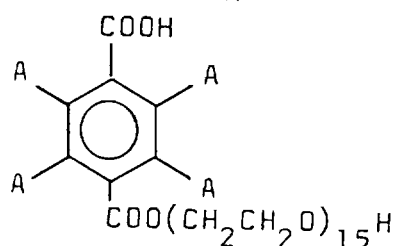
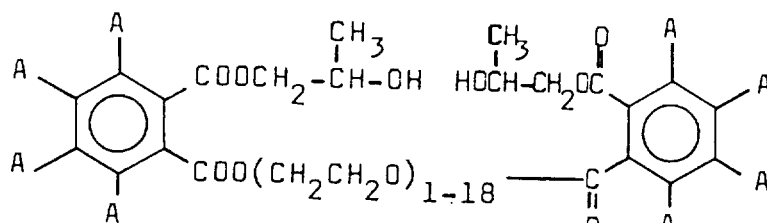
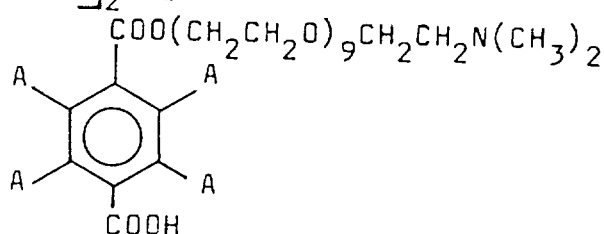
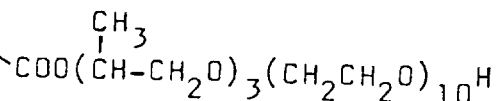
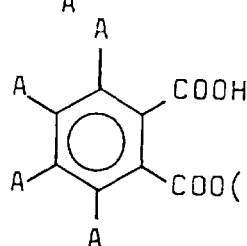
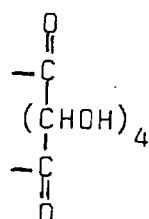
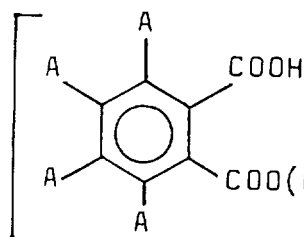
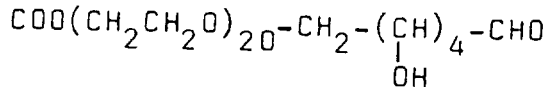
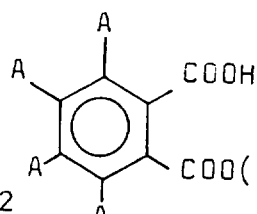
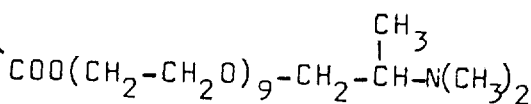
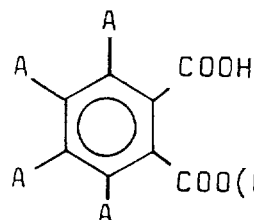
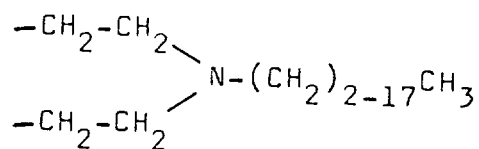
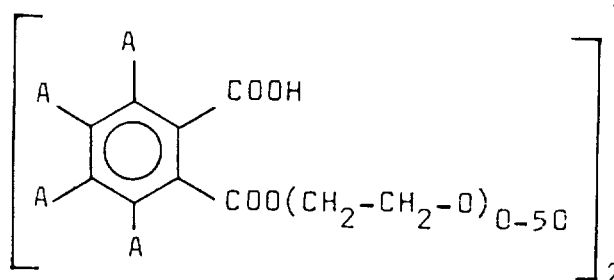
As resinas mencionadas são vendidas com base nas suas propriedades de resistência ao impacto. Infelizmente, quando estes materiais têm que sofrer tratamento retardador de chama com retardadores convencionais a fim de obedecer a exigências legais, há uma significativa perda de resistência ao impacto.

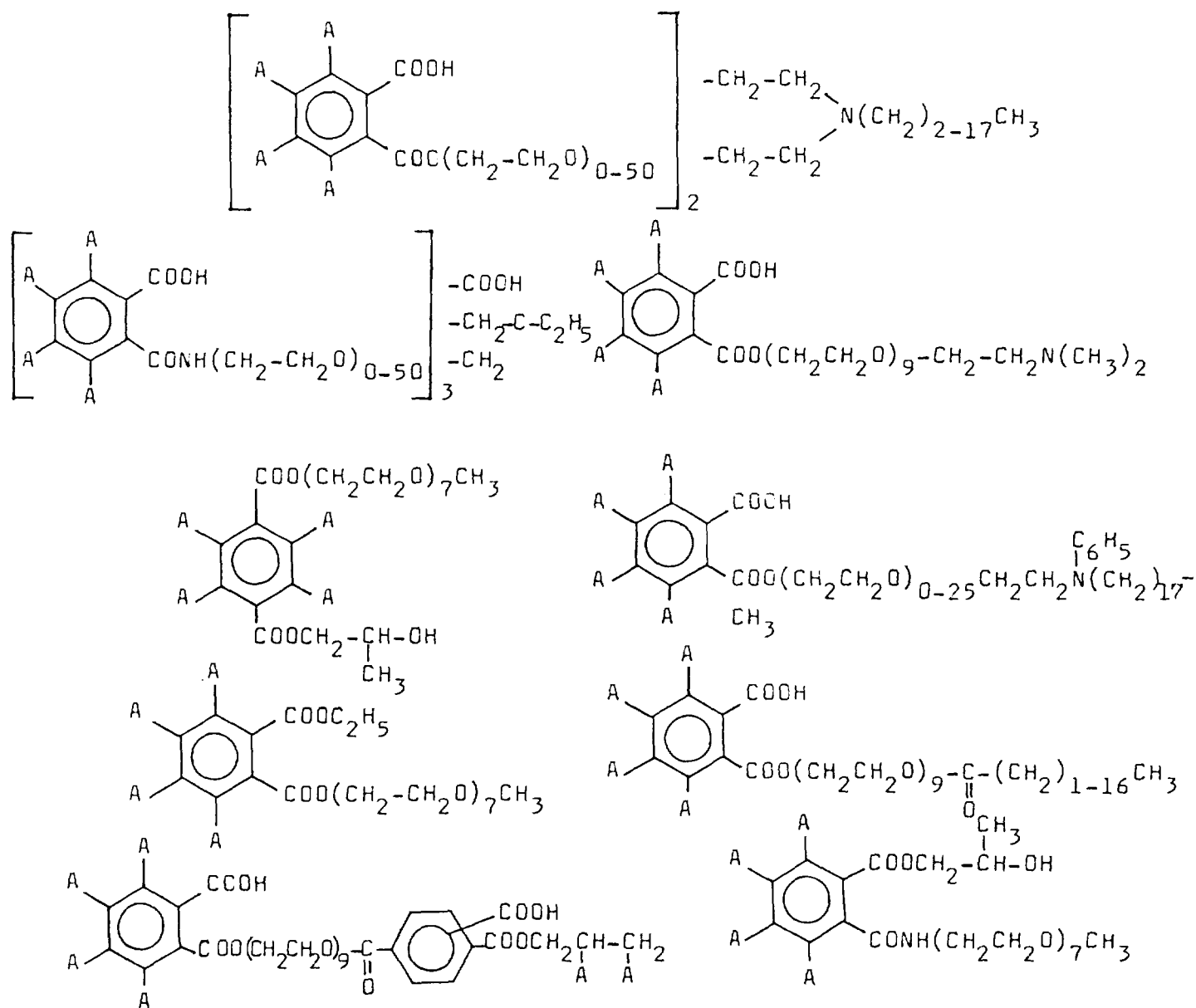
Compostos tetra-haloftalatos representativos, úteis para a prática deste invento, são os seguintes (onde A é Br ou Cl):



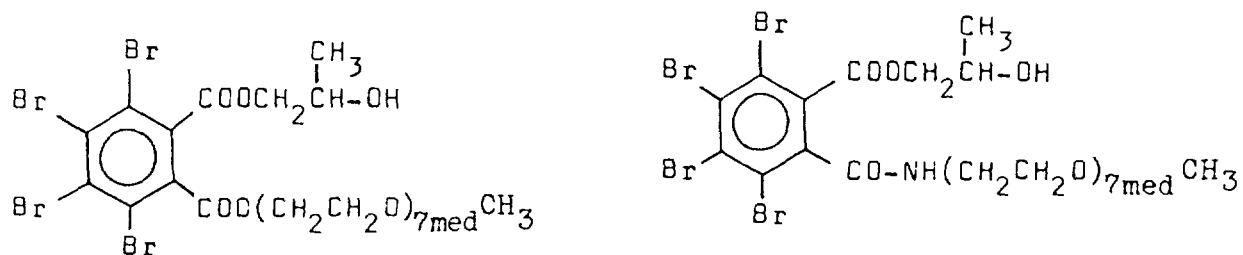


-14-

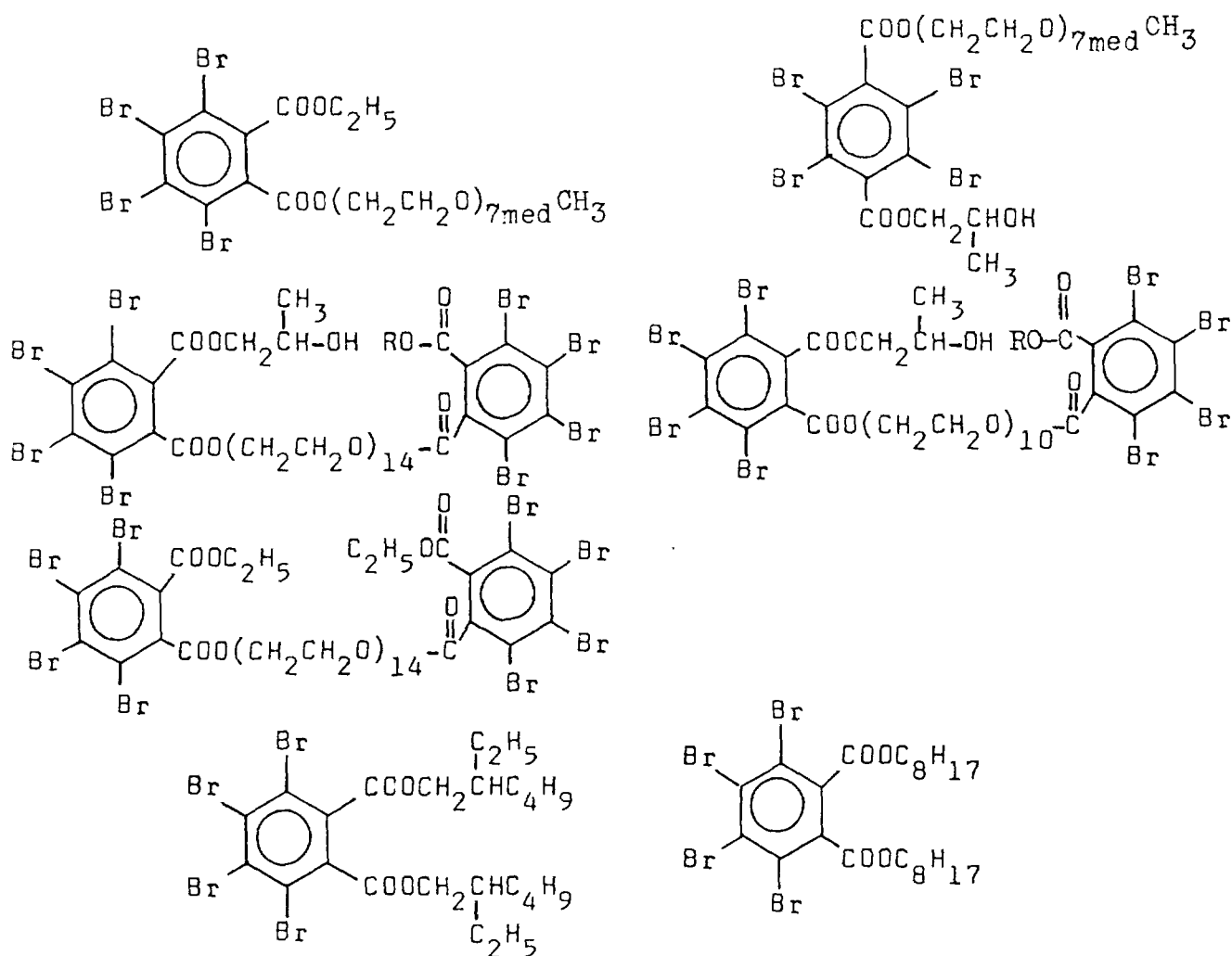




Os compostos preferidos são:



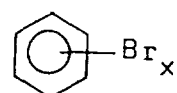
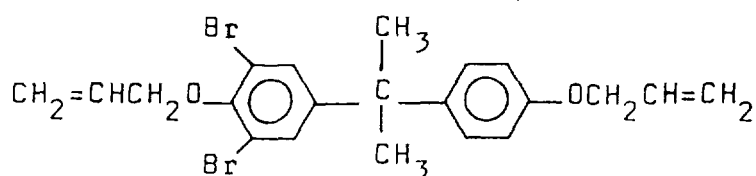
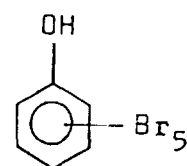
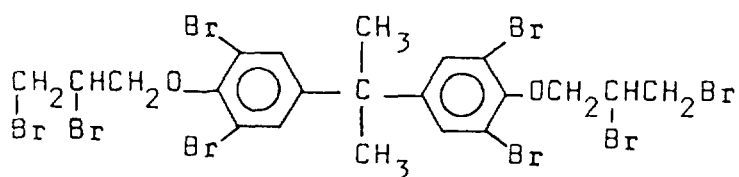
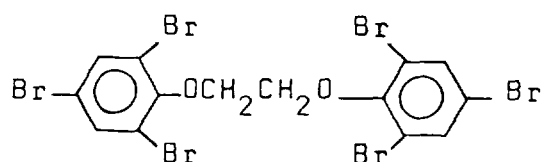
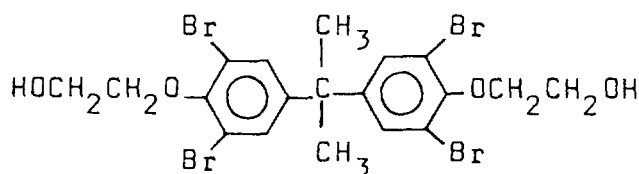
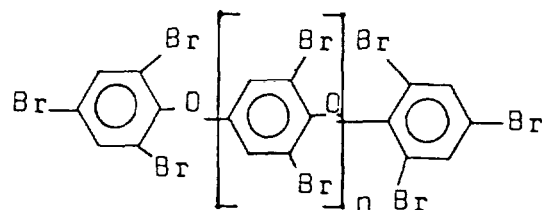
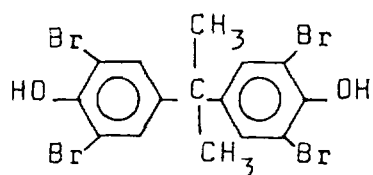
-16-



