

MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 93.266

NOME: FERRO CORPORATION, norte-americana, com sede em 1000 Lakeside Avenue, Cleveland, Ohio 44114, Estados Unidos da América,

EPIGRAFE: "Processo para a preparação de composições poliméricas compatibilizadas com copolímeros de estireno em bloco e artigos produzidos a partir delas"

INVENTORES: Deenadayalu Chundury,  
Anthony S. Scheibelhoffer,  
James C. Vaughn,

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

03.11.89, sob o Nº PCT/US89/04815,

FERRO CORPORATION

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMEROS DE ESTIRENO EM BLOCO E ARTIGOS PRODUZIDOS A PARTIR DELAS"

Referência Cruzada a um Pedido de Invenção Relacionado

O presente pedido de patente é um pedido de patente de continuação parcial do pedido de patente de invenção norte-americana co-pendente com o número de série 07/271 978, depositado em 15 de Novembro de 1988, e cuja memória descritiva e reivindicações são incorporadas no presente pedido de patente, na sua globalidade, a título de referência.

ENQUADRAMENTO GERAL DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se geralmente à compatibilização de dois ou mais sistemas poliméricos incompatíveis. A invenção refere-se também a composições de misturas poliméricas ou copoliméricas formuladas de poliolefina-estirene compatibilizadas e aos artigos fabricados a partir delas.

## Estado Actual da Técnica

As misturas de polímeros são conhecidas desde há muitos anos. Tipicamente as misturas de polímeros têm como resultado a obtenção de um material que combina as propriedades mais fracas dos constituintes. Isso é um resultado da incompatibilidade dos polímeros constituintes, o que tem como resultado uma pequena, se não nula, adesão na interface entre os diferentes polímeros constituintes. Além disso, esta incompatibilidade deriva, em parte, da estrutura dos polímeros individuais. Termodinamicamente, uma fase polimérica tem mais afinidade por si própria do que por outra fase polimérica, de modo que as forças intermoleculares entre os dois polímeros são fracas. Por exemplo, uma mistura de um polímero polar e de um polímero não polar teria como resultado um sistema incompatível que apresenta fracas propriedades físicas por falta de molhagem e de adesão na interface. Mesmo nos casos em que a polaridade dos polímeros de uma mistura é semelhante, a compatibilidade não se consegue geralmente porque a variação de entropia após a mistura de polímeros de elevado peso molecular não é favorável.

Esses problemas de incompatibilidade podem ser resolvidos por meio do uso de um agente de compatibilização. Um agente de compatibilização é um material que, à escala molecular, tem regiões particulares que são compatíveis com cada um dos polímeros constituintes incompatíveis.

Tipicamente, esses agentes compatibilizantes rodeiam uma fase polimérica, proporcionando uma ponte química e/ou física com a outra fase polimérica. Como certas partes do agente compatibilizante são compatíveis com cada um dos polímeros constituintes, a ligação entre as duas fases poliméricas incompatíveis é efectivamente melhorada através desta fase intermédia compatibilizante. Esse sistema de polímeros incompatíveis acoplados por meio de um agente compatibilizante tem como resultado a obtenção de um material que combina vantajosamente as propriedades mais desejáveis dos polímeros constituintes.

Lindsey e col., "J. Appl. Polymer Sci.", Vol. 26, páginas 1 - 8 (1981) descrevem um método para a obtenção de polímeros imiscíveis misturados empregando um agente de compatibilização. O sistema estudado era formado por polietileno de alta densidade (HDPE) e polietireno (PS) e por copolímero de estireno/etileno/buteno-1/estireno (SEBS) copolimérico (um copolímero linear de tribloco) como agente compatibilizante. Estas misturas ternárias constituem um aperfeiçoamento considerável pelo que diz respeito ao equilíbrio de propriedades mecânicas em relação a uma mistura binária de polietileno de alta densidade e de poliestireno.

Bartlett e col., "Modern plastics", Dezembro de 1981, páginas 60-62, descrevem um sistema compreendendo polipropileno, poliestireno e estireno/etileno/buteno-1/estireno, como agente de compatibilização. Este trabalho focava a atenção para os pa-

rômetros que afectam a extensão da cristalinidade do polipropileno.

Homopolímeros de poliestireno e copolímeros compatibilizados com poliolefinas estão disponíveis desde há vários anos. Além disso, fabricaram-se artigos moldados a partir dessas composições poliméricas compatibilizadas. Por exemplo, as patentes de invenção norte-americanas números 4 386 187 e 4 386 188 referem uma mistura de polímeros termodeformável constituída por uma poliolefina, um polímero de estireno e borrachas copoliméricas de diblocos e de triblocos estirênicas. Embora se refira um certo número de polímeros e de copolímeros de estireno, não se indica nenhum copolímero de estireno e de anidrido maleico.

A patente de invenção norte-americana número 4 647 509 refere-se a um material de embalagem termodeformável de camadas múltiplas, que compreende uma primeira camada de a) um polímero de cloreto de vinilideno, b) um polímero incompatível, por exemplo, poliésteres e nylons e c) um agente de compatibilização; e uma segunda camada de a) uma mistura de um polímero de uma olefina, um polímero de estireno e um polímero de compatibilização, e b) material de sucata, produzido a partir da primeira e da segunda camadas. Os polímeros de compatibilização para a segunda camada são, preferivelmente, copolímeros em bloco de olefinas e estireno, tais como copolímeros de estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno, etc.

A patente de invenção norte-americana número 4 107 130 refere uma mistura de polímeros de componentes múltiplos, constituída por uma poliolefina, um copolímero em bloco de mono-alcenilareno/dieno hidrogenado selectivamente e, pelo menos, uma resina termoplástica de concepção diferente.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a composições poliméricas misturadas que compreendem:

- A) um polímero de olefina;
- B) pelo menos um segundo polímero com uma temperatura de transição vítrea mais elevada do que a temperatura de transição vítrea do polímero de olefina A) como, por exemplo, copolímeros e terpolímeros de estireno e de anidrido maleico ou uma maleimida; poliestireno misturado com éterpoli-arilénico e, opcionalmente, um elastómero; misturas dos produtos da reacção de estireno/anidrido maleico ou copolímeros de maleimida ou terpolímeros com elastómeros; policarbonatos, etc; e
- C) pelo menos um agente de compatibilização, escolhido do grupo que consiste em vários copolímeros em bloco de compostos vinílicos aromáticos e dienos conjugados e/ou os seus deri-

vados parcialmente hidrogenados.

As composições de polímeros misturados de acordo com a presente invenção podem ser submetidas a extrusão, co-extrusão, termodeformação, moldação por compressão, moldação com sopragem, moldação por injeção, calandragem, laminagem, estampagem, pultrusão, espumificação ou extrusão em cunho, revestidas sobre fibras contínuas, para formar artigos moldados úteis em uma grande variedade de aplicações.

As composições poliméricas compatibilizadas e misturadas de acordo com a presente invenção possuem excelentes propriedades de resistência à distorção pelo calor, assim como de excelente resistência mecânica, rigidez, dureza, brilho, facilidade de processamento, interação melhorada com as cargas, dureza, aderência e características de encolhimento, e são tratáveis em retorta e em fornos de micro-ondas.

#### DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

As novas composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção compreendem uma mistura de dois ou mais polímeros e um agente de compatibilização, como se descreve mais pormenorizadamente na presente memória descritiva. Um componente essencial das composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção é pelo menos um polímero olefínico.

A) Polímeros Olefínicos

Os polímeros olefínicos empregados nas misturas de acordo com a presente invenção são, geralmente, polímeros de olefinas semi-cristalinos ou cristalizáveis, incluindo homopolímeros, copolímeros, terpolímeros ou as suas misturas, etc., contendo uma ou mais unidades monoméricas.

Na presente invenção, preferem-se polímeros de alfa-olefinas ou 1-olefinas e estas alfa-olefinas podem conter entre dois e cerca de vinte átomos de carbono. Preferem-se alfa-olefinas que contêm dois a cerca de seis átomos de carbono.

Assim, os polímeros de olefinas podem derivar de olefinas tais como etileno, propileno, 1-butenos, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 4-etil-1-hexeno, etc.

Exemplos de polímeros de olefinas particularmente úteis incluem polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade linear, polietileno de densidade ultra-pequena, polipropileno, poli-(1-butenos) (de alta e de pequena densidade), polietileno de peso molecular ultra-pequeno, ionômeros baseados em etileno, poli-(4-metil-1-penteno), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímeros de etileno e/ou de propileno ou outros monômeros copolimerizáveis, tais como copolímeros de eti-



leno/1-butileno, copolímeros de etileno/acrilato de vinilo, copolímeros de etileno/acetato de etilo, copolímeros de propileno/4-metil-1-penteno, etileno/acetato de vinilo, etileno/álcool vinílico, terpolímeros etileno/acrilato de metilo/ácido acrílico, etc. Na presente invenção, podem usar-se também olefinas halogenadas, polímeros e copolímeros.