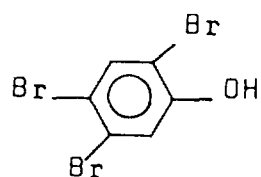
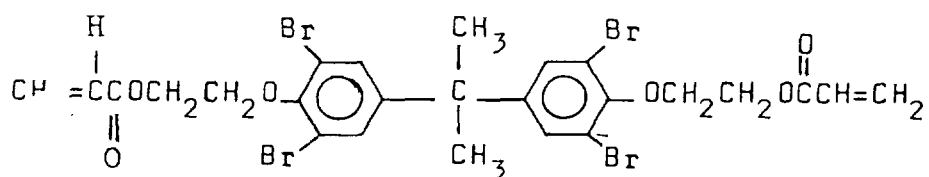
Nas fórmulas acima mencionadas R é

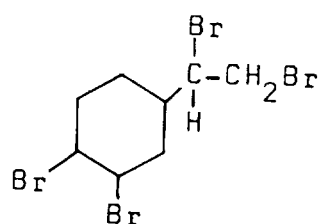
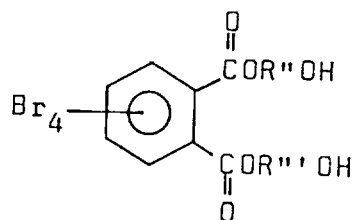
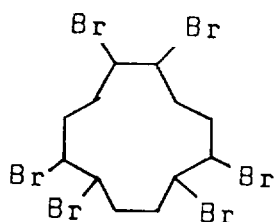
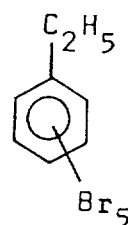
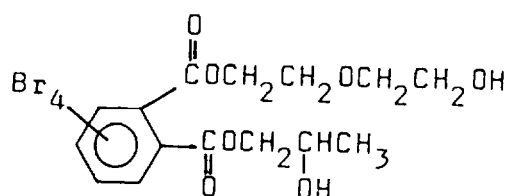
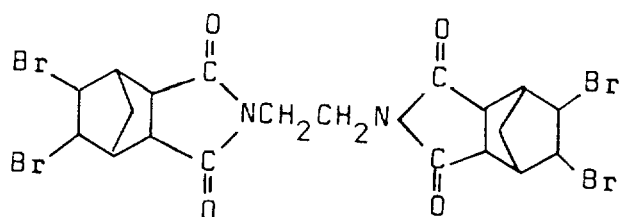
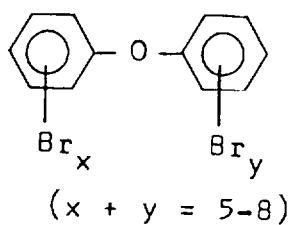
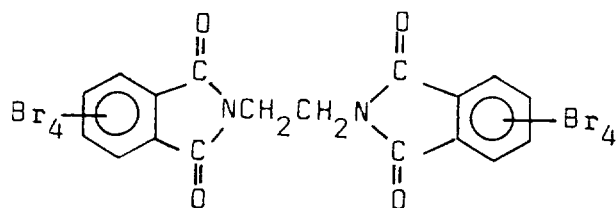
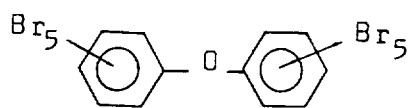


Os compostos bromados e/ou clorados que podem ser usados em combinação com os tetra-haloftalatos são qualquer dos que já são bem conhecidos na arte. São exemplos de retardadores de chama halogenados, preferidos, os seguintes.

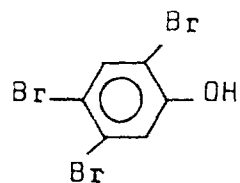
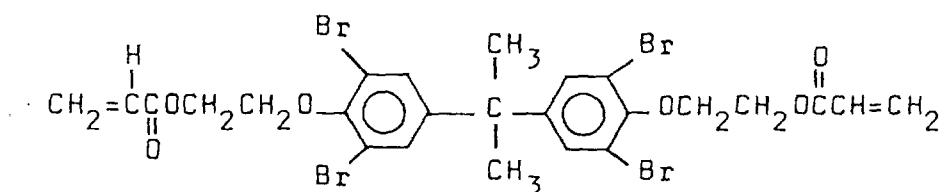
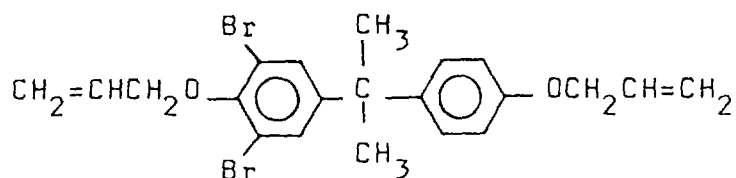
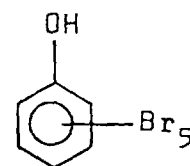
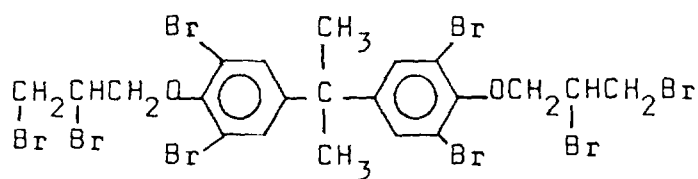
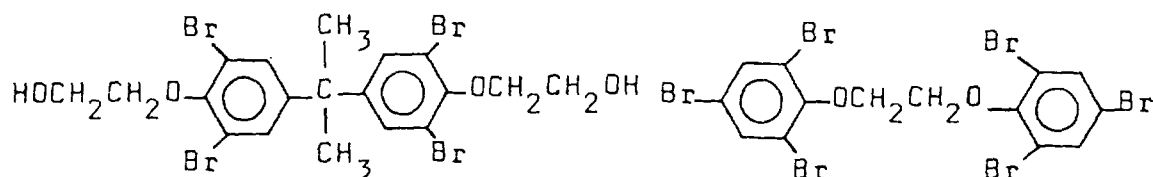
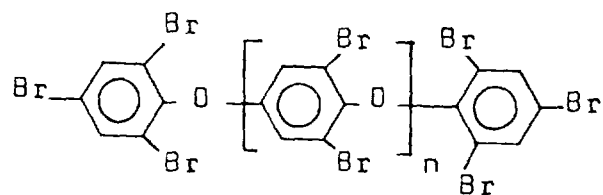
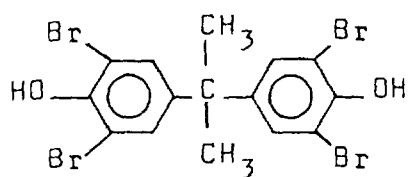
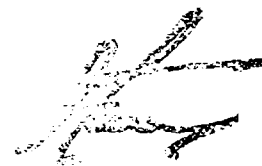


(x = 4 a 6)





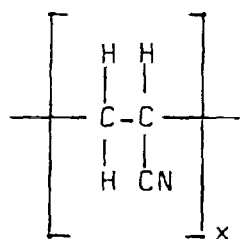
onde R'' e R''' são alquileno ou alquileno substituído



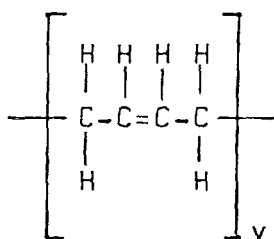
Na prática deste invento, o tetra-haloftalato (II) estreme ou contendo adicionalmente outros retardadores de chama (III) bromados e/ou clorados, é adicionado à resina (I) de qualquer modo conveniente, p. ex. por mistura ou por extrusão, para se obter uma composição uniforme. Se for desejado, podem juntar-se sinérgicos de retardadores de chama, como o óxido de antimônio (Sb_2O_3). Além destes podem também ser opcionalmente incluídos outros aditivos como estabilizadores térmicos, estabilizadores aos ultravioletas, agentes de reforço, polímeros orgânicos, agentes de libertação dos moldes, agentes produtores de gás, corantes e outros semelhantes. Uma outra vantagem dos tetra-haloftalatos estremos ou em combinação com outros compostos bromados e/ou clorados usados neste invento é a sua melhorada compatibilidade com as resinas.

Descrições Pormenorizadas das Resinas

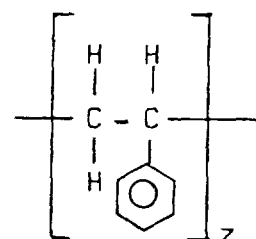
(A) As resinas ABS que podem ser usadas neste invento derivam, em geral, do acrilonitrilo, estireno e butadieno e têm a seguinte estrutura geral:



acrilonitrilo



butadieno



estireno

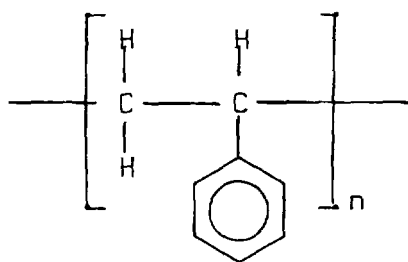
onde x, y e z, independentemente uns dos outros, podem variar de cerca de 10 até cerca de 1500. Note-se que cada um dos componentes anteriores que constituem as resinas ABS podem ser substituídos no todo ou em parte por análogos.

A proporção de tetra-haloftalato ou de uma mistura de tetra-haloftalato e de um ou mais compostos bromados e/ou clorados, em relação às resinas ABS, às quais conferirão retardamento de chama, pode variar de 1:100 até cerca de 1:2, dependendo da aplicação. Além disso a proporção de tetra-haloftalato em relação aos outros compostos bromados e/ou clorados, pode variar de 100:0 a cerca de 1:99.

-21-

(8) As resinas estirénicas que podem ser usadas no presente invento são as seguintes: homopolímero de poliestireno, tanto na forma cristalina como não-cristalina; pérolas de poliestireno expansível e poliestireno modificado por borracha, o que inclui poliestireno de impacto médio, poliestireno de elevado impacto (HIPS) e poliestireno de impacto super-elevado.

Os homopolímeros de estireno, tanto cristalinos como não cristalinos, têm a seguinte unidade de repetição



onde n é maior do que 1 e vai até cerca de 2000-3000. As formas não-cristalinas preparam-se em geral polimerizando o estireno com um catalisador peróxido como os descritos na patente americana 4 281 067, enquanto que a forma cristalina estereorregular isotáctica utiliza catalisadores de Ziegler-Natta [ver I. Pasquon na Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 13, pag. 14, 19-20 e 31 (1970)].

As pérolas de poliestireno expansível são preparadas incorporando um agente volátil expansivo ou produtor de gás durante a polimerização do estireno. Os agentes expansivos ou produtores de gás que podem ser usados para produzir espuma de poliestireno, são já bem conhecidos na arte. Podem ser líquidos ou gasosos, não dissolvem o polímero de estireno e têm pontos de ebulição abaixo do ponto de amolecimento do polímero (ver coluna 6 na patente americana 4 618 468). São agentes expansivos adequados os hidrocarbonetos alifáticos como propano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclo-hexano ou hidrocarbonetos halogenados como o cloro to de metilo, diclorodifluorometano, 1,1,2-trifluoroetano, 1,1,2-tricloroetano e semelhantes. Podem também ser usadas misturas daqueles agentes. Tipicamente os agentes expansivos são usados em quantidades de cerca de 2 a 20% em peso.

Os poliestirenos modificados por borrachas, que são adequa

-22-

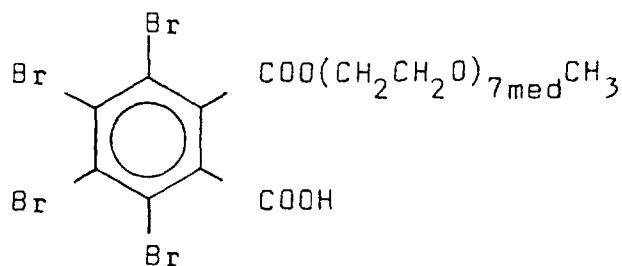
dos, incluem poliestirenos de impacto médio, elevado e super-elevado. Nestas composições, a borracha é dispersa na matriz do poliestireno em partículas discretas (ver patente americana 4 341 890). Muitos estirenos modificados por borracha preparam-se polimerizando estireno na presença de uma borracha como o polibutadieno ou um copolímero de estireno-butadieno (SBR). Ocorre alguma enxertia do estireno na borracha, durante a polimerização. A proporção em peso borracha:poliestireno pode variar de cerca de 2:98 até cerca de 25:75. Em geral, o poliestireno de impacto moderado conterá de cerca de 2 até cerca de 4% de borracha, o de impacto elevado será superior a cerca de 10% e irá até cerca de 25%. [Ver H. Keskkula em "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 13, pp 396 e 400-404 (1970)].