Os polímeros de olefinas que têm uma estrutura semi-cristalina ou cristalizável são particularmente úteis na presente invenção, visto que esses polímeros são capazes de formar uma estrutura contínua com os outros polímeros na mistura de polímeros de acordo com a presente invenção.

O peso molecular médio em número das poliolefinas é preferivelmente maior do que cerca de 10 000 e, mais preferivelmente, maior do que cerca de 50 000. Além disso, de acordo com uma forma de realização, prefere-se que o ponto de fusão cristalino aparente seja maior do que cerca de 75°C e, preferivelmente, compreendido entre cerca de 75°C e cerca de 250°C. A maior parte dos polietilenos comerciais têm um peso molecular médio em número compreendido entre cerca de 50 000 e cerca de 500 000.

Os polímeros de olefinas úteis para a preparação das misturas de polímeros de acordo com a presente invenção são bem conhecidos dos entendidos na matéria e muitos são comercialmente disponíveis. Os polímeros de olefinas podem ser homopolímeros,

copolímeros resistentes ao impacto, copolímeros em bloco, copolímeros aleatórios, elastômeros olefínicos termoplásticos (TPO), etc, ou as suas misturas. O polietileno e o polipropileno são os polímeros olefínicos preferidos e são particularmente preferidos os polipropilenos tais como profax 6523 (homopolímero da Himont) e os polímeros 7C06 da Shell ou PD7132 da Exxon ou 4040F da Aristich (copolímeros de polipropileno/etileno).

B) Segundo polímero de temperatura de transição vítrea mais elevada.

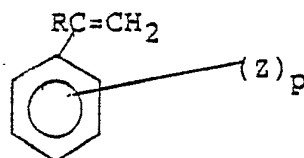
O segundo polímero das composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção é pelo menos um polímero que tem uma temperatura de transição vítrea que é mais elevada do que a temperatura de transição vítrea do polímero de olefina A). Geralmente, a temperatura de transição vítrea do segundo polímero é maior do que cerca de 75°C.

B-1) Copolímeros de compostos de vinilo aromáticos e de anidridos, imidas, sais metálicos de ácidos dicarboxílicos não saturados ou ésteres parciais de Ácidos Dicarboxílicos.

Um segundo polímero particularmente preferido das composições de polímeros misturados de acordo com a presente invenção é pelo menos um copolímero de um composto aromático de vinilo e

anidridos de ácidos dicarboxílicos não saturados, imidas, sais metálicos e ésteres parciais. São exemplos com um interesse particular os copolímeros de um composto aromático de vinilo e anidrido maleico, maleimidas N-substituídas, sais metálicos ou ésteres parciais de derivados de ácido maleico.

Os compostos aromáticos de vinilo incluem estireno e os vários estirenos substituídos que são representados pela fórmula geral



na qual

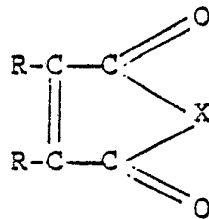
o símbolo R representa um átomo de hidrogênio ou de halogênio ou um grupo alquilo com um até cerca de seis átomos de carbono;

o símbolo Z representa um substituinte escolhido no grupo que consiste em átomos de halogênio ou grupos vinilo e alquilo com um até cerca de seis átomos de carbono; e

o símbolo P representa um número inteiro desde 0 até ao número de átomos de hidrogênio do núcleo de fenilo substituíveis.

Os exemplos específicos de compostos aromáticos de vinilo tais como representados pela fórmula referida antes incluem, por exemplo, além do estireno, alfa-metil-estireno, beta-metil-estireno, vinil-tolueno, 3-metil-estireno, 4-metil-estireno, 4-isopropil-estireno, 2,4-dimetil-estireno, o-cloro-estireno, p-cloro-estireno, o-bromo-estireno, 2-cloro-4-metil-estireno, etc. O estireno é o composto de vinilo aromático preferido.

O anidrido maleico e os derivados de maleimida utilizados na formação dos copolímeros com compostos de vinilo aromáticos podem ser representados geralmente pela fórmula geral



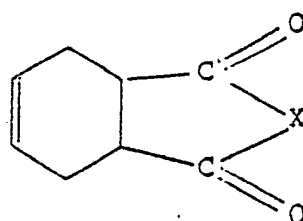
na qual

cada um dos símbolos R representa um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarbilo alifático ou aromático ou os dois substituintes representados pelos símbolos R estão ligados um ao outro para formarem um derivado de anel fundido;

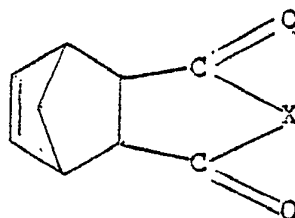
o símbolo X representa um átomo de oxigênio ou um grupo de fórmula geral  $\text{NR}_2$ , na qual o símbolo  $\text{R}_2$  representa um

grupo hidrocarbilo que pode ser um grupo hidrocarbilo alifático ou aromático, tal como fenilo, metilo, etilo, propilo, butilo, etc. Preferivelmente, ambos os símbolos R representam átomos de hidrogênio.

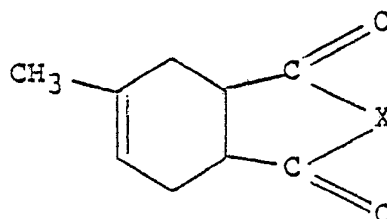
Os exemplos de derivados de ácido maleico que são compostos cíclicos ou bicíclicos incluem compostos de fórmula geral



obtidos por uma reacção de Diels-Alder entre butadieno e anidrido maleico ou uma maleimida de fórmula geral



obtidos por uma reacção de Diels-Alder entre ciclopentadieno e anidrido maleico ou maleimida e



obtidos por uma reacção de Diels-Alder entre isopreno e anidrido maleico ou uma maleimida N-substituída. Estes derivados cíclicos ou bicíclico têm temperaturas de transição vítrea elevadas.

Os copolímeros que compreendem um composto aromático de vinilo e sais metálicos de ácido maleico são também úteis como segundo polímero das composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção. Os metais presentes no sal metálico do ácido maleico podem ser metais do Grupo I, metais do Grupo II ou metais de transição. Preferem-se os metais alcalinos e os metais de transição. Podem também usar-se ésteres parciais dos anidridos não saturados. Estes podem ser obtidos, por exemplo, fazendo reagir ou esterificando, ácido maleico ou anidrido maleico com menos do que um equivalente de um álcool, tal como etanol, metanol, propanol, etc.

Os copolímeros dos compostos vinílicos aromáticos com anidrido maleico, maleimidas N-substituídas ou sais metálicos de ácido maleico obtêm-se, de acordo com uma forma de realização, polimerizando quantidades equimolares de estireno e de co-reagente, com ou sem um ou mais comonômeros interpolimerizáveis.

Em uma outra forma de realização, podem obter-se copolímeros substancialmente homogêneos de estireno com anidrido maleico ou maleimida ou sais metálicos de ácido maleico

- 1) aquecendo um composto de vinilo aromático até à temperatura à qual o composto de vinilo aromático se polimeriza;
- 2) agitando o composto aromático de vinilo que se polimeriza enquanto
- 3) se adiciona anidrido maleico, maleimida ou um sal metálico do ácido maleico ou suas misturas, de maneira contínua e uniforme.

Geralmente, a adição do anidrido maleico, maleimida ou sais de metais ou ésteres de ácido maleico faz-se com uma quantidade em moles por unidade de tempo que é menor do que a quantidade em moles por unidade de tempo à qual o composto aromático de vinilo se polimeriza. As maneiras de proceder para a preparação destes copolímeros são conhecidas na técnica e foram descritas, por exemplo, na patente de invenção norte-americana número 2 971 939.

De acordo com uma forma de realização, os copolímeros de estireno/anidrido maleico são os segundos polímeros preferidos das composições de polímeros misturados de acordo com a presente invenção. Os copolímeros de estireno/anidrido maleico (SMA) estão comercialmente disponíveis a partir de, por exemplo, ARCO, sob a designação geral de Dylark. Os exemplos incluem Dylark DBK-290, indicando como compreendendo cerca de 18% em peso de ani-

drido maleico e cerca de 82% em peso de estireno; Dylark 332, indicado como compreendendo cerca de 14% em peso de anidrido maleico e 86% em peso de estireno; e Dylark 134, indicado como compreendendo cerca de 17% em peso de anidrido maleico, sendo o restante constituído por estireno.

Outros materiais de Dylark disponíveis incluem os seguintes graus transparentes: Dylark 132 (Vicat 109°C), Dylark 232 (Vicat 123°C) e Dylark 332 (Vicat 130°C). Os graus resistentes ao impacto incluem os Dylarks 150, 250, 350 e 700, que se supõem serem misturas e/ou enxertos de SMA com SBR.

Outros exemplos de copolímeros de estireno e de alfa-metil-estireno modificados na sua resistência ao choque com anidrido maleico e acrilonitrilo incluem Arvyl 300 MR e 300 CR.

Copolímeros de estireno/anidrido maleico de baixo peso molecular ( $M_w$  tão baixo como 1500) são também úteis e estão comercialmente disponíveis em firmas tais como Monsanto, sob a designação de "Scripset", e Atochem, sob a designação de "SMA Resins".

Copolímeros de estireno/anidrido maleico sulfonados (e seus sais metálicos) estão também disponíveis e são úteis de acordo com a presente invenção. Dois destes produtos estão disponíveis na firma Atochem: SSMA 1000, que é um copolímero sulfona-



do com cerca de 50% de estireno e 50% de anidrido maleico; e SSMA 3000, um SMA sulfonado, compreendendo cerca de 75% de estireno e 25% de anidrido maleico.

B-2) Terpolímeros de compostos aromáticos de vinilo,  
anidridos de ácidos dicarboxílicos não saturados,  
imidas, sais metálicos ou ésteres parciais dos  
ácidos dicarboxílicos e monômeros não saturados  
copolimerizáveis

Os terpolímeros úteis de acordo com a presente invenção compreendem

- 1) um composto aromático de vinilo como se descreveu antes;
- 2) anidridos de ácidos dicarboxílicos não saturados, imidas, sais metálicos ou ésteres parciais, como se descreveu antes; e
- 3) monômeros copolimerizáveis.

Os exemplos de monômeros copolimerizáveis utilizados para formar os terpolímeros descritos antes incluem ácido acrílico, ácidos acrílicos substituídos por alquilo, ésteres acrílicos e ésteres acrílicos substituídos por alquilo contendo entre um e quatro átomos de carbono no grupo éster, acrilonitrilos e suas

misturas. Os acrilatos e os metacrilatos são os comonômeros preferidos. Os exemplos destes comonômeros incluem acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo. Podem ser utilizados outros monômeros de vinilo como comonômeros e estes incluem acetato de vinilo, éter vinil-metílico, éter vinil-etílico, cloreto de vinilo, isobuteno, etc.

De acordo com uma forma de realização, os terpolímeros compreendem cerca de 45% a 83% (preferivelmente 50 ou 60 a 75%) em peso de monômero de vinilo aromático, entre 15 e 35% (preferivelmente 20 a 30%) em peso de um anidrido de ácido dicarboxílico não saturado e entre 2 e cerca de 20% (preferivelmente 4 a 10%) em peso de um éster de metacrilato de alquilo em C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. Terpolímeros deste tipo estão disponíveis comercialmente na firma Monsanto.

B-3) Misturas ou produtos da reacção de elastômeros e do copolímero (B-1) ou do terpolímero (B-2)

O segundo polímero utilizado nas composições misturadas de acordo com a presente invenção pode compreender uma mistura ou o produto da reacção de um elastômero e o copolímero B-1 ou o terpolímero B-2, descritos antes. Os elastômeros utilizados nesta forma de realização podem ser polibutadienos, copolímeros de isobutileno-isopreno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de etileno-propil-

leno, poli-isoprenos, terpolímeros de monômero etileno-propileno-dieno (EDPM), etc. Os elastômeros particularmente preferidos são as assim chamadas borrachas de dieno com "elevado teor de isômeros cis", que contêm pelo menos 90% em peso de unidades de cis-1,4-polibutadieno. As borrachas preferidas têm, geralmente, um valor de Tg inferior a cerca de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

O componente polimérico (B-3) pode compreender misturas dos elastômeros e dos copolímeros ou terpolímeros ou o elastômero pode ser enxertado no copolímero ou no terpolímero. Como variante, o componente polimérico (B-3) pode compreender um polímero em que o elastômero está tanto misturado como enxertado no copolímero ou terpolímero.

Um método típico para a preparação dos copolímeros de enxerto modificados com elastômero encontra-se descrito na patente de invenção norte-americana número 3 919 354, que se incorpora na presente memória descritiva como referência. Os terpolímeros de estireno modificados com elastômero, tais como os terpolímeros B-2, são descritos na patente de invenção norte-americana número 4 341 695, que também se incorpora na presente memória descritiva como referência.

A quantidade de elastômero incorporado nas misturas ou nos enxertos de acordo com esta forma de realização pode ir até cerca de 50% em peso de elastômero na mistura ou no produto de

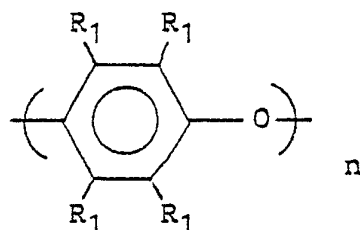
enxertamento total. Os copolímeros de enxerto de vinilo aromático e anidrido maleico modificados com elastômero estão disponíveis comercialmente na ARCO Polymers Inc. (ARCO), sob as designações gerais de Dylark e Arvyl. Os exemplos destes copolímeros modificados com elastômero incluem Dylark DKB-218, que compreende cerca de 10% em peso de elastômero no copolímero de enxerto total, constituído por 17% em peso de anidrido maleico e 83% em peso de estireno na fase de resina; Dylark 3385, que se sabe compreender 4% em peso de elastômero no copolímero de enxerto total e 14% em peso de anidrido maleico e 86% em peso de estireno na fase de resina; Dylark 350, que compreende 15% em peso de borracha no polímero de enxerto total e 13% em peso de anidrido maleico e 87% em peso de estireno na fase de resina.

As misturas ou os produtos da reacção de copolímeros de SMA e de poli-(tereftalato de butileno) (PBT) (50 : 50) são úteis e estão disponíveis na firma Arco, sob a designação geral da série Dylark DPN-500. Misturas de SMA com policarbonatos estão também disponíveis sob a designação de Arloy.

Misturas ou produtos da reacção de elastômeros com terpolímeros B-2 estão também disponíveis na firma Monsanto Chemical Co., sob a designação comercial geral de "Cadon". Sabe-se que Cadon é uma mistura de um produto da reacção de polibutadieno com um terpolímero de estireno/anidrido maleico/metacrilato de metilo.

B-4) Misturas que compreendem um polímero de um composto de vinilo aromático e um éter poli-arilênico e opcionalmente um elastômero

Misturas que compreendem um polímero de um composto aromático de vinilo e um éter poli-arilênico são também úteis como o segundo polímero das composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção. Entre os éteres poli-arilênicos preferidos, encontram-se os éteres de polifenileno, que podem ser representados pela seguinte fórmula geral



na qual

o átomo de oxigênio do éter de uma unidade está ligado ao núcleo fenílico da unidade adjacente seguinte;

cada um dos símbolos  $\text{R}_1$  representa, independentemente, um substituinte monovalente escolhido do grupo que consiste em átomos de hidrogênio, átomos de halogênio, grupos hidrocarbonados isentos de um átomo de alfa-carbono terciário, grupos de halogeno-hidrocarbonetos que têm pelo menos dois átomos de carbono entre o átomo de halogênio e o núcleo fenílico e que também estão li-

vres de um átomo de carbono terciário na posição alfa, grupos hidrocarbonoxi isentos de átomos de alfa-carbono terciário alifáticos e grupos halogeno-hidrocarbonoxi contendo pelo menos dois átomos de carbono entre o átomo de halogênio e o núcleo fenílico e que são isentos de um átomo de carbono terciário alifático na posição alfa; e

o símbolo n representa um número inteiro pelo menos igual a cerca de 50, como, por exemplo, compreendido desde cerca de 50 até cerca de 800, e preferivelmente, desde cerca de 100 até cerca de 300.

Estes éteres de poli-arileno podem ter pesos moleculares compreendidos dentro do intervalo de 1000 e 100 000 e, mais preferivelmente, entre cerca de 6000 e 100 000. Um exemplo preferido de um éter de poli-arileno é o poli-(2,6-dimetil-1,4-fenileno)-éter. Exemplos de éteres de polifenileno úteis nas composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção e processos para a sua preparação são descritos, por exemplo, nas patentes de invenção norte-americanas número 3 306 874, 3 306 875, 3 257 357 e 3 257 358 e estas patentes de invenção são incorporadas na presente memória descritiva como referência devido às suas descrições desses polímeros.