(C) As resinas de policarbonato que podem ser utilizadas no presente invento são tipicamente fenóis di-hídricos como os descritos na patente americana 3 334 154, aqui citada para referência. São as seguintes:

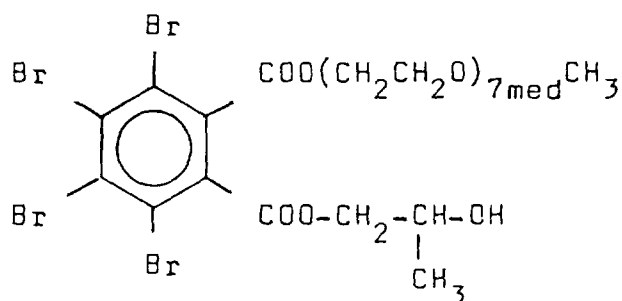
2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano;
hidroquinona;
resorcinol;
2,2-bis-(4-hidroxifenil)-pentano;
2,4'-di-hidroxi-difenilmetano;
bis-(2-hidroxifenil)-metano;
bis-(4-hidroxifenil)-metano;
bis-(4-hidroxi-5-nitrofenil)-metano;
1,1-bis-(4-hidroxifenil)-etano;
3,3-bis-(4-hidroxifenil)-pentano;
2,2'-di-hidroxi-difenilsulfona;
4,4'-di-hidroxi-difeniléter; e
4,4'-di-hidroxi-2,5-di-éter-difeniléter.

EXEMPLO 1

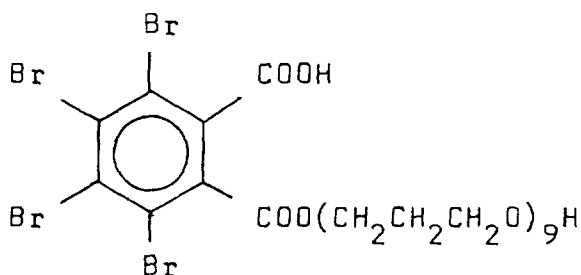
A 1392 g (3,0 moles) de anidrido tetrabromoftálico juntaram-se 1,050 g (3,0 mole) de Metoxi-Carbowax 350 na presença de 22,0 g de acetato de sódio. Aqueceu-se a mistura a 90°C durante 8 horas em atmosfera de azoto. A mistura reaccional foi filtrada a quente para remover o acetato de sódio. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

EXEMPLO 2

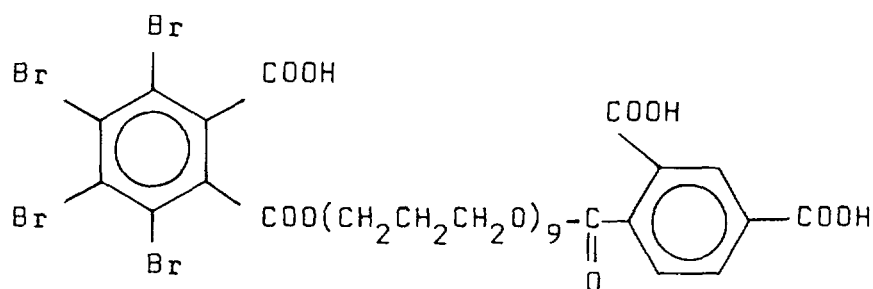
Ao composto do Exemplo 1 juntaram-se 348,0 g (6,0 mole) de óxido de propileno e 2,0 l de tolueno. Aqueceu-se a mistura a 60°-100°C. Removeu-se o solvente e o óxido de propileno residual, obtendo-se o produto com rendimento quase quantitativo. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 3

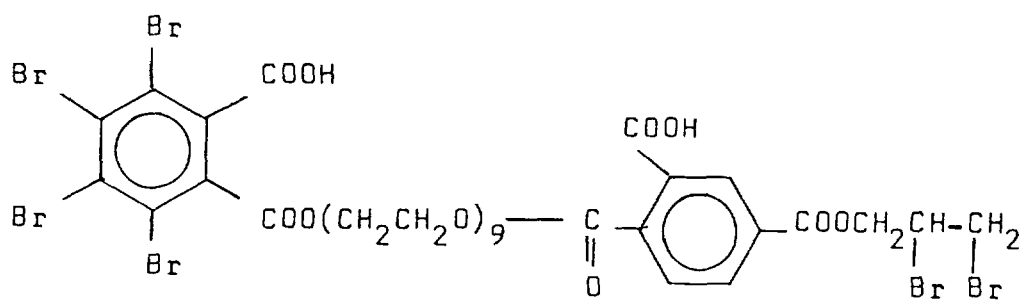
A 92,8 g (0,2 mole) de anidrido tetrabromoftálico juntam-se, numa vez só, 80 g (0,2 mole) de carbowax 400 e aquece-se a mistura a 120°-130°C durante 2,5 horas. O produto desejado é isolado com rendimento essencialmente quantitativo, sob a forma de um líquido viscoso, límpido, amarelo. Peso molecular calculado 864; obtido 865. % de Br calculada 37,1; obtida 38,5. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:



A 240 g (0,24 mole) do composto do Exemplo 3 juntam-se 45,3 g (0,24 mole) de anidrido trimelítico e aquece-se a 155°C sob azoto, durante cerca de 7 horas. O espectro de infravermelhos indicou o fim da reacção pelo desaparecimento substancial da banda de absorção do anidrido a 5,65. O produto foi isolado com rendimento essencialmente quantitativo. Análise calculada: % Br 30,3; peso molecular 1056; equivalente de neutralização 352; obtida: % Br 29,4; peso molecular 1014; equivalente de neutralização 351. Os resultados espectrais foram consistentes com a estrutura:



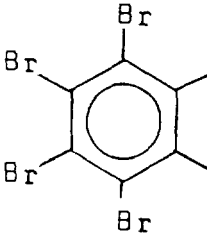
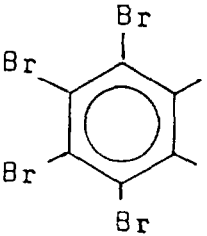
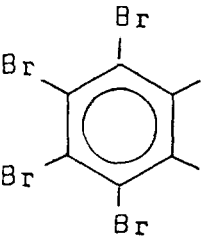
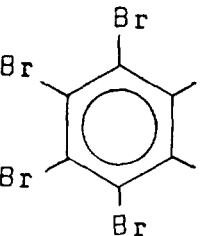
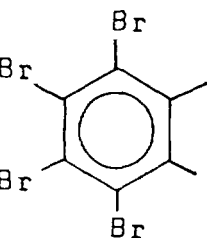
A 156,3 g (0,18 mole) do composto do Exemplo 3 juntam-se 70,9 g (0,18 mole) de trimelitato de 2,3-dibromopropilo. Aquece-se a mistura a 130°-140°C durante 6 horas, sob agitação, obtendo-se o produto sob a forma de óleo opaco castanho. O isolamento forneceu o produto com rendimento essencialmente quantitativo e a análise foi consistente com a estrutura:



(e isómeros)

EXEMPLOS 6 a 11

As seguintes preparações foram realizadas como no Exemplo 1 usando os reagentes abaixo indicados.

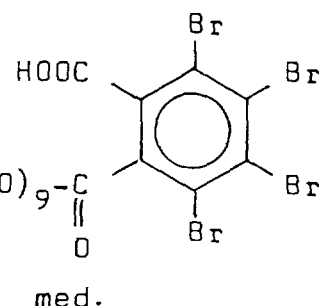
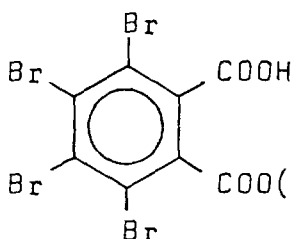
Exem plo No.	Anidrido tetrabromo ftálico	Composto com hidro- xilo	Estrutura do Produto
6	1,0 mole	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 1,0 mole	 COOH $\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$
7	1,0 mole	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$ (Carbowax 200) 1,0 mole	 COOH $\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$ med.
8	1,0 mole	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{13}\text{H}$ (Carbowax 600) 1,0 mole	 COOH $\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{13}\text{H}$ med.
9	1,0 mole	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{H}$ (Carbowax 1000) 1,0 mole	 COOH $\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{H}$ med.
10	1,0 mole	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45}\text{H}$ (Poli-glicol E-2000) 1,0 mole	 COOH $\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45}\text{H}$ med.

EXEMPLOS 6 a 11 - continuação

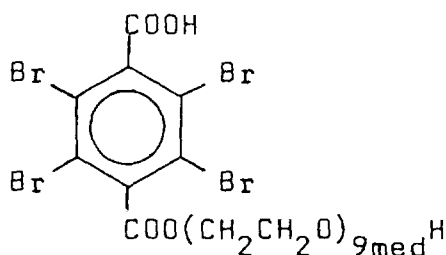
Exem Anidrido Composto com hi
plo tetrabromo droxilo
No. ftálico

Estrutura do Produto

11 2,0 mole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$
(Carbowax 400)
1,0 mole

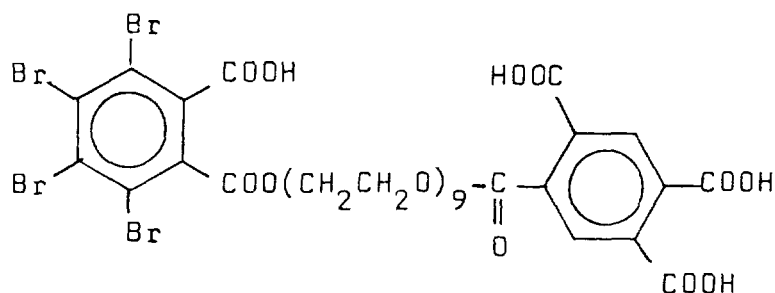
EXEMPLO 12

A 96,4 g (0,2 mole) de ácido tetrabromoftálico juntam-se, duma vez só, 160 g (0,2 mole) de Carbowax 400 e 300 g de tolueno contendo 1,0 g de ácido p-toluenossulfônico. Aqueceu-se a mistura até ao refluxo até se recolherem 3,6 g (0,2 mole) de água. Removeu-se o tolueno sob pressão reduzida obtendo-se um líquido viscoso límpido com rendimento essencialmente quantitativo

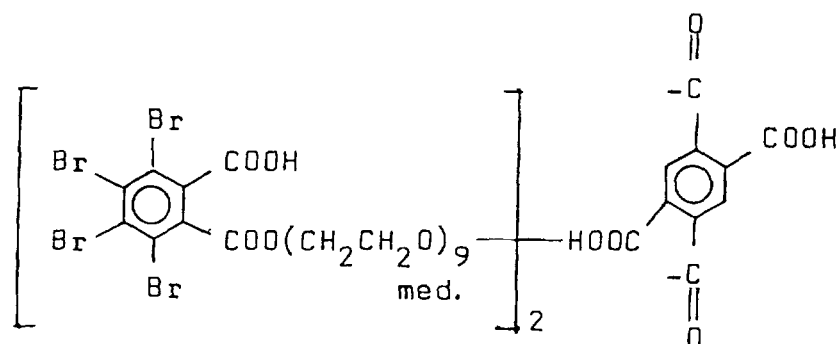
EXEMPLO 13

A 86,4 g (0,1 mole) do composto do Exemplo 3 juntam-se, duma vez só, 21,8 g (0,1 mole) de di-anidrido piromelítico e aquece-se a mistura a 120-130°C durante 2,5 horas, obtendo-se o produto desejado. Junta-se água, 1,8 g (0,1 mole) para "abrir" (open) o grupo anidrido remanescente; os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída:

-27-

EXEMPLO 14

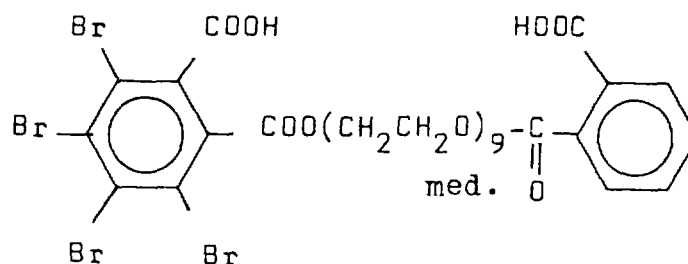
A 86,4 g (0,1 mole) do composto do Exemplo 3 juntam-se, tudo duma só vez, 10,9 g (0,05 mole) de di-anidrido piromelítico e aquece-se a mistura a 120°-130°C durante 2,5 horas obtendo-se o produto desejado. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída:



(e isômeros)

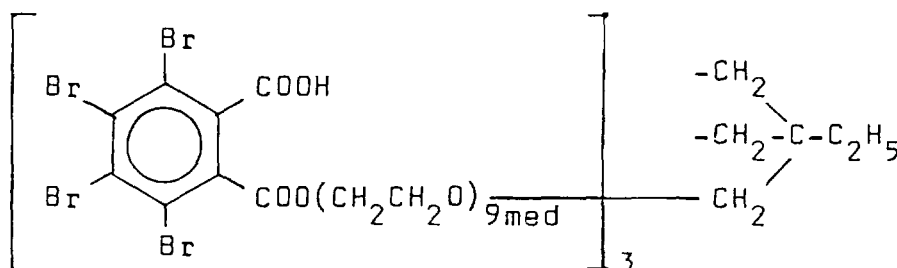
EXEMPLO 15

A 86,4 g (0,1 mole) do composto do Exemplo 3 juntam-se, du ma só vez, 21,8 g (0,1 mole) de anidrido ftálico e aquece-se a mistura a 120-130°C durante 2,5 horas, obtendo-se o produto desejado. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

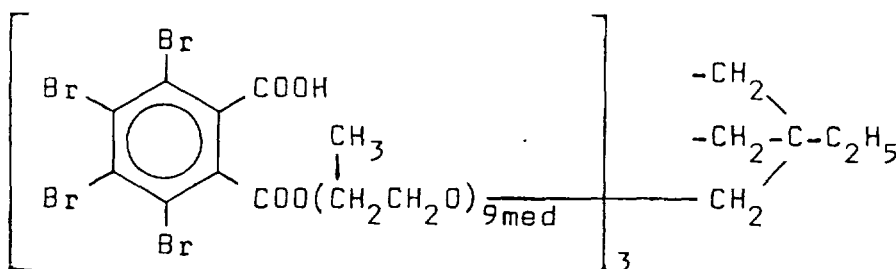


EXEMPLO 16

A 139,2 g (0,3 mole) de anidrido tetrabromoftálico juntam-se, duma vez só, 122,9 g (0,1 mole) de trimetilolpropano polioxi etilado de peso molecular 1229 e aquece-se a mistura a 120°-130°C durante 2,5 horas obtendo-se o produto desejado. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