Polímeros de estireno típicos que podem ser misturados ou feitos reagir com os éteres de polifenileno incluem, por e-

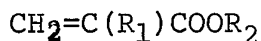
xemplo, homopolímeros tais como poliestireno e poli-cloro-estireno, poliestirenos modificados, tais como poliestirenos modificados com borracha (estirenos com elevada resistência ao choque) e copolímeros que contêm estireno, tais como os copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), copolímeros de estireno/butadieno, copolímeros de estireno/acrilonitrilo/alfa-alquil-estireno, copolímeros de estireno/acrilonitrilo/butadieno (ABS), poli-alfa-metil-estireno, copolímeros de etil-vinil-benzeno e de divinil-benzeno, etc.

Misturas de resinas de estireno com estes éteres de poli-arileno, tais como os éteres de polifenileno, são particularmente úteis na presente invenção e estão disponíveis comercialmente. Por exemplo, misturas que compreendem poliestireno e éter de polifenileno contendo, tipicamente, desde cerca de 25 até cerca de 50% em peso de unidade de poliestireno são comercialmente disponíveis na firma General Electric Company, sob a designação comercial registada de resina termoplástica NORYL®. O peso molecular dessas misturas pode estar compreendido entre cerca de 10 000 e cerca de 50 000 e, mais frequentemente, será igual a cerca de 30 000.

Os elastômeros que podem ser incluídos nas misturas ou feitos reagir com o polímero de um composto aromático de vinilo e um óxido de poli-arileno incluem os elastômeros descritos antes relativamente ao tipo de polímero B-3.

B-5) Copolímeros e Terpolímeros de um Composto  
Arômático de Vinilo com um Éster Acrílico  
e/ou um Éster Acrílico Substituído por  
Alquilo

O segundo polímero utilizado nas composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção pode compreender terpolímeros de um composto aromático de vinilo com um éster acrílico e/ou com um éster acrílico substituído por alquilo. Os compostos aromáticos de vinilo, tais como os descritos antes e que incluem estireno e estirenos substituídos, podem ser utilizados na preparação destes copolímeros particulares. Os ésteres acrílicos e os ésteres acrílicos substituídos por alquilo úteis na preparação destes polímeros incluem ésteres caracterizados pela seguinte fórmula geral



na qual

o símbolo  $\text{R}_1$  representa um átomo de hidrogênio ou de halogênio ou um grupo alquilo inferior contendo um a quatro átomos de carbono; e

o símbolo  $\text{R}_2$  representa um grupo alquilo inferior contendo um até cerca de quatro átomos de carbono.

Os exemplos específicos de ésteres caracterizados pela



fórmula geral I referida antes incluem acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etacrilato de etilo, etc.

Os polímeros de um composto aromático de vinilo, tal como estireno com um éster acrílico e/ou um éster acrílico substituído por alquilo podem preparar-se de acordo com maneiras de proceder bem conhecidas dos entendidos na matéria. A proporção em moles de composto aromático de vinilo para éster acrílico e/ou éster substituído por alquilo pode variar dentro de um largo intervalo, como por exemplo desde cerca de 10 : 90 até cerca de 90 : 10. Estes terpolímeros são comercialmente disponíveis na firma CYRO, sob as designações comerciais da "Série de Polímeros XT" e "Série de G Cyrolite". Estes terpolímeros são referidos como produtos multipoliméricos à base de polímeros acrílicos. Supõe-se serem terpolímeros de estireno, metacrilato de metilo e acrilato de etilo. Alguns destes produtos podem ser modificados na sua resistência ao choque com polibutadieno durante a copolimerização.

Outros polímeros múltiplos com base acrílica estão disponíveis na firma Polysar, sob a designação de "Zylar 90". Este produto compreende estireno, butadieno e metacrilato de metilo.

B-6) Produto da reacção de um reagente de ácido  
carboxílico alfa,beta-Olefinicamente não  
saturado e um copolímero em bloco hidro-  
genado

São também úteis nas composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção os produtos poliméricos resultantes da reacção de um reagente carboxílico alfa,beta-olefinicamente não saturado num copolímero em bloco hidrogenado de um composto aromático de vinilo e de um dieno alifático conjugado. Os copolímeros em bloco hidrogenados de um composto aromático de vinilo e de um dieno alifático conjugado podem ser copolímeros em bloco normais (verdadeiros copolímeros em bloco) ou copolímeros em bloco ao acaso, embora os copolímeros em bloco normais sejam os preferidos.

Os compostos aromáticos substituídos por vinilo contêm geralmente desde cerca de oito até cerca de doze átomos de carbono e, preferivelmente, cerca de oito ou nove átomos de carbono. Os exemplos desses compostos aromáticos de vinilo incluem estireno e os vários estirenos substituídos descritos antes. Os dienos conjugados utilizados para formar os copolímeros em bloco contêm geralmente desde cerca de quatro até cerca de dez átomos de carbono, e preferivelmente desde quatro até cerca de seis átomos de carbono. Os exemplos desses dienos conjugados incluem 2,3-dimetil-1,3-butadieno, cloropreno, isopreno e 1,3-butadieno.

O isopreno e o 1,3-butadieno são particularmente preferidos e podem usar-se misturas destes dienos conjugados.

Os copolímeros em bloco normais têm um total de dois até cerca de cinco e, preferivelmente, dois ou três blocos poliméricos do composto aromático substituído por vinilo e do dieno conjugado, estando presentes pelo menos um bloco polimérico do referido composto aromático substituído por vinilo e pelo menos um bloco de polímero do mencionado dieno conjugado.

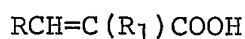
O teor de derivado aromático substituído por vinilo destes copolímeros está compreendido dentro do intervalo de cerca de 20% até cerca de 70% em peso e, preferivelmente, desde cerca de 40% até cerca de 60% em peso. Os copolímeros em bloco podem ser preparados por métodos convencionais conhecidos dos entendidos na matéria e estes copolímeros são geralmente preparados por polimerização aniônica usando, por exemplo, um derivado hidrocarbonado de metal alcalino, tal como butilsec.-lítio como catalisador de polimerização.

Os copolímeros em bloco do composto aromático de vinilo e de um dieno conjugado são hidrogenados antes da reação com o ácido carboxílico olefinicamente não saturado para eliminar virtualmente todas as ligações duplas olefínicas. As técnicas para realizar essa hidrogenação são bem conhecidas dos entendidos na matéria. Geralmente, a hidrogenação realiza-se fazendo contactar

os copolímeros com hidrogênio a uma pressão superior à pressão atmosférica na presença de um catalisador metálico, tal como níquel coloidal, paládio suportado sobre carvão, etc.

Tipicamente, estes copolímeros em bloco têm pesos moleculares médios em número compreendidos dentro do intervalo de cerca de 10 000 até cerca de 500 000 e, preferivelmente, desde cerca de 30 000 até cerca de 200 000.

O reagente carboxílico alfa,beta-olefinicamente não saturado inclui os ácidos carboxílicos per se e os seus derivados funcionais, tais como anidridos, ésteres, amidas, imidas, sais, halogenetos de acilo, etc. Os reagentes ácidos carboxílicos podem ser ou monofuncionais ou de natureza polifuncional e, quando são polifuncionais, eles são preferivelmente ácidos dicarboxílicos. Os reagentes ácidos carboxílicos alfa,beta-olefinicamente não saturados monofuncionais são ácidos carboxílicos que correspondem à fórmula geral



na qual

o símbolo R representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático saturado ou alicíclico, arilo, alcarilo ou um grupo heterocíclico; preferivelmente, o símbolo R representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alquilo com

4.

um até cerca de dez átomos de carbono; e

o símbolo  $R_1$  representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alquilo que contém desde cerca de um até cerca de dez átomos de carbono.

O número total de átomos de carbono dos substituintes representados por R e  $R_1$  não deve ultrapassar dezóito átomos de carbono. Exemplos específicos de ácidos carboxílicos alfa,beta-olefinicamente não saturados monofuncionais úteis incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cinâmico, ácido crotônico, etc.

Como se notou acima, os reagentes de ácidos carboxílicos olefinicamente não saturados podem ser constituídos por um ácido bifuncional. Os exemplos de ácidos bifuncionais úteis incluem ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacônico, ácido itacônico e ácido citracônico. Um reagente derivado dos ácidos carboxílicos alfa,beta-olefinicamente não saturados preferido é o anidrido maleico.

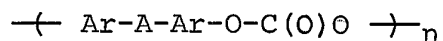
A quantidade de reagente de ácido carboxílico alfa,beta-olefinicamente não saturado que reage com os copolímeros em bloco é uma quantidade que é efectiva para modificar as propriedades dos copolímeros em bloco de acordo com a maneira desejada. Geralmente, a quantidade de reagente varia desde cerca de

0,2 até cerca de 20% em peso e, preferivelmente, desde cerca de 0,5 até cerca de 5% em peso com base no peso total do copolímero em bloco e do reagente.