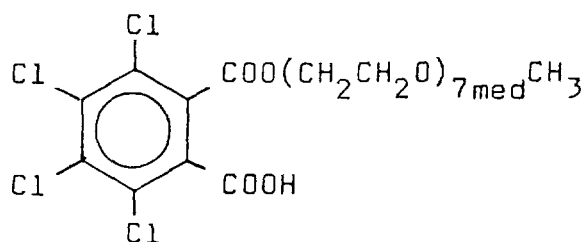
EXEMPLO 17

A 139,2 g (0,3 mole) de anidrido tetrabromoftálico juntam-se, duma vez só, 156,8 g (0,1 mole) de trimetilolpropano polioxi propilado de peso molecular 1568 e aquece-se a mistura a 120-130°C durante 2,5 horas, obtendo-se o produto desejado. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

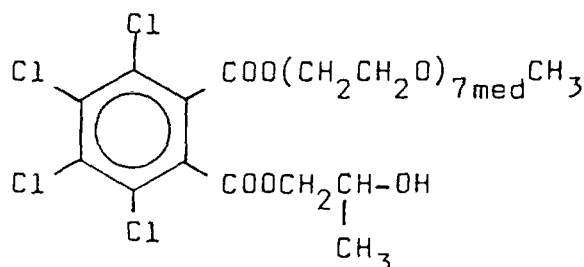
EXEMPLO 18

A 284,0 g (1,0 mole) de anidrido tetracloroftálico juntam-se 350,0 g (1,0 mole) de Metoxi-Carbowax 350 na presença de 7,0 g de acetato de sódio. A mistura é aquecida a 90°C durante 8 horas em atmosfera de azoto. A mistura reaccional é filtrada a quente para remover o acetato de sódio, obtendo-se o produto esperado, com rendimento quase quantitativo. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

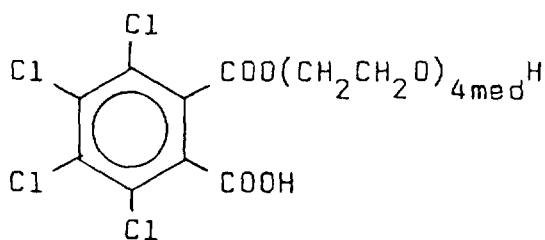
-29-

EXEMPLO 19

A 634,0 g (1,0 mole) da composição do Exemplo 18 juntam-se 116 g (2,0 mole) de óxido de propileno em 200 ml de tolueno. Aquece-se a mistura reaccional a 60-100°C durante 3-5 horas, depois concentra-se, obtendo-se o produto com rendimento quase quantitativo. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 20

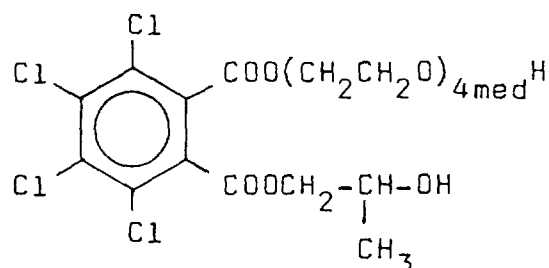
A 284,0 g (1,0 mole) de anidrido tetracloroftálico juntam-se 200,0 g (1,0 mole) de Carbowax 200 na presença de 7,0 g de acetato de sódio. Aquece-se a mistura a 90°C durante 8 horas em atmosfera de azoto. A mistura reaccional é filtrada a quente para remover o acetato de sódio, obtendo-se o produto esperado, com rendimento quase quantitativo. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 21

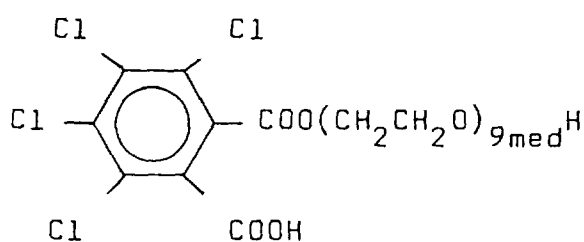
A 484,0 g (1,0 mole) do produto do Exemplo 20 juntam-se

-30-

116,0 g (2,0 mole) de óxido de propileno em 200 ml de tolueno. Aquece-se a mistura reaccional a 60°-100°C durante 3-5 horas e concentra-se, obtendo-se o produto com rendimento quase quantitativo. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

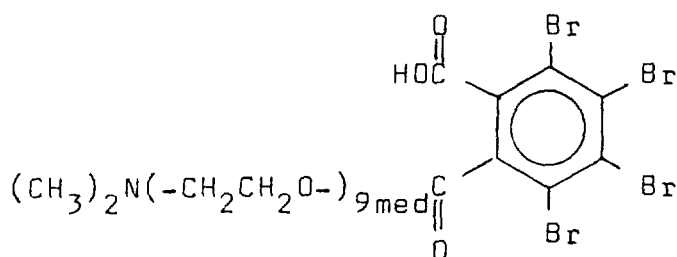
EXEMPLO 22

A 284,0 g (1,0 mole) de anidrido tetracloroftálico juntam-se 400,0 g (1,0 mole) de Carbowax 400 na presença de 7,0 g de acetato de sódio. A mistura é aquecida a 90°C durante 8 horas numa atmosfera de azoto. A mistura reaccional é filtrada a quente para remover o acetato de sódio, obtendo-se o produto esperado com rendimento quase quantitativo. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

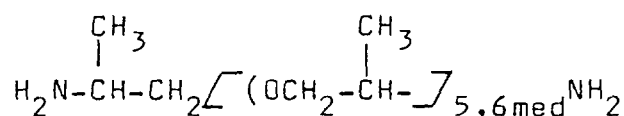
EXEMPLO 23

A 46,4 g (0,1 mole) de anidrido tetrabromoftálico juntam-se, de uma vez só, 44,1 g (0,1 mole) de dimetilamina polioxietilada $\left[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \right]$ dissolvido em 100 ml de tolueno. Aquece-se a mistura a 100°-110°C durante 4-5 horas e concentra-se, obtendo-se o produto desejado com rendimento essencialmente quantitativo. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

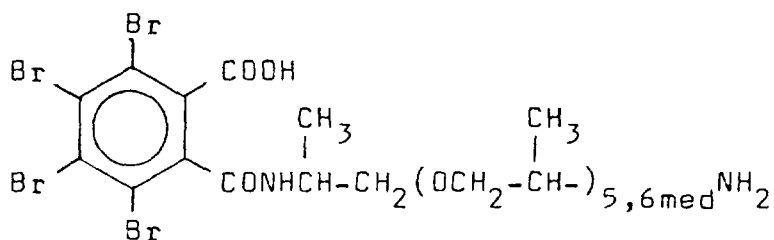
-31-

EXEMPLO 24

A 92,8 g (0,2 mole) de anidrido tetrabromoftálico juntam-se 80 g (0,2 mole) de



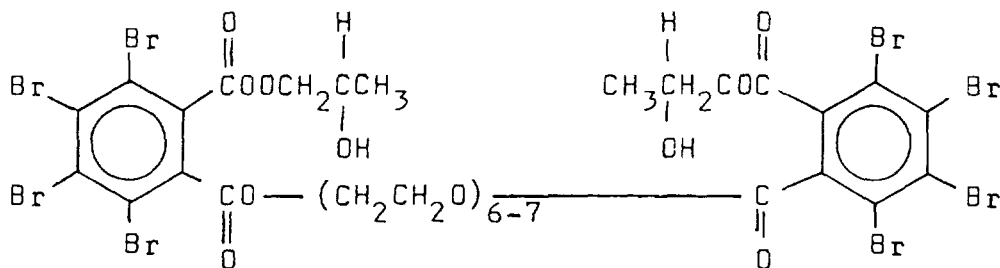
(Jeffamine O-400) e aquece-se a mistura até cerca de 120°C. Obtém-se o produto final com rendimento quase quantitativo. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 25

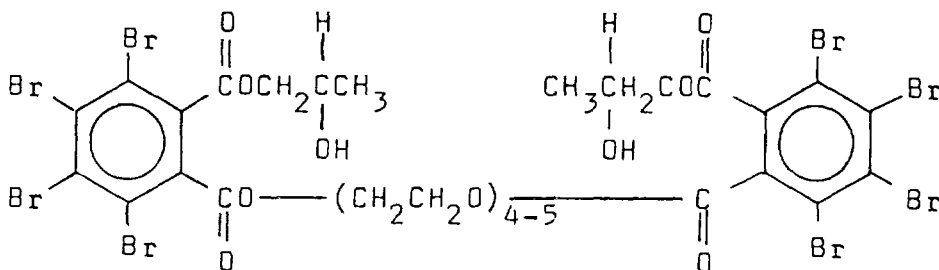
Submeteu-se a refluxo polietileno-glicol 300, 204,5 g (0,67 mole) ($T = 117^{\circ}\text{C}$) com 600 ml de tolueno durante 1,5 horas com vista a remover uma pequena quantidade de água presente no glicol. Arrefeceu-se a mistura até cerca de 100°C e juntaram-se anidrido tetrabromoftálico, 614,5 g (1,35 mole) e acetato de sódio, 1,62 g, e reaqueceu-se a mistura até ao refluxo e manteve-se durante 25 horas. Arrefeceu-se então a mistura até cerca de 50°C, juntou-se óxido de propileno (156,4 g; 2,69 mole, excesso de 100%) e aqueceu-se a mistura a 100°C e manteve-se a esta temperatura durante 2,5 horas. Quando a solução arrefeceu até cerca de 50°C, filtrou-se através de um leito de terra de diatomáceas e de carvão descolorante. O filtrado foi destilado para se remover o solvente, obtendo-se 904,1 g de produto sob a forma de um líquido

-32-

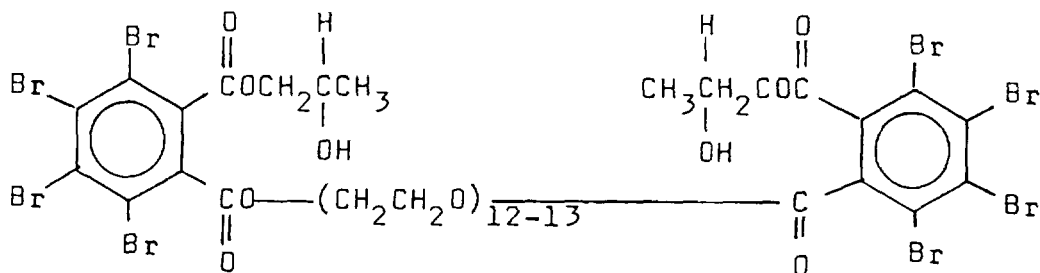
viscoso. % de Br, calculada, 47,4. % de Br obtida, 46,5. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 26

Este composto foi preparado pelo procedimento descrito no Exemplo 25, com a exceção de se ter usado o polietileno-glicol 200 em lugar do polietileno-glicol 300. O produto é um líquido viscoso. % calculada de Br, 51,0. % obtida de Br, 49,3. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

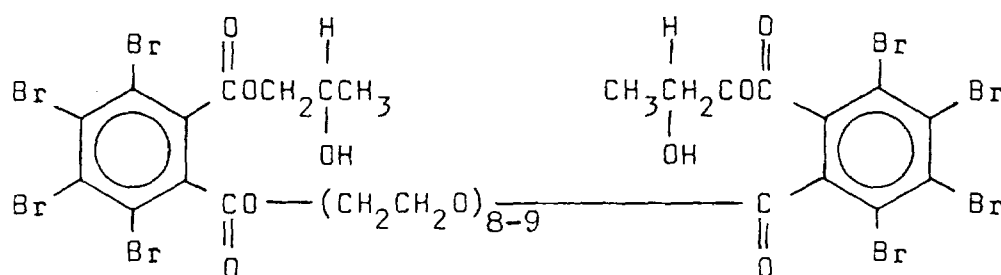
EXEMPLO 27

Este composto foi preparado pelo procedimento descrito no Exemplo 25 com a exceção de se ter usado o polietileno-glicol 600 em lugar do polietileno-glicol 300. O produto é um líquido viscoso. % calc. de Br 39,5. % obtida de Br 39,3. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

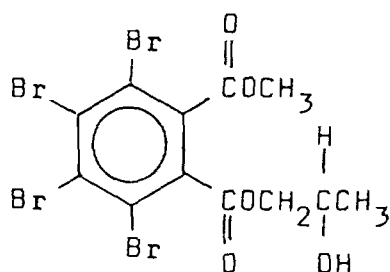


EXEMPLO 28

Este composto foi preparado pelo procedimento descrito no Exemplo 25, com a exceção de se ter usado polietileno-glicol 400 em lugar do polietileno-glicol 300. O produto é um líquido viscoso. % calc. de Br 44,2. % obtida de Br 44,0. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída.

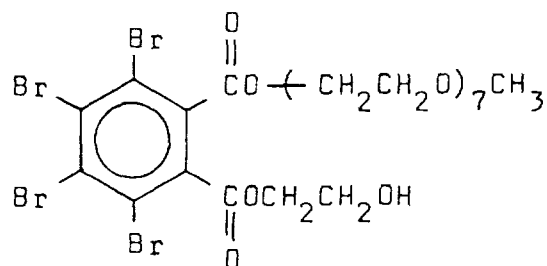
EXEMPLO 29

Submeteu-se a refluxo durante 4 horas, com 500 ml de tolueno, uma mistura de metanol (54,1 g, 1,5 mole), anidrido tetrabromoftálico (695,6 g, 1,6 mole) e acetato de potássio 2,73 g. Depois de arrefecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente, juntou-se óxido de propileno (87,12 g; 1,5 mole) e a mistura reagiu a 80°C durante 2,5 horas. O produto foi obtido com um líquido viscoso, depois de se ter eliminado, por destilação, o tolueno. % calc. de Br 57,7. % obtida de Br 57,2. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 30

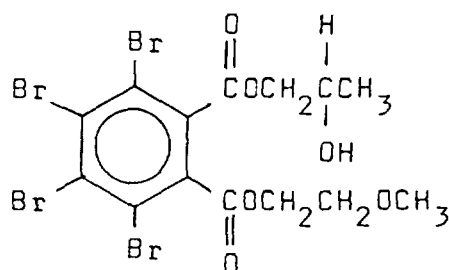
Este composto foi preparado por procedimento semelhante ao descrito no Exemplo 29, com a exceção de se ter usado metoxi-carbowax 350 em vez de metanol, e óxido de etileno em lugar do óxido de propileno. % calc. de Br 37,8. % obtida de Br 37,2. Os re-

sultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:



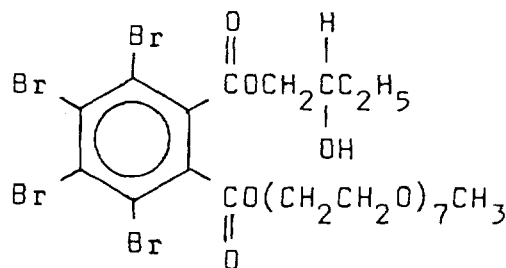
EXEMPLE 31

Este composto foi preparado pelo procedimento do Exemplo 29 com a exceção de se ter usado 2-metoxietanol em vez de metanol. O produto é um líquido viscoso. % calc. de Br 53,6. % obtida de Br 52,0. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída.



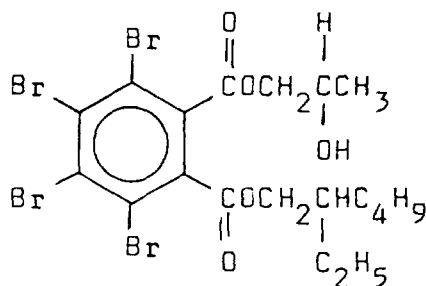
EXEMPLD 32

Este composto foi preparado pelo procedimento delineado no Exemplo 29 com a exceção de se ter utilizado metoxicarbowax 350 em lugar de metanol e epoxibutano em lugar de óxido de propileno. O produto é um líquido viscoso. % calc. de Br 36,5. % obtida de Br 37,2. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

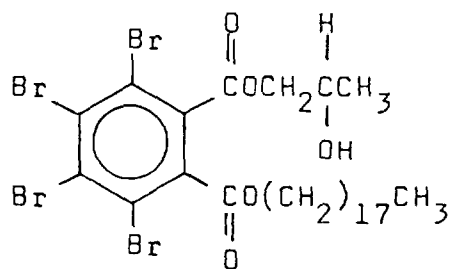


EXEMPLO 33

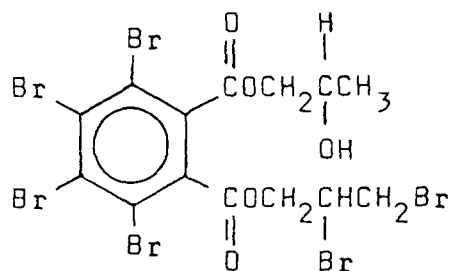
Este composto foi preparado pelo procedimento delineado no Exemplo 29, com a exceção de se ter usado 2-etil-hexanol-1 em vez de metanol. O produto é um líquido viscoso. % de Br calc. 50,0. % obtida 52,7. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 34

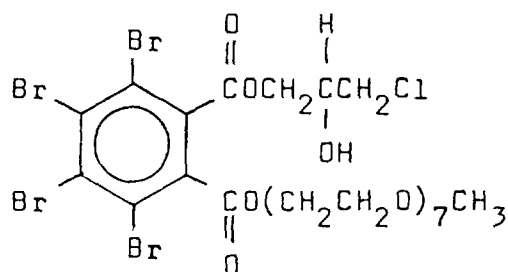
Este composto foi preparado pelo procedimento descrito no Exemplo 29 com a exceção de se ter usado álcool estearílico em vez de metanol. O produto é um líquido viscoso. % calc. de Br 41,0. % obtida de Br 43,0. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 35

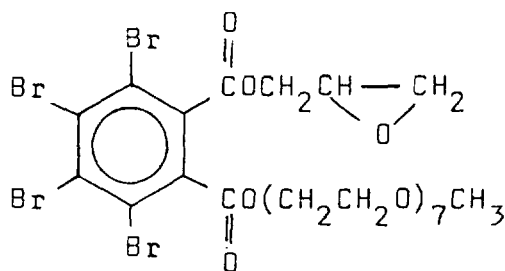
Este composto foi preparado pelo procedimento descrito no Exemplo 29 com a exceção de se ter usado 2,3-dibromo-propanol-1 em vez de metanol. O produto é um líquido viscoso. % calc. de Br 64,8. % obtida de Br 61,9. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 36

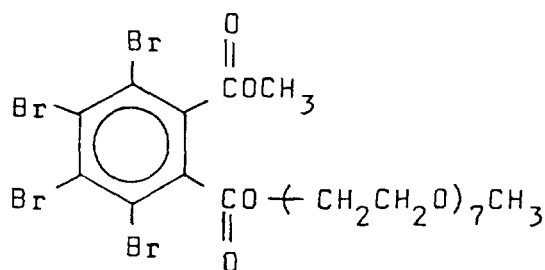
Este composto foi preparado pelo procedimento delineado no Exemplo 29 com a exceção de se ter usado epicloro-hidrina em vez de óxido de propileno. % calc. de Br 35,7. % obtida 35,4. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 37

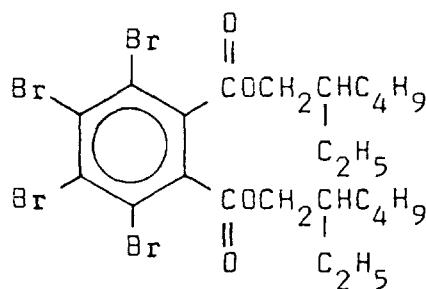
A uma solução de metoxycarbowax 350 (300,0 g, 0,89 mole) em tolueno seco (184 ml) juntou-se metóxido de sódio (48,0 g; 0,90 mole) em metanol. O metanol foi então eliminado, por destilação, para a atmosfera. Juntou-se depois anidrido tetrabromoftálico (442,2 g; 0,89 mole) simultaneamente com mais 50 ml de tolueno. Submeteu-se a refluxo a mistura reaccional, durante 2 horas e, após arrefecimento até à temperatura ambiente, juntou-se epicloro-hidrina (106,94 g; 1,16 mole). Submeteu-se a mistura a refluxo durante 20 horas. Após destilação do solvente e do excesso de epicloro-hidrina obteve-se um produto escuro, viscoso. % calc. de Br 37,2. % obtida de Br 40,4. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 38

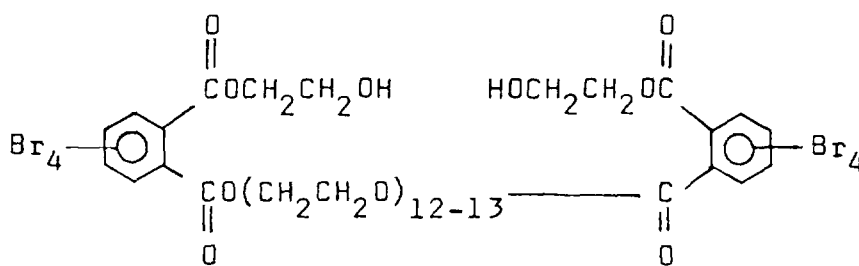
Submeteu-se a refluxo metoxycarbowax 350 e tolueno durante 1 hora a fim de destilar uma pequena quantidade de água. Junta-ram-se anidrido tetrabromoftálico (proporção molar 1:1 em relação ao metoxycarbowax 350) e acetato de sódio e submeteu-se a mistura a refluxo durante 17 horas. Depois de arrefecer até à temperatura ambiente, juntou-se um excesso de diazometano (preparado a partir da decomposição da N-metil-N-nitroso-p-toluenossulfonamida pelo hidróxido de sódio) em éter etílico e deixou-se a mistura repousar durante a noite. O excesso de diazometano foi decomposto pela adição de ácido acético e removeu-se o solvente por destilação. O produto é um líquido viscoso. % calc. de Br 39,2. % obtida de Br 37,4. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 39

Preparou-se tetrabromoftalato de di-(2-etil-hexilo) pelo processo descrito por Spatz et al. (I & EC Product Research and Development, Vol. 8, No. 4, 395 (1969)).

EXEMPLO 40

Num reactor de um galão (3,75 l), revestido a vidro, introduziram-se polietileno-glicol 600 (835,4 g; 1,40 mole), anidrido tetrabromoftálico (1298,4 g; 2,80 mole), acetato de potássio (1,35 g) e tolueno (1000 g) e aqueceu-se até 120°C. Após 4 horas a esta temperatura, bombou-se para o reactor, ao longo de 3/4 hora, óxido de etileno (246,68 g; 5,60 mole) enquanto se mantinha a temperatura a 120°C. Depois de mais de um hora de aquecimento, arrefeceu-se a mistura até à temperatura ambiente, o excesso de óxido de etileno foi eliminado e recolheu-se o produto. Depois de se retirar o tolueno, isolaram-se 2250 g do produto, com um rendimento de 99%, sob a forma de um líquido viscoso. % calc. de Br 39,2. % obtida de Br 38,8. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

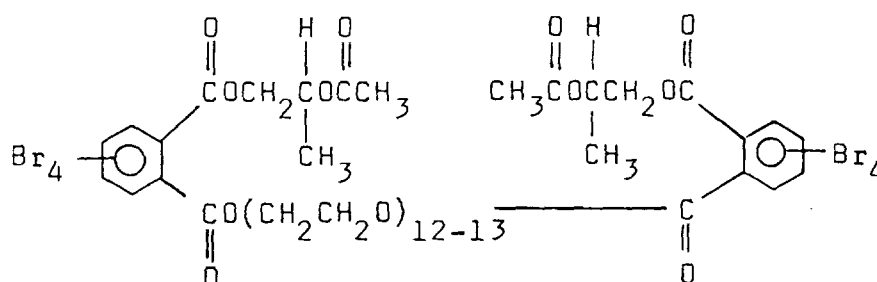
EXEMPLO 41

O produto do Exemplo 3, 453,8 g (0,27 mole), anidrido acético 83,4 g (0,82 mole), acetato de potássio 1,0 g e tolueno 400 ml, foram submetidos a refluxo durante 8 horas. Depois de arrefecer até à temperatura ambiente, a mistura reaccional foi transferida para um funil separador e foi extraída primeiro com 100 ml de uma solução a 16% de bicarbonato de potássio e depois com 100 ml de água. Depois de se eliminar o solvente por destilação, obtiveram-se 335,0 g (rendimento 64%) de produto sob a forma de

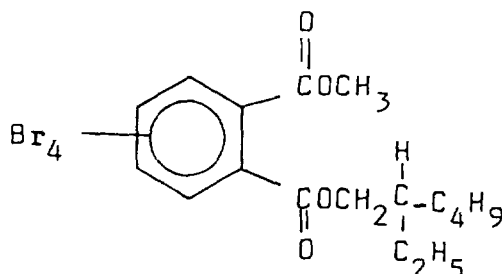


-39-

um líquido viscoso. % calc. de Br 36,8. % obtida de Br 32,9. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

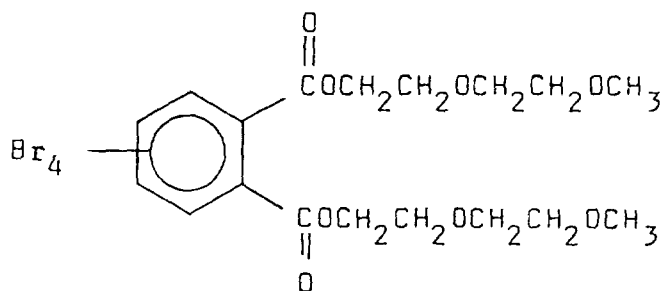
EXEMPLO 42

Aqueceram-se anidrido tetrabromoftálico (231,9 g; 0,50 mole), 2-etil-hexanol (130,2 g; 1,0 mole) e acetato de potássio (0,24 g) e manteve-se a mistura a 120°C durante 4 horas. Arrefeceu-se a mistura até 60°C e juntou-se carbonato de potássio (35,9 g; 0,26 mole). Reaqueceu-se a mistura a 80°C e manteve-se a esta temperatura durante 2 horas. Arrefeceu-se a mistura até 60°C e juntou-se trietilamina (14,2 g; 0,14 mole). Reaqueceu-se a mistura até 70°C e juntou-se iodeto de metilo (113,6 g; 0,8 mole) durante 20 minutos. Aqueceu-se a mistura a 70-75°C e manteve-se esta temperatura durante 2 1/2 horas. Arrefeceu-se a mistura até à temperatura ambiente e filtrou-se para remover o sub-produto iodeto de potássio. Destilou-se o filtrado para remover o tolueno, obtendo-se 290 g do produto em bruto sob a forma de líquido amarelo claro. Extraíu-se este produto com 3 x 100 ml de uma solução a 6,5% de carbonato de potássio, seguida de 2 x 100 ml de água e uma vez com solução a 30% de cloreto de sódio. Secou-se a fase orgânica sobre sulfato de magnésio anidro, durante a noite. Separou-se por filtração o sulfato de magnésio e, depois de se remover o solvente do filtrado, por destilação, obtiveram-se 204 g do produto (rendimento 67%) sob a forma de um líquido amarelo claro. % calc. de Br 52,6. % obtida de Br 52,2. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