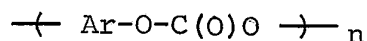
A fim de se promover a reacção e originar os sítios reaccionais, utilizam-se iniciadores por radicais livres e estes iniciadores são geralmente ou peróxidos ou vários compostos azóicos orgânicos. A quantidade de iniciador utilizada varia geralmente entre cerca de 0,01 até cerca de 5% em peso com base no peso combinado do copolímero em bloco no reagente carboxílico. A quantidade de reagente carboxílico incorporada nos copolímeros em bloco pode medir-se determinando o índice de acidez total do produto.

#### B-7) Policarbonatos

Os policarbonatos utilizados na preparação das misturas de acordo com a presente invenção podem caracterizar-se pelas fórmulas gerais



e



nas quais

o símbolo Ar representa um substituinte escolhido do

4.

grupo que consiste em fenileno e fenileno substituído por alquilo, alcóxilo, halogéneo e nitro;

o símbolo A representa um substituinte escolhido do grupo que consiste em ligações directas carbono-carbono, alquilideno, cicloalquilideno, alquilenos, cicloalquilenos, azo, imino, enxofre, oxigénio, sulfóxido e sulfona; e

o símbolo n representa um número pelo menos igual a 2.

A preparação dos polycarbonatos é bem conhecida e os seus pormenores não precisam de ser mencionados na presente memória descritiva. Há uma variedade de técnicas de preparação descritas em "Chemistry and Physics of Polycarbonates" por Herman Schnell, Interscience Division of John Wiley & Company, Nova Iorque (1964), 1ª Edição, assim como na patente de invenção norte-americana número 3 028 365.

Em geral, a reacção de preparação realiza-se dissolvendo um derivado de di-hidroxi numa base, tal como piridina e fazendo borbulhar fosgênio na solução agitada com o caudal pretendido. Podem usar-se aminas terciárias para catalisar a reacção, assim como para actuar como agentes aceitadores de ácido através da reacção. Como a reacção é normalmente exotérmica, a velocidade de adição de fosgênio pode ser utilizada para controlar a temperatura da reacção. As reacções utilizam geralmente

quantidades equimolares de fosgênio e de derivados de di-hidroxi; no entanto, as proporções molares podem variar dependendo das condições de realização da reacção.

Obtêm-se um polycarbonato preferido utilizado na presente invenção quando o símbolo Ar representa p-fenileno e o símbolo A representa isopropilideno. Prepara-se este polycarbonato fazendo reagir para, para'-isopropil-dieno-difenol com fosgênio e é vendido por General Electric Company, sob a marca comercial registada LEXAN<sup>®</sup> E POR Mobay, sob a marca registada MERLON<sup>®</sup>. Este polycarbonato comercial tem, tipicamente, um peso molecular igual a cerca de 18 000 e uma temperatura de fusão superior a 230° C.

Podem preparar-se outros polycarbonatos fazendo reagir outros compostos de di-hidroxi ou outras misturas de compostos de di-hidroxi com fosgênio. Os compostos de di-hidroxi podem incluir compostos de di-hidroxi alifáticos, embora para se atingirem as melhores temperaturas elevadas sejam essenciais anéis aromáticos. Os compostos de di-hidroxi podem incluir ligações de di-uretana dentro da estrutura. Também, parte da estrutura pode ser substituída por ligação de siloxano. Estas e outras variações da estrutura de polycarbonato são descritas na referência de Schnell citada antes. A mesma referência apresenta uma longa lista de monómeros (particularmente compostos de di-hidroxi) que podem ser usados na síntese dos polycarbonatos.



B-8) Copolímero de enxerto de um monômero que forma resinas mono-etilênicamente não saturadas e elastômeros do tipo EPDM

As composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção podem conter um copolímero enxertado de um monômero mono-etilênicamente não saturado que origina resinas numa borracha do tipo EPDM. Os monômeros mono-etilênicamente não saturados que formam resinas incluem monômeros tais como estireno, halogeno-estireno, alfa-metil-estireno, para-metil-estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, anidrido maleico, ésteres de alquilo inferior (com um a oito átomos de carbono) do ácido acrílico e do ácido metacrílico, etc. Os monômeros que têm um interesse particular são estireno, metacrilato de metilo, misturas de estireno e acrilonitrilo, misturas de estireno e de metacrilato de metilo, etc.

Os terpolímeros ou polímeros semelhantes a borracha compreendem duas alfa-mono-olefinas lineares diferentes e um dieno não conjugado. Uma das alfa-olefinas é o etileno e a outra é uma alfa-mono-olefina superior contendo três a dezasseis átomos de carbono, tal como propileno, 1-butenos, 1-octeno, etc. Os exemplos de dienos não conjugados úteis incluem 5-metileno-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, etc.

A proporção em peso de etileno para alfa-mono-olefina superior no terpolímero está geralmente compreendida dentro do intervalo de 20 : 80 até 80 : 20. A quantidade de dieno deve ser tal que o índice de iodo do terpolímero esteja compreendido dentro do intervalo de cerca de 15 até cerca de 40, preferivelmente desde cerca de 20 até cerca de 35, que corresponde geralmente a cerca de 7 a 20% em peso e, preferivelmente, entre 9 e 17% em peso das unidades de monômeros de dieno no terpolímero.

A proporção em peso do monômero mono-etilenicamente não saturado que forma resina para o terpolímero está compreendida entre cerca de 95 : 5 e 30 : 7.

Numa forma de realização, o monômero que forma resina é polimerizado in situ na presença do terpolímero. O exemplo específico de um copolímero de enxerto é um copolímero de enxerto de estireno e acrilonitrilo sobre o terpolímero de etileno/propileno/5-etilideno-2-nor-borneno, em que o terpolímero compreende 60% em peso de etileno, 30% em peso de propileno e 10% do monômero de nor-borneno.

Os copolímeros enxertados do tipo útil na presente invenção e os métodos de preparação desses copolímeros de enxerto são descritos, por exemplo, nas patentes de invenção norte-americanas números 4 202 948 e 4 166 081, que são incorporadas na presente memória descritiva a título de referência.

Os copolímeros de enxerto estão comercialmente disponíveis, por exemplo, na firma Dow Chemical Company, sob a designação comercial de "Rovel".

B-9) Polímeros acrílicos

As composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção podem conter polímeros acrílicos que incluem polímeros acrílicos derivados de ésteres acrílicos e de ésteres metacrílicos. Geralmente, os polímeros acrílicos baseiam-se no monômero de metacrilato de metilo (MMA). Os monômeros acrílicos podem ser polimerizados por processos por reação por radicais livres usando peróxidos. O MMA pode ser homopolimerizado ou copolimerizado com outros acrilatos, tais como acrilato de metilo ou acrilato de etilo.

Também podem utilizar-se polímeros acrílicos que foram modificados com vários ingredientes e estes vários ingredientes incluem butadieno, estireno, acrilato de vinilo e acrilato de butilo, que aumentam a resistência ao choque dos polímeros acrílicos.

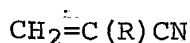
B-10) Resinas de nitrilo

Nas composições misturadas de acordo com a presente invenção, também podem usar-se resinas de nitrilo como segundo po-

límico. As resinas de nitrilo ou os polímeros baseados em acrilonitrilo e os polímeros têm propriedades de resistência à tração moderadamente elevadas, boas propriedades de resistência ao choque quando modificadas com borracha ou orientadas, boas propriedades de barreira a gases, boa resistência química e boas propriedades de paladar e de retenção de odor.

Preferivelmente, as resinas de nitrilo (B-10) são materiais termoplásticos que têm um mononitrilo alfa,beta-olefinicamente não saturado com um teor de 50% em peso ou maior. Estas resinas de barreira de nitrilo podem ser copolímeros, enxertos de copolímeros num substrato de tipo de borracha ou misturas de homopolímeros e/ou copolímeros.

Os mononitrilos alfa,beta-olefinicamente não saturados abrangidos pela presente invenção têm a fórmula de estrutura



na qual

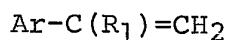
o símbolo R representa um átomo de hidrogênio ou de halogênio ou um grupo alquilo com um até quatro átomos de carbono.

Estes compostos incluem acrilonitrilo, alfa-bromoacrilonitrilo, alfa-fluoroacrilonitrilo. alfa-metacrilonitrilo, alfa-etacrilonitrilo e semelhantes. Os nitrilos olefinicamente não

saturados mais preferidos de acordo com a presente invenção são acrilonitrilo, metacrilonitrilo e as suas misturas.