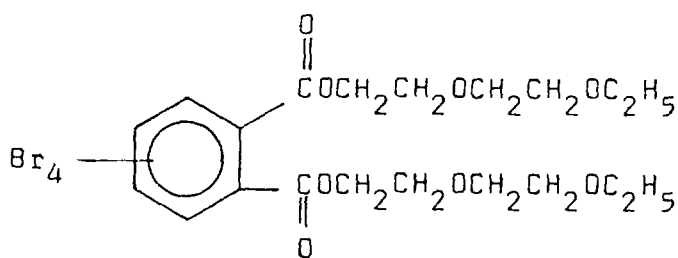


EXEMPLO 43

Submeteu-se a refluxo anidrido tetrabromoftálico (231,9 g; 0,5 mole), 2-[2-metoxietoxi]-etanol (360,5 g; 3,0 mole), oxalato estanoso (2,32 g) e xileno (200 ml), (temp. 160°C) durante 18 horas ao longo das quais se recolheu a água teórica. O xileno e o excesso de 2-[2-metoxietoxi]-etanol foram destilados sob pressão reduzida, obtendo-se 332 g de produto em bruto, sob forma de um sólido branco, húmido. Redissolveram-se 256 g deste produto em tolueno (1000 ml) e extraíu-se com 3 x 200 ml de uma solução a 7,5% de bicarbonato de potássio, seguindo-se uma extracção com 200 ml de água. Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro, durante a noite. Depois de se remover por filtração o sulfato de magnésio, removeu-se o tolueno por destilação, obtendo-se 45 g de um produto líquido amarelo. Rendimento total 17%. % Calc. de Br 46,6. % obtida de Br 45,7. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 44

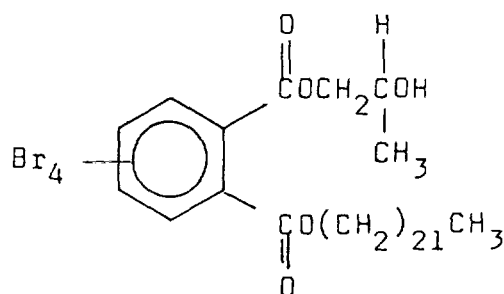
Este composto foi preparado pelo procedimento delineado no Exemplo 43, com a excepção de se ter usado 2-[2-etoxietoxi]-etanol:



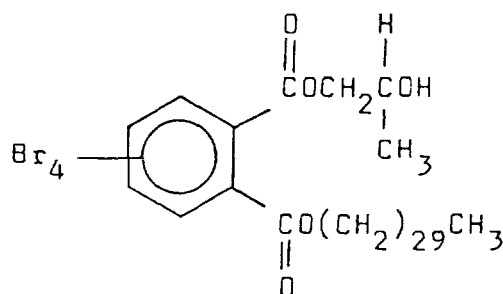
-41-

EXEMPLO 45

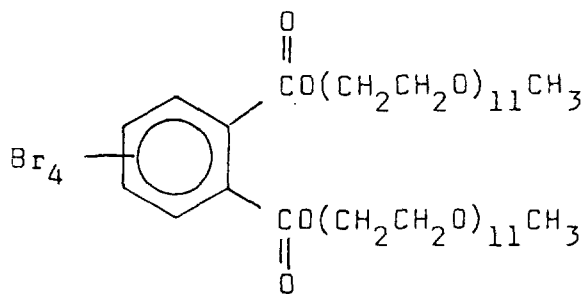
Este composto foi preparado pelo procedimento delineado no Exemplo 1, com a exceção de se ter usado álcool docosílico (álcool he-henílico) em vez de polietileno-glicol 600, e o óxido de propileno em vez do óxido de etileno. O produto é um líquido viscoso. % calc. de Br 37,7. % obtida de Br 36,5. Os resultados analíticos são consistentes com a estrutura atribuída:

EXEMPLO 46

Este composto foi preparado pelo procedimento delineado no Exemplo 1, com a exceção de se ter usado álcool tricontílico em vez de polietileno-glicol 600, e óxido de propileno em vez de óxido de etileno. O produto é um líquido viscoso.

EXEMPLO 47

Este composto foi preparado pelo procedimento delineado no Exemplo 4, com a exceção de se ter usado metoxycarbowax 550 em vez de 2-[2-metoxietoxi]-etanol



EXEMPLOS 48-58 --- Composições com Resinas ABS

Nos exemplos seguintes, o retardamento de chama dos compostos deste invento é demonstrado para as resinas ABS. As composições foram preparadas misturando em conjunto os retardadores de chama, óxido de antimônio, e ABS, num misturador de cilindros, até que os compostos estejam completamente misturados. Os compostos foram pelletizados a 230-245°C e depois moldados por injeção em amostras de ensaio, a 230°C. O ensaio de queima vertical UL-94 foi executado e comparado com um controle consistindo só em ABS.

ABS = Terpolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno

DTBPE = 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxi)etano (70% de bromo)

DOTBP = Tetrabromoftalato de dioctilo (45% de bromo)

AO = Óxido de antimônio

QUADRO I (A)

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>48^(b)</u>	<u>49^(c)</u>	<u>50</u>	<u>51</u>
ABS (a)	100	100	100	100
DTBPE	-	22	11	5,5
DOTBP	-	-	17	25,7
AO	-	4	4	4
UL-94 @ 0,125"	Falhou	V-0	V-0	V-0
@ 0,062"	Falhou	V-1	V-1	V-1

(a) Cynolac [®] T, um produto da Borg-Warner Co., USA

(b) controle (100% de ABS)

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

-43-

O Quadro anterior demonstra claramente o retardamento de chama das composições de ABS deste invento, em relação ao controlo. Estas composições têm no mínimo um retardamento de chama equivalente ao retardamento de chama convencional (DTBPE) usado na ABS.

EXEMPLO 52-55

A resistência ao impacto dos vários materiais foi determinada de acordo com ASTM D256.

QUADRO II (A)

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>52</u> ^(b)	<u>53</u> ^(c)	<u>54</u>	<u>55</u>
ABS (a)	100	100	100	100
DTBPE	-	22	11	5,5
DOTBP	-	-	17	25,7
AO	-	4	4	4
IMPACTO SOBRE SULCO IZOD				
(pé-libra/poleg. de sulco)	3,34	1,26	1,98	1,66

(a) Cycolac ^(R) T, um produto da Borg-Warner Co., U.S.A.

(b) controlo (100% de ABS)

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

Como se pode ver dos resultados anteriores, o retardador convencional de chama, DTBPE, reduz muito a resistência ao impacto das ABS, quando se compara com os exemplos em que uma porção do DTBPE é substituída pelas composições retardadoras de chama deste invento contendo ABS.

EXEMPLO 56-58

A temperatura de deflexão ao calor (HDT) dos vários materiais, foi determinada de acordo com ASTM D648



-44-

QUADRO III (A)

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>56</u> ^(b)	<u>57</u> ^(c)	<u>58</u>
ABS ^(a)	100	100	100
DTBPE	-	22	11
DOTBP	-	-	17
AO	-	4	4

TEMP. DE DEFLEXÃO AO CALOR (HDT)

⊗ 264 psi (9F) 182	167	166
--------------------	-----	-----

(a) Cycolac[®] T, um produto de Borg-Wagner Co., USA

(b) controlo (100% de ABS)

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

Os resultados anteriores mostram que há uma variação insignificante na HDT quando parte do retardador de chama convencional, DTBPE, é substituída pelos ésteres revelados por este invento.

EXEMPLO 59-64 --- Composições com Resinas de Poliestireno

Nos exemplos seguintes demonstra-se o retardamento de chama das composições deste invento. As composições foram preparadas misturando em conjunto os retardadores de chama, óxido de antimónio e poliestireno de alto impacto num misturador de cilindros até os compostos estarem completamente misturados. Os compostos foram pelletizados a 200-260°C e depois moldados por injeção em amostras de ensaio, a 230°C. Executou-se o ensaio de queima vertical UL-94 e comparou-se com um controlo consistindo só em poliestireno de alto impacto.

HIPS = Poliestireno de alto impacto

DBDPO = Óxido de decabromodifenilo (83% de bromo)

DOTBP = Tetrabromoftalato de dioctilo (45% de bromo)

AO = Óxido de antimónio

-45-

QUADRO I(B)

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>59(b)</u>	<u>60(c)</u>	<u>61</u>	<u>62</u>	<u>63</u>	<u>64</u>
HIPS(a)	100	84	81,5	73,9	83	80,8
DBDPO	-	12	9	-	9	-
DOTBP	-	-	5,5	22,1	4,3	16,4
AO	-	4	4	4	3,7	2,8
UL-94 @ 0,125" Falhou		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
@ 0,062 Falhou		V-2	V-0	V-0	V-0	V-2

(a) Polysar[®] 525, um produto de Polysar, Inc., USA

(b) controle (100% de poliestireno)

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

Os resultados anteriores demonstram claramente o superior retardamento de chama da composição retardadora de chama deste invento contendo estireno, em relação ao retardador convencional de chama (DBDPO) usado no poliestireno.

Os Exemplos 60 até 62 são todos executados com os mesmos níveis de bromo. Uma substituição parcial ou total do retardador de chama convencional (DBDPO) pelos ésteres revelados neste invento, melhora o retardamento de chama do poliestireno, como se pode ver pelos resultados de UL-94 para as amostras 0,062". Os Exemplos 63 e 64 demonstram claramente que os níveis totais de bromo podem ser reduzidos quando se usam as composições preparadas por este invento e produzem ainda um retardamento de chama idêntico ou melhor.

EXEMPLOS 65-70

As resistências ao impacto de vários materiais, foram determinadas de acordo com ASTM D2463.



-46-

QUADRO II(B)

Exemplo Nº.	65 ^(b)	66 ^(c)	67	68	69	70
HIPS ^(a)	100	84	81,5	76,4	73,9	80,8
DBDPO	-	12	9	3	-	-
DOTBP	-	-	5,5	16,6	22,1	16,4
AO	-	4	4	4	4	2,8
Impacto de Gardner						
poleg. -lb/mil	0,096	0,067	0,070	0,084	0,115	0,095
(1 mil = 1/100 poleg.)						

(a) Polysar[®] 525, da Polysar, Inc.

(b) controlo (100% de poliestireno)

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

Como se pode ver dos resultados anteriores, o retardador convencional de chama, DBDPO, reduz muito a resistência ao impacto do poliestireno (ver Exemplo 66). As composições contendo o material do invento melhoram nitidamente a resistência ao impacto a ponto de ficar melhor do que a do exemplo de comparação.

EXEMPLO 71-74

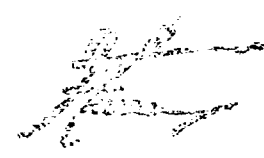
As velocidades de extrusão foram medidas durante a pelotização para determinar as características de processamento dos compostos.

QUADRO III(B)

Exemplo Nº.	71 ^(c)	72	73	74
HIPS ^(a)	84	81,5	79	76,4
DBDPO	12	9	6	3
DOTBP	-	5,5	11	16,6
AO	4	4	4	4
Caudal do Extrusor				
(libras/h)	3,4	3,7	4,2	7,9

(a) Polysar[®] 525, um produto da Polysar, Inc., USA

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)



Os resultados anteriores demonstram claramente o melhor processamento do retardador de chama deste invento contendo estireno.

EXEMPLOS 75-79 --- Composições com Resinas de Policarbonato

Nos exemplos seguintes, o retardamento de chama das composições deste invento é demonstrado para as resinas de policarbonato. As composições foram preparadas misturando em conjunto os retardadores de chama, óxido de antimônio e resina de policarbonato num misturador de cilindros até os compostos estarem completamente misturados. Os compostos foram pelotizados a 160-305°C e depois moldados por injeção em amostras de ensaio a 271°C. O ensaio de queima vertical UL-94 foi executado e comparado com um controle consistindo só em resina de policarbonato. Realizaram-se os seguintes ensaios sobre os vários materiais de acordo com o método ASTM adequado.

1. Índice de Oxigênio Limitado (LOI) - ASTM D-2863
2. Fluxo de Fusão - ASTM D-1238
3. Resistência à Tensão - ASTM D-638

PC = Polímero de policarbonato

BPC = Oligômero de policarbonato bromado (58% de Br)

DOTBP = Tetrabromoftalato de dioctilo (45% de Br)

-48-

QUADRO I (C)

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>75^(b)</u>	<u>76^(c)</u>	<u>77</u>	<u>78</u>	<u>79</u>
PC ^(a)	100,0	87,5	86,6	84,9	84,0
BPC	-	12,5	9,4	3,1	-
DOTBP	-	-	4,0	12,0	16,0
LOI	28	39	37	37	37
Fluxo de Fusão (g/10 min)	26,8	19,1	37,5	>100	>100
Resistência à Tensão no Limite (PSI) ^(d)	9210	10220	10010	10100	10300
% Alongamento no Limite	17,9	18,8	17,4	14,3	15,9

(a) "Lexan" 141, um produto da General Electric, USA

(b) controle (100% de policarbonato)

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

(d) PSI = libras por polegada quadrada. 1 PSI = 0,0145 g/cm³

O Quadro anterior demonstra claramente o melhoramento significativo no retardamento de chama das composições deste invento contendo as resinas de policarbonato, em relação aos controles. Estas composições contendo resina de policarbonato têm um retardamento de chama pelo menos comparável com o do retardador de chama convencional, BPC, usado nos policarbonatos.

Os exemplos 76-79 foram todos executados com iguais níveis de bromo. A substituição parcial ou total do retardador de chama convencional BPC, pelos ésteres divulgados neste invento resulta num grande melhoramento das características de fluxo, como se mostrou pelas melhores propriedades de fluxo de fusão, medidas de acordo com ASTM D-1238.

As composições deste invento contendo resina de policarbonato, mostram maior resistência à tensão, quando comparadas com o controle e é comparável à do retardador de chama convencional, o

BPC. Além disso, as composições deste invento contendo resina de polycarbonato mantêm a mesma percentagem de alongamento.

Os resultados anteriores demonstram nitidamente a maior facilidade de processamento das composições deste invento contendo resinas de polycarbonato.

EXEMPLOS 80-86 --- Composições com Resinas PBT

Nos exemplos seguintes demonstra-se o retardamento de chama dos compostos deste invento. As composições foram preparadas misturando em conjunto os retardadores de chama, óxido de antimônio e poli(tereftalato de butileno) (PBT) num misturador de cilindros até os compostos estarem completamente misturados. Os compostos foram pelotizados a 150-216°C e depois moldados por injeção em amostras de ensaio, a 235°C. O ensaio de queima vertical UL-94 foi executado e comparado com um controlo consistindo só em PBT. Os fluxos de fusão dos vários materiais foram determinados de acordo com ASTM D-1238.

PBT = Poli(tereftalato de butileno)

BPC = Oligómero de polycarbonato bromado
(58% de bromo)

DOTBP = Tetrabromonaftalato de dioctilo (45% de bromo)

AO = Óxido de Antimônio

-50-

QUADRO I (D)

<u>Exemplo No.</u>	<u>80</u> ^(b)	<u>81</u> ^(c)	<u>82</u>	<u>83</u>
PBT ^(a)	100,0	85,0	82,8	80,7
BPC	-	15,0	7,5	-
DOTBP	-	-	9,7	19,3
Óxido de Antimônio	-	5,0	5,0	5,0
Taxa da UL-94				
0 0,125"	V-2	V-0	V-0	V-0
0 0,063"	V-2	V-0	V-0	V-0
Fluxo de Fusão (g/10 min)	27,6	36,2	55,1	72,6

(a) "Celanex 2000", um produto da Hoechst-Celanese Corp., USA

(b) controle (100% de poli(tereftalato de butileno))

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

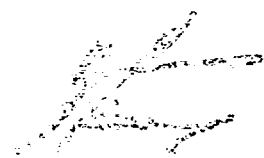
O Quadro anterior demonstra claramente o retardamento de chama das composições deste invento, em relação ao controle. Estas composições têm pelo menos o retardamento de chama equivalente ao do retardador de chama convencional, o BPC usado nos PBT (Exemplo 81).

Os Exemplos 81-83 foram todos executados a iguais níveis de bromo. A substituição parcial ou total do retardador de chama convencional (BPC) pelas composições deste invento resulta em melhores características de fluxo como se mostrou pelas propriedades de fluxo medidas de acordo com ASTM D-1238.

EXEMPLOS 84-86

Os ensaios seguintes foram executados em vários materiais de acordo com o método ASTM adequado.

1. Resistência ao impacto - ASTM D-256
2. Resistência à tensão - ASTM D-638
3. Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT) - ASTM D-648
4. Fluxo de fusão - ASTM D-1238



-51-

QUADRO II (D)

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>84</u> ^(b)	<u>85</u> ^(c)	<u>86</u>
PBT ^(a)	100	85,0	83,8
BPC	-	15,0	11,3
DOTBP	-	-	4,9
Óxido de Antimônio	-	5,0	5,0
LOI	25	32	32
Taxa da UL-94			
@ 0,125	V-2	V-0	V-0
@ 0,063	V-2	V-0	V-0
Sulco Izod	0,45	0,33	0,60
(libras/polegadas)			
Resistência à tensão	7320	8040	7750
(PSI) ^(d)			
% Alongamento	10,9	10,3	11,8
HDT (°F)/(°C)	127/53	149/65	135/57
Fluxo de Fusão	27,6	36,2	61,9
(g/10 min)			

(a) "Celanex" 2000, um produto da Hoechst-Celanese Corp., USA

(b) controlo (100% de poli(tereftalato de butileno))

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

(d) PSI = libras por polegada quadrada. 1 PSI = 0,145 g/cm²

Como se pode ver pelo Quadro anterior, as composições de resinas de poli(tereftalato de butileno), contendo os retardadores de chama deste invento, apresentam muito maior resistência ao impacto, em relação aos controlos (Exemplo 84) e ao retardador de chama convencional, o BPC (Exemplo 85), usado no PBT, ainda que mantendo as propriedades tanto de resistência à tensão como da percentagem de alongamento.

Além disso, os retardadores de chama deste invento melho-

-52-

ram significativamente a temperatura de distorção pelo calor (HDT) e propriedades de fluxo, em relação aos controlos.

Os resultados anteriores, demonstram claramente a melhor processabilidade das composições de acordo com este invento, contendo poli(tereftalato de butileno).

EXEMPLOS 87-91 --- Composições com resinas SMA

Nos exemplos seguintes, demonstra-se o retardamento de chama dos compostos deste invento. As composições foram preparadas misturando em conjunto os retardadores de chama, óxido de antimónio e SMA, num misturador de cilindros até os compostos estarem completamente misturados. Os compostos foram pelletizados a 95-245°C e depois moldados por injeção em amostras de ensaio, a 190-204°C. O ensaio de queima vertical UL-94 foi executado e comparado com um controlo consistindo só em SMA. O fluxo de fusão dos vários materiais foram determinados de acordo com ASTM D-1238.

SMA = Polímero de estireno-anidrido maleico

DBDPO = Óxido de decabromodifenilo (83% de bromo)

DOTBP = Tetrabromoftalato de dioctilo (45% de bromo)

AO = Óxido de antimónio

-53-

QUADRO I (E)

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>87^(b)</u>	<u>88^(c)</u>	<u>89</u>	<u>90</u>	<u>91</u>
SMA (a)	100,0	82,7	81,5	80,4	76,8
DBDPO	-	13,8	12,4	11,0	6,9
DOTBP	-	-	2,6	5,1	12,8
Óxido de antimônio	-	3,5	3,5	3,5	3,5
Taxa da UL-94					
@ 0,125"	Falhou	V-0	V-0	V-0	V-0
@ 0,063"	Falhou	V-0	V-0	V-0	V-0
Fluxo de Fusão (g/10 min)	1,16	1,84	2,08	3,32	6,76

(a) "Dylark" 250, um produto da Arco Chemicals, USA

(b) controlo (100% de copolímero estireno-anidrido maleico)

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

O Quadro anterior demonstra claramente o retardamento de chama das composições deste invento, em relação aos controlos. Estas composições têm um retardamento de chama pelo menos igual ao do retardador de chama convencional, o DBDPO comercial, usado em SMA (Exemplo 87).

Os Exemplos 88-91 são todos executados a níveis iguais de bromo. A substituição parcial do retardador de chama convencional (DBDPO) pelas composições deste invento, resulta em melhores características de fluxo como se mostrou pelas propriedades de fluxo de fusão medidas de acordo com ASTM D-1238.

EXEMPLOS 92-95

Realizaram-se os seguintes ensaios nos vários materiais, de acordo com o método ASTM adequado.

1. Resistência ao Impacto - ASTM D-256
2. Resistência à Tensão - ASTM D-638
3. Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT) - ASTM D-648
4. Fluxo de fusão - ASTM D-1238.

-54-

QUADRO II (E)

<u>Exemplo No.</u>	<u>92</u> ^(b)	<u>93</u> ^(c)	<u>94</u>	<u>95</u>
SMA ^(a)	100,0	82,7	81,5	80,4
DBDPO	-	13,8	12,4	11,0
DOTBP	-	-	2,6	5,1
Óxido de Antimônio	-	3,5	3,5	3,5
LOI	18,7	27,6	28,6	23,1
Taxa da UL-94				
Ø 0,0125"	Falhou	V-0	V-0	V-0
Ø 0,063"	Falhou	V-0	V-0	V-0
Sulco Izod	2,34	1,02	1,56	1,96
(libras/polegadas)				
Resistência à Tensão (Limite)	3950	3880	3830	3700
(PSI) ^(d)				
% Alongamento	8,7	7,4	7,7	8,1
HDT (9F)	197	197	191	192
Fluxo de Fusão	1,16	1,84	2,08	3,32
(g/10 min)				

(a) "Dylark" 250, um produto da Arco Chemicals, USA

(b) controle (100% de copolímero de estireno-anidrido maleico)

(c) comparação (sem éster tetra-haloftalato)

(d) PSI = libras por polegada quadrada, 1 PSI = 0,0145 g/cm²

Como se pode ver pelos resultados anteriores, as composições de resina SMA contendo os retardadores de chama deste invento, melhoram muito a resistência ao impacto, em relação ao controle (Exemplo 92) e ao retardador de chama, o DBDPO comercial, com PBT (Exemplo 93), mantendo ainda as propriedades tanto de resistência à tensão como de percentagem de alongamento.

Além disso, as temperaturas de distorção pelo calor (HDT) das composições deste invento, são comparáveis tanto às dos con-

68 408

IR 3017I (08MAG48)

-55-

trolos como às do DBDPO.

Os resultados anteriores demonstram claramente a melhor processabilidade das composições deste invento contendo as resinas de copolímero de estireno-anidrido maleico.

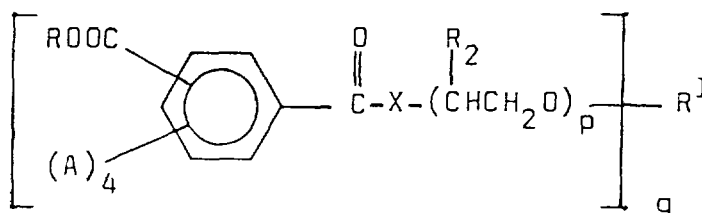
REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de fabrico de uma resina retardadora de chama com características de escoamento aperfeiçoadas compreendendo a mistura (I) de uma resina que é seleccionada de entre:

- (A) resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno;
- (B) resina de poliestireno;
- (C) resina de policarbonato;
- (D) resina de poli(tereftalato de butileno);
- (E) resina de copolímero estireno-anidrido maleico;

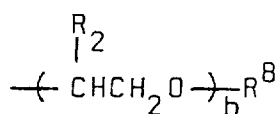
e (II) uma quantidade efectiva retardadora de chama de, pelo menos um adjuvante de retardamento da chama, éster tetra-haloftalato.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o dito éster tetra-haloftalato ter a fórmula:



na qual:

- a) o anel pode ter todos os arranjos isoméricos possíveis;
- b) R é seleccionado do grupo que consiste de hidrogénio, um alquilo ou um alquilo substituído com 1 a 30 átomos de carbono, hidroxialquilo com 2 a 20 átomos de carbono, poli-hidroxialquilo com 3 a 10 átomos de carbono e

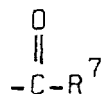


na qual R^b é um alquilo ou alquilo substituído com 1 a 18 átomos de carbono e b é 1 a 50;

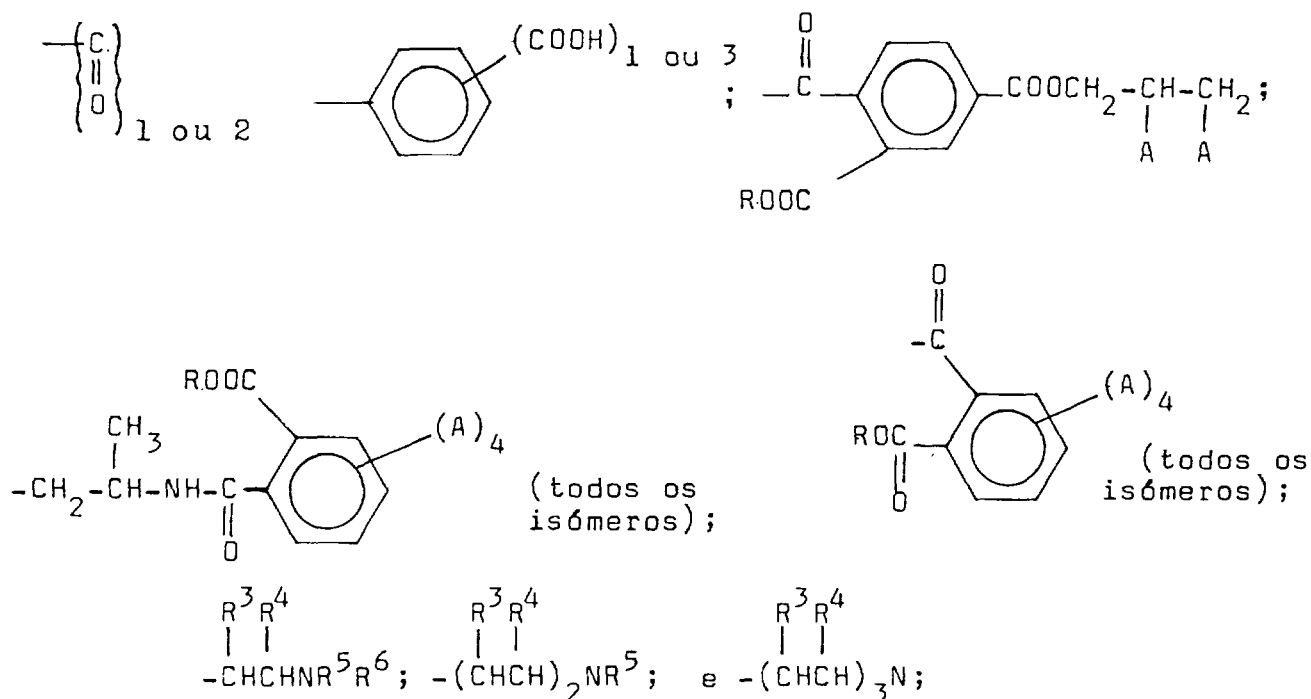
- c) R^1 é seleccionado do grupo que consiste de hidrogénio, um alquilo ou alquilo substituído com 1 a 30 átomos de

-57-

carbono, alcenilo ou alcenilo substituído, com 2 a 22 átomos de carbono,



na qual R^7 é um alquilo com 1 a 18 átomos de carbono;
um poli-hidroalquilo com 3 a 12 átomos de carbono;



com a condição da valência de R^1 ser igual a q;

- d) R^2 é independentemente seleccionado da classe que consiste em H e CH_3 -;
- e) R^3 , R^4 , R^5 e R^6 são independentemente seleccionados da classe que consiste em H e um alquilo com 1 a 18 átomos de carbono;
- f) p é um número inteiro de 0 a 50;
- g) q é um número inteiro de 1 a 6;
- h) X é seleccionado de entre O ou NH; e
- i) A é seleccionado de entre Cl ou Br.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por p ser zero, q ser um e X ser oxigénio.