Estas resinas de nitrilo podem subdividir-se em diversas classes com base na sua complexidade. A estrutura molecular mais simples é um copolímero aleatório, predominantemente de acrilonitrilo ou metacrilonitrilo. O exemplo mais vulgar é um copolímero de estireno/acrilonitrilo. Os copolímeros em bloco de acrilonitrilo, em que longos segmentos de poliacrilonitrilo alternam com segmentos de poliestireno ou de polimetacrilato de metilo, são também conhecidos.

A polimerização simultânea de mais do que dois comonômeros produz um interpolímero ou, no caso de três componentes, um terpolímero. São possíveis muitos comonômeros com o acrilonitrilo. Estes incluem alfa-olefinas inferiores com dois até oito átomos de carbono, por exemplo, etileno, propileno, isobutileno, buteno-1, penteno-1 e os seus derivados substituídos por halogéneo ou radicais alifáticos, representados por cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno, etc; monômeros hidrocarbonados aromáticos de monovinilideno de fórmula geral



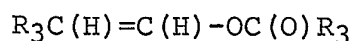
na qual

o símbolo  $\text{R}_1$  representa um átomo de hidrogénio ou de cloro ou

um radical metilo; e

o símbolo Ar representa um grupo aromático com seis a dez átomos de carbono que pode também conter certos substituintes, tais como átomos de halogênio e grupos alquilo ligados a um núcleo aromático, por exemplo, estireno, alfa-metil-estireno, vinil-tolueno, alfa-cloro-estireno, orto-cloro-estireno, para-cloro-estireno, meta-cloro-estireno, orto-metil-estireno, para-metil-estireno, etil-estireno, isopropil-estireno, dicloro-estireno, vinil-naftaleno, etc. Os comonômeros especialmente preferidos são isobutileno e estireno.

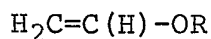
Um outro grupo de comonômeros é formado pelos monômeros de éster de vinilo de fórmula geral



na qual

cada um dos símbolos  $R_3$  representa um substituinte independentemente escolhido do grupo que compreende átomos de hidrogênio, grupos alquilo com um até dez átomos de carbono, grupos arilo com seis até dez átomos de carbono, incluindo os átomos de carbono dos substituintes alquilo que substituem o anel; por exemplo, formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, benzoato de vinilo e semelhantes.

Semelhantes aos monômeros mencionados antes e também úteis, são os monômeros de éter de vinilo de fórmula geral



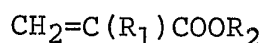
na qual

o símbolo R<sub>4</sub> representa um grupo alquilo com um até oito átomos de carbono, um grupo arilo com seis até dez átomos de carbono ou um radical alifático monovalente com dois até dez átomos de carbono, radical alifático esse que pode ser um radical hidrocarbonado ou conter um átomo de oxigênio, por exemplo, um radical alifático com ligações éter e pode também conter outros substituintes, tais como halogênio, carbonilo, etc.

Os exemplos destes éteres de vinilo monoméricos incluem éter vinil-metílico, éter vinil-etílico, éter vinil-n-butílico, éter vinil-2-cloro-etílico, éter vinil-fenílico, éter vinil-isobutílico, éter vinil-ciclo-hexílico, éter 4-butil-ciclo-hexil-vinílico ou p-clorofenil-glicol, etc.

Outros comonômeros são os comonômeros que contêm uma função mononitrilo ou dinitrilo. Os exemplos destes comonômeros incluem metileno-glutaronitrilo, (2,4-diciano-buteno-1), cianeto de vinilideno, crotonitrilo, fumarodinitrilo, maleodinitrilo.

Outros comonômeros incluem ésteres de ácidos carboxílicos olefinicamente não saturados, preferivelmente os ésteres de alquilo inferior de ácidos carboxílicos alfa,beta-olefinicamente não saturados e dos quais os mais preferidos têm a fórmula de estrutura



na qual

o símbolo  $\text{R}_1$  representa um átomo de hidrogênio ou de halogênio ou um grupo alquilo com um ou dois átomos de carbono; e

o símbolo  $\text{R}_2$  representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alquilo com um até oito átomos de carbono.

Os compostos deste tipo incluem acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, alfa-cloro-acrilato de metilo e semelhantes. Os mais preferidos são acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo e metacrilato de butilo.

Uma outra classe de resinas de nitrilo são formadas por copolímeros de enxerto que têm uma cadeia polimérica em que se ligam ramificações de outra cadeia polimérica ligada ou enxer-



tada. Geralmente, a cadeia principal é previamente formada numa reacção separada. O poliacrilonitrilo pode ser enxertado com cadeias de estireno, acetato de vinilo ou metacrilato de metilo, por exemplo. A cadeia principal pode consistir em um, dois, três ou mais componentes e as ramificações enxertadas podem ser formadas por um, dois, três ou mais comonômeros.

Os processos para a formação destas várias resinas de nitrilo e exemplos destas resinas podem encontrar-se nas seguintes patentes de invenção norte-americanas números 3 325 458; 3 336 276; 3 426 102; 3 451 538; 3 540 577; 3 580 974; 3 586 737; 3 634 547; 3 652 731; e 3 671 607.

A composição química das resinas de nitrilo utilizadas em geral como resina B-10 pode variar consideravelmente, mas, em geral, as resinas de nitrilo úteis incluem cerca de 70% em peso de monômero de acrilonitrilo, 20 a 30% em peso de acrilato de metilo ou de estireno como comonômero e 0 a cerca de 10% em peso de butadieno como terpolímero para modificação da resistência ao impacto. Os polímeros de nitrilo destes tipos são oferecidos comercialmente sob a designação comercial de resinas Barez, fornecidas por BP Chemicals International.

#### B-11) Polímeros acrílicos-estireno-acrilonitrilo

As composições de polímeros misturados de acordo com a

presente invenção podem conter um ou mais polímeros acrílicos-estireno-acrilonitrilo. Estes terpolímeros são frequentemente designados por "ASA". Os polímeros ASA são geralmente semelhantes às resinas ABS no que respeita às suas propriedades.

O tipo e a quantidade dos monômeros utilizados para preparar estes terpolímeros podem variar e a escolha depende, em parte, das propriedades pretendidas. Vários monômeros acrílicos, monômeros de estireno e monômeros de acrilonitrilo podem ser utilizados em várias combinações. Por exemplo, pode usar-se alfa-metil-estireno ou metacrilonitrilo. Um exemplo de um terpolímero acrílico-estireno-acrilonitrilo comercialmente disponível é o polímero que se pode obter na firma General Electric Company, sob a designação de Geloy. Outros exemplos incluem um terpolímero acrílico/estireno/metacrilonitrilo.

B-12) Terpolímeros de acrilonitrilo/poliolefina halogenada/estireno

As composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção podem também incluir pelo menos um terpolímero de acrilonitrilo/poliolefina halogenada/estireno. Estes terpolímeros são muitas vezes designados como polímeros de ACS, quando o halogéneo é cloro. Um exemplo comercialmente disponível destes terpolímeros é um terpolímero de acrilonitrilo/polietileno clorado/estireno que está à disposição em três graus: retar-

dante de chamas, resistente ao tempo e reflector óptico. Estes terpolímeros são fabricados pela Specialty Plastics Division da firma Showa Denko K. K.

C) Agente de Compatibilização

As misturas poliméricas de acordo com a presente invenção também contêm pelo menos um agente compatibilizante que pode ser constituído por copolímeros em bloco escolhidos do grupo que consiste em copolímeros de dibloco, tribloco, multibloco, bloco estrelado, polibloco ou bloco enxertado de um composto aromático de vinilo e um dieno conjugado, ou os seus derivados parcialmente hidrogenados e respectivas misturas. A escolha do agente compatibilizante incluído nas composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção pode depender do tipo de polímeros A) e B) incluídos na mistura.

De acordo com uma forma de realização preferida, o agente compatibilizante é pelo menos um copolímero em multibloco, em bloco estrelado, em polibloco ou em bloco enxertado com os copolímeros em multibloco a serem os particularmente preferidos.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o agente compatibilizante é um copolímero em multibloco, como se descreveu acima, que compreende pelo menos cerca de 40% em peso de estireno e, mais frequentemente, entre cerca de 40 e cerca

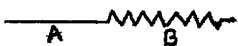

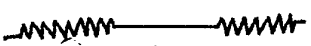
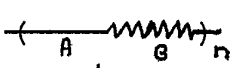
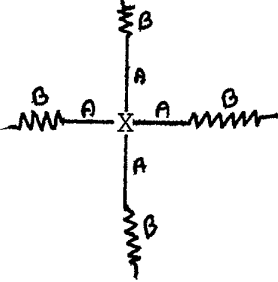
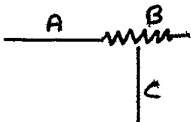
de 75% em peso de estireno. Muitas das características dos copolímeros em bloco podem ser variadas e controladas pelo equilíbrio entre os componentes duros (poliestireno) e os componentes de borracha (polidieno) e utilizando estruturas lineares ou ramificadas com diferentes pesos moleculares.

Através da presente memória descritiva e das reivindicações, as expressões dibloco, tribloco, multibloco, polibloco e enxertado ou bloco enxertado em relação às características específicas estruturais dos copolímeros em bloco são as suas significações normais definidas na literatura, tal como em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 2 (1985), John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, páginas 325 - 326 e J. E. McGrath, "Block Copolymers, Science Technology", Dale J. Meier, Ed., Harwood Academic Publishers, 1979, páginas 1 - 5.

Em particular, a estrutura dos vários copolímeros em bloco pode ser ilustrada da seguinte maneira:

# QUADRO 1

## Copolímeros em Bloco<sup>1</sup>

|  |  |   |
|--|--|---|
| Copolímero em dibloco                      | A-B ou   |    |
| Copolímero em tribloco                     | A-B-A  |    |
|  | B-A-B  |    |
| Copolímero em multibloco                   | (A-B) <sub>n</sub>   |    |
| Copolímero em bloco estrelado              | $\begin{array}{c} B \\   \\ A \\   \\ B-A-X-A-B \\   \\ A \\   \\ B \end{array}$ |   |
| Copolímero enxertado ou um bloco enxertado | $\begin{array}{c} A-B \\   \\ C \end{array}$                                     |  |

1 ————— duro      ——— macio

2 Por vezes designados por copolímeros segmentados ou em polibloco, n é >1.

3 O símbolo X representa uma unidade de junção, também chamada bloco radial.

Compreende-se que os blocos A e B e C podem ser blocos homopoliméricos ou copoliméricos ao acaso, na medida em que ca-

da bloco predomina em pelo menos uma classe de monômeros que caracterizam os blocos e na medida em que o bloco A é predominantemente um composto aromático de vinilo e o bloco B é predominantemente um dieno ou os seus derivados hidrogenados.

Os compostos aromáticos de vinilo que podem estar presentes nos copolímeros em bloco utilizados na presente invenção podem ser quaisquer dos compostos aromáticos de vinilo descritos antes em relação ao componente polimérico B-1 e B-2. Os compostos aromáticos de vinilo preferidos são estireno e alfa-metil-estireno, sendo o estireno particularmente preferido. Os dienos conjugados podem conter entre quatro e dez átomos de carbono e, mais geralmente, contêm entre cerca de quatro e cerca de seis átomos de carbono. O butadieno e o isopreno são dienos conjugados particularmente preferidos úteis na preparação dos agentes compatibilizantes copolímeros em bloco úteis de acordo com a presente invenção.

Os derivados copolímeros em bloco parcialmente hidrogenados são também úteis como agentes compatibilizantes nas composições de polímero de acordo com a presente invenção. A parte de dieno conjugado do copolímero em bloco é pelo menos 90% saturada e, mais frequentemente, pelo menos 95% saturada enquanto o agrupamento aromático de vinilo não é significativamente hidrogenado. O copolímero em bloco hidrogenado mais particularmente útil é o copolímero em bloco de poliestireno/poli-isopre-

no/poliestireno que foi hidrogenado até se obter um polímero em bloco de poliestireno/poli-(etileno/propileno)/poliestireno.

Quando se hidrogena um copolímero em bloco de poliestireno/polibutadieno/poliestireno, é desejável que a proporção de 1,2-polibutadieno para 1,4-polibutadieno no polímero esteja compreendida entre cerca de 30 : 70 e cerca de 70 : 30. Quando se hidrogena um desses copolímeros em bloco, o produto resultante é semelhante a um bloco de copolímero regular de etileno e buteno-1 (EB). Como se referiu antes, quando o dieno conjugado empregado é isopreno, o produto hidrogenado resultante é semelhante a um bloco copolimérico regular de etileno e propileno (EP).

A hidrogenação dos copolímeros em bloco precursores pode efectuar-se utilizando técnicas conhecidas, tais como utilização de um catalisador que compreende o produto da reacção de um composto de alquil-alumínio com carboxilatos ou alcóxidos de níquel ou de cobalto, em condições que têm como resultado a hidrogenação substancialmente completa de pelo menos 80% das ligações duplas alifáticas enquanto se hidrogenam 25% das ligações duplas aromáticas de vinilo que permanecem no polímero. Os copolímeros hidrogenados preferidos são aqueles em que pelo menos 99% das ligações duplas alifáticas são hidrogenadas, enquanto menos de 5% das ligações duplas aromáticas são hidrogenadas.

Os pesos moleculares médios dos blocos individuais den-

tro dos copolímeros podem variar dentro de certos limites. Na maior parte dos casos, o bloco aromático de vinilo tem um peso molecular médio em número da ordem de grandeza de cerca de 5000 até cerca de 125 000 e, preferivelmente, entre cerca de 7 000 e 60 000. Os blocos de dieno conjugado ou antes ou depois da hidrogenação têm pesos moleculares médios em número da ordem de grandeza de cerca de 10 000 até cerca de 30 000 e, mais preferivelmente, entre cerca de 30 000 e 150 000. O peso molecular médio em número total dos copolímeros em bloco é, tipicamente, da ordem de grandeza de cerca de 25 000 até cerca de 250 000.

Os exemplos específicos de copolímeros em dibloco incluem estireno/butadieno, estireno/isopreno, e os seus derivados hidrogenados. Os exemplos de polímeros em tribloco incluem estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, alfa-metil-estireno/butadieno/alfa-metil-estireno, alfa-metil-estireno/isopreno/alfa-metil-estireno e os seus derivados parcialmente hidrogenados.

Os polímeros em dibloco e tribloco são comercialmente disponíveis a partir de uma variedade de fontes sob várias marcas comerciais. Os exemplos de resinas em dibloco comercialmente disponíveis incluem Solprene 314D (Phillips) e K. Resin 04 (Phillips). Um certo número de copolímeros em tribloco de estireno/butadieno/estireno é vendido pela firma Shell Chemical Company sob as marcas comerciais "Kraton 2103", "Kraton 2104" e



"Kraton 2113".

Esses copolímeros termoplásticos em bloco elastoméricos são obtidos por polimerização aniônica e os três Kratons da Shell identificados antes diferem no peso molecular e viscosidade e também na proporção de butadieno para estireno. Por exemplo, o "Kraton 2103" e o "Kraton 2113" têm uma proporção de estireno para butadieno igual a 28 : 72, enquanto o "Kraton 2104" tem uma proporção de estireno para butadieno igual a 30 : 70. Também estão disponíveis misturas de copolímeros em dibloco e tribloco. O Kraton 1118 (Shell) é uma mistura de copolímeros SB em dibloco e SBS em tribloco. O Kraton G-1652 é um polímero em tribloco SBS hidrogenado que compreende 30% de blocos terminais em estireno e um bloco central equivalente a um copolímero ao acaso de etileno e 1-buteno (EB). Este copolímero é por vezes designado como SEBS.

Os copolímeros em bloco funcionalizados, tais como os que são obtidos fazendo reagir um copolímero em bloco com anidrido maleico, são também úteis de acordo com a presente invenção. O Kraton FG 1901X é um copolímero em bloco de SEBS maleado disponível na Shell.

Também são comercialmente disponíveis copolímeros em multibloco de estireno e tanto de isopreno como de butadieno. Os copolímeros em multibloco de estireno/butadieno comercialmente

disponíveis e preferidos incluem Stereon 840A, Stereon 841A e Stereon 845A, que são vendidos pela firma The Firestone Tire & Rubber Company.

Os copolímeros em bloco estrelado de estireno e isopreno ou estireno e butadieno são comercialmente vendidos pela firma Phillips Petroleum Company, sob designações tais como "K-Resin". Geralmente, as K-Resins têm um elevado teor de poliestireno, tal como cerca de 75%, e estas resinas são transparentes e rígidas. Um copolímero em bloco estrelado particularmente preferido é K-Resin KR03, vendido pela firma Phillips. Um material semelhante (75% de estireno : 25% de butadieno) é também vendido pela firma Fina, sob a designação de "Finaprene 520". Copolímeros radiais ou em blocos estrelados estão à disposição na firma Fina, sob a designação geral de "Finaprene SBS Polymer". Encontram-se à disposição vários graus que contêm desde 20 até 40% de estireno.