-58-

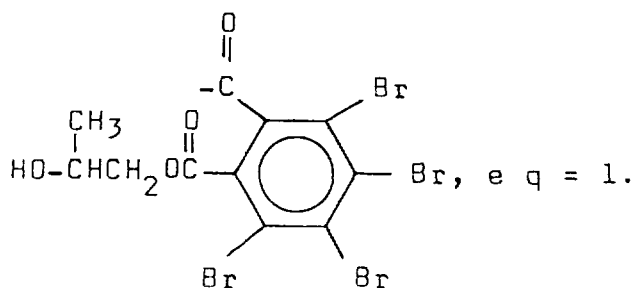
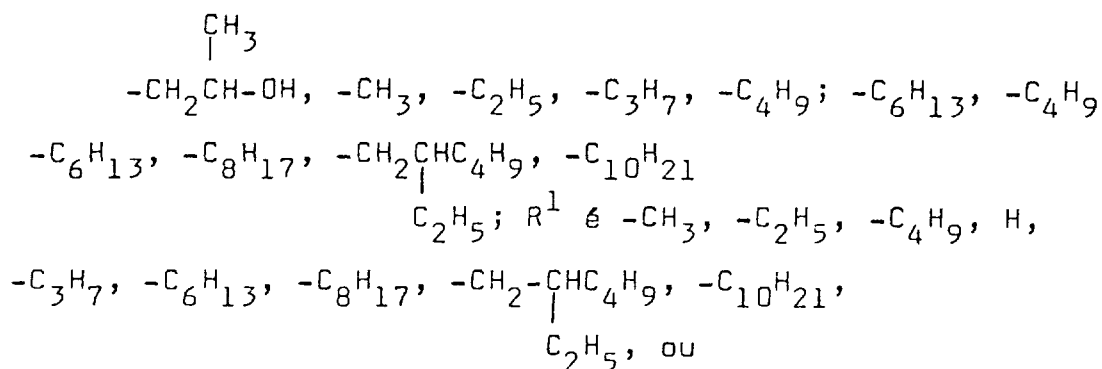
4 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por R e R¹ serem grupos alquilo e A ser Br.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o éster ser o tetrabromoftalato de di-2-etil-hexilo.

6 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado por a proporção em peso entre (I) e (II) se encontrar entre 100:1 e 2:1.

7 - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por R ser um alquilo ou alquilo substituído com 1 a 10 átomos de carbono, A ser Br, X ser oxigênio, p ser de 0 a 20 e q ser de 1 a 6.

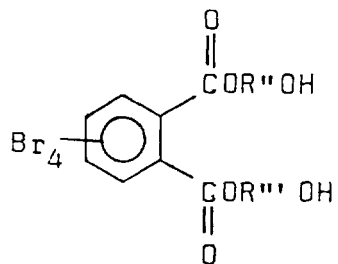
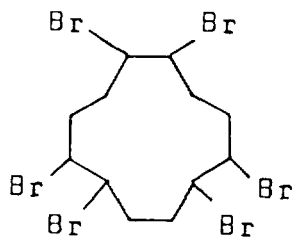
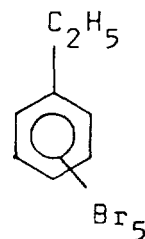
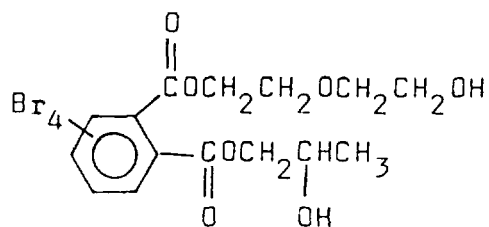
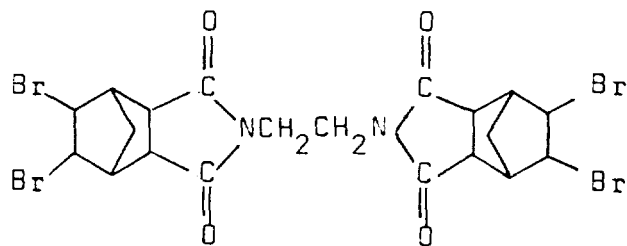
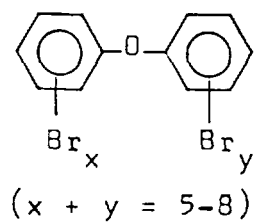
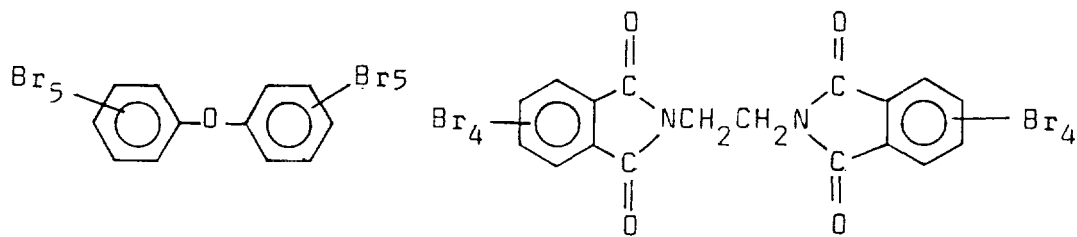
8 - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por R ser escolhido entre



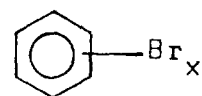
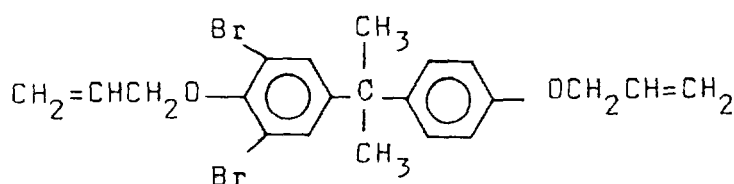
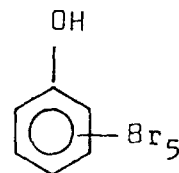
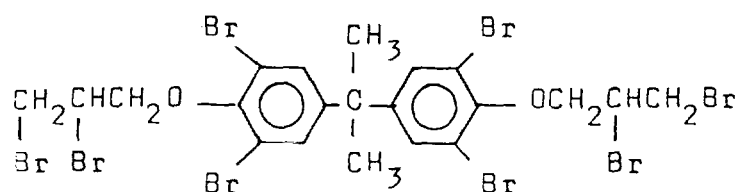
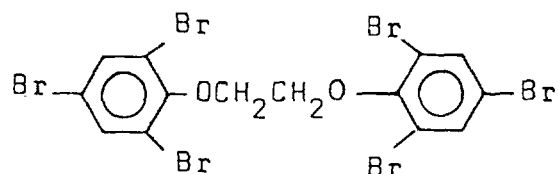
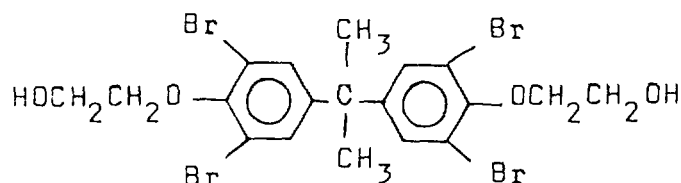
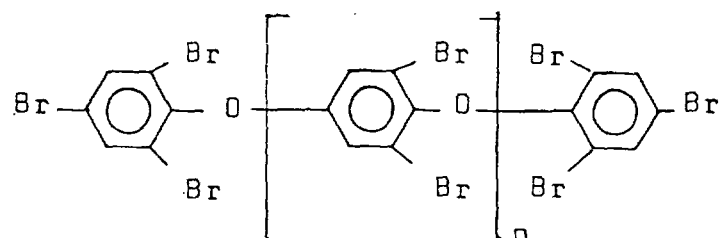
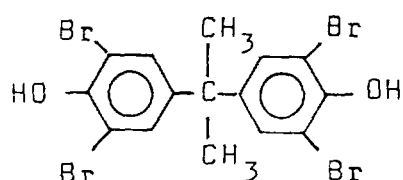
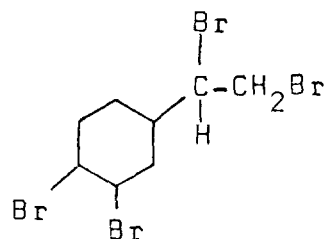
9 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por (II) incluir adicionalmente retardadores de chama, clorados ou bromados, ou suas misturas, diferentes do referido éster.

10 - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por os referidos retardadores de chama adicionais serem esco-

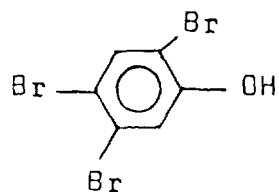
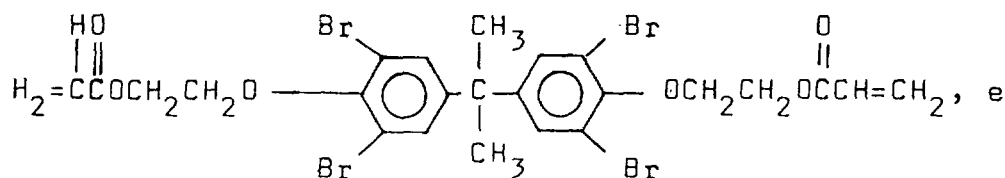
lhidos entre os do grupo essencialmente constituído por



onde R'' e R''' são alquileno ou alquileno substituído

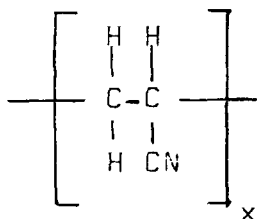


(x = 4 a 6)

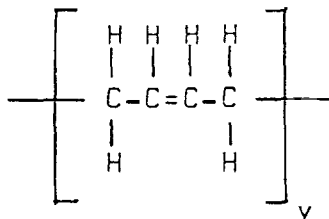


11 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado por a resina ser (A) de acrilonitrilo-butadieno-estireno de fórmulas

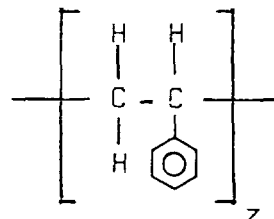
-61-



acrilonitrilo



butadieno



estireno

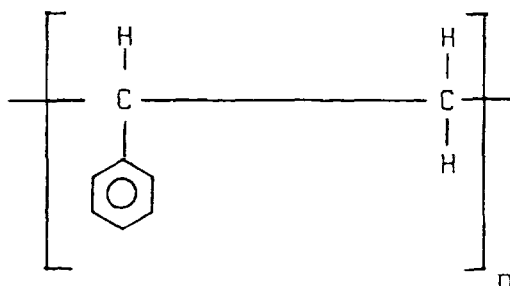
onde x, y e z podem, independentemente uns dos outros, variar entre 10 e 1500.

12 - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por parte ou todos os monômeros acrílicos e estirénicos compreendidos na resina incluírem metacrilonitrilo ou α -metilestireno, ou metacrilonitrilo e α -metilestireno.

13 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a resina compreender unidades monoméricas de um monômero vinilaromático, de um monômero vinil-nitrilo e de um monômero de butadieno.

14 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado por a resina ser (8) poliestireno e um de

(a) um homopolímero de estireno tendo a seguinte unidade de repetição:



onde n é maior do que 1 e pode ir até cerca de 3000;

(b) um homopolímero de estireno como em (a) modificado com borracha, em que a borracha está dispersa sob a forma de partículas discretas numa matriz do referido homopolímero, estando a proporção em peso borracha : homopolímero na gama de cerca de 2:98 e cerca de 25:75; ou

(c) um copolímero de butadieno e estireno, estando a pro-

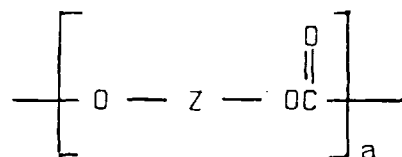
-62-

porção em peso butadieno : estireno na gama de cerca de 2:98 a cerca de 25:75; ou

(d) misturas de (a) e (b); sendo preferidas as de polibutadieno e/ou copolímero estireno-butadieno.

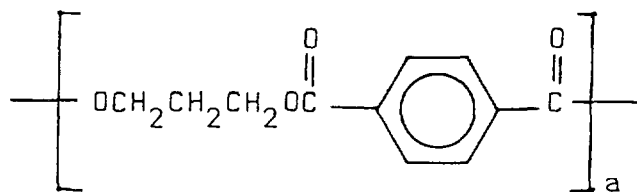
15 - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por a resina de poliestireno ser (B)(a) e se encontrar sob a forma de uma espuma.

16 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado por a resina ser (c) policarbonato que tem unidades estruturais de repetição de fórmula:



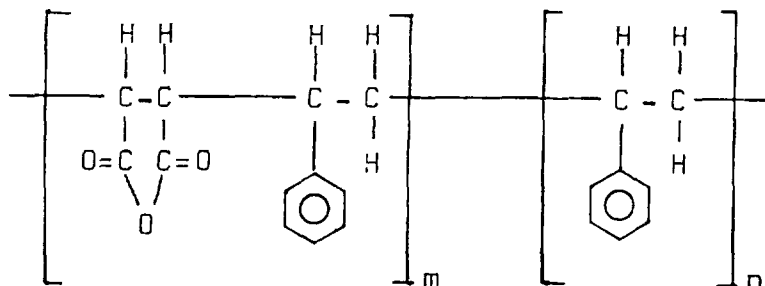
onde a é maior do que 1 e Z é um radical aromático divalente de um fenol di-hídrico.

17 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado por a resina ser (D) poli(tereftalato de butileno) que tem unidades estruturais de repetição de fórmula



onde a > 1.

18 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado por a resina ser (E) um copolímero de estireno-anidrido maleico que tem a fórmula



68 408

IR 3017I (08MAG48)

-63-

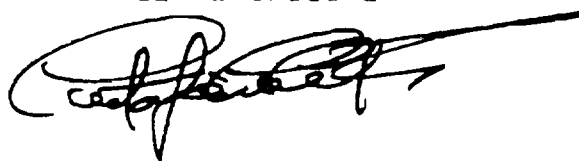
onde m é um número de 1 a cerca de 100 e n é um número de zero a cerca de 100.

19 - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por a proporção em peso (estireno) : (anidrido maleico) ser 1-19:1.

Lisboa, 31. OUT. 1963

Por PENNWALT CORPORATION

- O AGENTE OFICIAL -

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'C. J. Penwalt', written over a horizontal line.