As quantidades relativas dos dois ou mais polímeros e dos agentes compatibilizantes utilizados nas composições de polímeros misturados de acordo com a presente invenção podem variar dentro de um intervalo relativamente largo, que depende dos materiais específicos utilizados, das propriedades pretendidas e da utilização final particular das composições de polímeros misturados de acordo com a presente invenção. Assim, as composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção

podem compreender

- A) entre 1 e cerca de 99% em peso de pelo menos um polímero de olefina;
- B) entre 1 até cerca de 99% em peso de pelo menos um polímero estirénico ou qualquer dos polímeros e misturas poliméricas identificadas na presente memória descritiva como componentes B-1 até B-12; e
- C) entre 1 até cerca de 40% em peso e, mais geralmente, entre 1 até cerca de 15% do agente de compatibilização.

Segundo uma forma de realização da presente invenção, as composições de acordo com a presente invenção compreendem desde cerca de 49 até cerca de 90% em peso de poliolefina A, 10 até cerca de 30% do polímero ou mistura de polímeros B-1 até B-12 e desde cerca de 2 até cerca de 10% em peso do agente compatibilizante.

Geralmente, a ordem por que se efectua a mistura dos polímeros A e B e dos agentes de compatibilização C não é crítica. Consequentemente, é possível misturar o agente de compatibilização com a poliolefina e com os outros polímeros misturando todos os componentes ao mesmo tempo. Como variante, a ordem da mistura pode ser alterada a fim de se adaptar às viscosidades

relativas dos vários componentes. As composições de polímeros misturados de acordo com a presente invenção podem ser verdadeiras misturas dos polímeros e dos agentes de compatibilização ou são também possíveis algumas reacções de enxerto dos agentes de compatibilização com um ou com ambos os polímeros ou com outros agentes de compatibilização.

As composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção podem conter, além dos componentes identificados antes como componentes A, B e C, ainda outros componentes adicionados para modificar as propriedades da composição polimérica misturada. As composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção podem ser formuladas ainda com outros polímeros (por exemplo, resinas de barreira), óleos, cargas, agentes de acoplamento, agentes de reforço, agentes anti-oxidantes, agentes estabilizantes, agentes de retardamento de chamas, agentes espumificantes, corantes, auxiliares de processamento, etc. Estes aditivos são escolhidos de maneira a proporcionar ou modificar as características desejáveis dos produtos preparados a partir das composições.

D) Resinas de barreira

As composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção podem conter pelo menos uma resina designada na técnica como resina de barreira. As resinas de barreira ca-

racterizam-se pelo facto de terem fracas propriedades de transmissão de gás e de vapor. Quaisquer das resinas de barreira conhecidas podem ser utilizadas como componente D das composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção.

Os exemplos particulares de resinas de barreira D úteis incluem resinas escolhidas do grupo que consiste em polímeros de cloreto de vinilideno e copolímeros de cloreto de vinilideno com um ou mais monômeros mono-etilenicamente não saturados que são copolimerizáveis com o cloreto de vinilideno; copolímeros de etileno e de álcool vinílico (EVOH), poliamidas e resinas de nitrilo compreendendo polímeros e copolímeros alifáticos de mononitrilo alfa,beta-olefinicamente não saturados.

Quando é utilizada nas composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção, a resina de barreira D encontra-se presente, geralmente, em quantidade compreendidas entre 0,1 e cerca de 20% em peso com base no peso total do polímero e da resina. Deve notar-se que o polímero B-10 foi descrito antes como uma resina de nitrilo. Assim, quando as composições de polímeros misturadas incluem uma resina de nitrilo B-10 como segundo polímero B, não é geralmente necessário adicionar mais uma quantidade de resina de nitrilo como componente de barreira e pode não ser necessário adicionar qualquer resina de barreira adicional à composição de polímero misturada.

Os polímeros e copolímeros de cloreto de vinilideno são materiais de barreira úteis. Os copolímeros são particularmente úteis e incluem copolímeros que têm polimerizado com eles cloreto de vinilideno em uma quantidade compreendida entre cerca de 40 e cerca de 98% em peso e pelo menos um monômero mono-etilenicamente não saturado que é copolimerizável com o cloreto de vinilideno em uma quantidade compreendida entre cerca de 60 e cerca de 2% em peso.

O monômero copolimerizável pode ser um monômero de vinilo funcional tal como cloreto de vinilo; ésteres de alquilo de ácidos acrílico e metacrílico, tais como acrilatos de alquilo e metacrilatos de alquilo; ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos etilenicamente não saturados, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido itacônico; e monômeros com a função ciano, tais como acrilonitrilo e metacrilonitrilo.

Os copolímeros de etileno e de álcool vinílico (EVOH) que são úteis como resinas de barreira nas composições de acordo com a presente invenção contêm geralmente pelo menos cerca de 55% e até mesmo 80% em peso de álcool vinílico e a parte restante da molécula consiste essencialmente em etileno. Estes copolímeros preparam-se geralmente por hidrólise de copolímeros de etileno/acetato de vinilo, por consequência, na resina, pode ficar um resíduo de acetato de vinilo.

Tipicamente, os copolímeros de EVOH têm pesos moleculares compreendidos dentro do intervalo de cerca de 20 000 até 30 000. Os copolímeros de EVOH úteis como resinas de barreira nas composições de acordo com a presente invenção são comercialmente vendidos, por exemplo, pela firma EVAL Company of America.

Nas composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção podem também incorporar-se poliamidas para servir como composições de barreira. As poliamidas são produtos de condensação que contêm grupos de amida aromáticos e/ou alifáticos repetidos como partes integrantes da cadeia principal do polímero. Esses produtos de poliamida são genericamente conhecidos como "nylons".

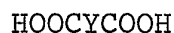
Estas poliamidas podem preparar-se mediante polimerização de um ácido mono-amino-carboxílico ou uma sua lactama interna tendo pelo menos dois átomos de carbono entre os grupos amino e de ácido carboxílico. Como variantes, as poliamidas podem obter-se polimerizando um ácido dicarboxílico com uma diamina que contêm pelo menos dois átomos de carbono entre os grupos amino.

Outra maneira de proceder para a preparação das poliamidas consiste em polimerizar um ácido mono-amino-carboxílico ou uma sua lactama interna com uma proporção substancialmente equimolar de uma diamina e de um ácido dicarboxílico.

Os exemplos de ácidos amino-carboxílicos e das suas lactamas incluem ácido epsilon-amino-capróico, butirolactama, pivalolactama, caprolactama, caprilolactama, undecanolactama e ácidos 3-amino-benzóico e 4-amino-benzóico.

Os exemplos de diaminas incluem diaminas que contêm até dezasseis átomos de carbono, tais como trimetilenodiamina, tetrametilenodiamina, pentametilenodiamina, octametilenodiamina, decametilenodiamina, hexadecametilenodiamina e, em particular, hexametilanodiamina. Podem utilizar-se também aminas aromáticas, tais como p-fenilenodiamina, 4,4'-diamina-difenil-sulfona, etc.

Os ácidos dicarboxílicos utilizados para formar os nylons podem ser aromáticos, por exemplo, ácido isoftálico ou ácido tereftálico ou ácidos dicarboxílicos alifáticos representados pela fórmula geral



na qual

o símbolo Y representa um grupo alifático bivalente contendo pelo menos dois átomos de carbono.

Os exemplos desses ácidos dicarboxílicos alifáticos incluem ácido sebácico, ácido octadecanóico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido undecanodióico, ácido glutárico, ácido pimé-



lico e, especialmente, ácido adípico. Os exemplos específicos de poliamidas úteis como compostos de barreira de acordo com a presente invenção incluem :

poli-hexametileno-adipamida (nylon 6:6),  
 polipirrolidona (nylon 4),  
 policaprolactama (nylon 6),  
 poli-heptolactama (nylon 7),  
 policaprilolactama (nylon 8), etc.

Os pesos moleculares em número médios das poliamidas utilizadas nas misturas de polímeros de acordo com a presente invenção são geralmente superiores a cerca de 10 000.

As resinas de barreira de nitrilo podem ser quaisquer das resinas identificadas antes como polímero B-10.

Os exemplos comerciais de resinas de barreira de nitrilo incluem a resina BAREX<sup>®</sup> 210, vendida por BP Chemicals International, que é uma resina com um elevado teor de nitrilo baseada em acrilonitrilo, contendo mais de 65% de nitrilo e a resina LOPAC<sup>®</sup> da Monsanto, contendo mais de 70% de nitrilo, três quartos da qual derivam de metacrilonitrilo.

E) Cargas e fibras

As composições poliméricas misturadas de acordo com a presente invenção podem conter uma ou mais cargas do tipo utilizado na técnica dos polímeros. Os exemplos de cargas empregadas numa mistura de polímeros formulados típica de acordo com a presente invenção incluem talco, carbonato de cálcio, mica, wollastonite, dolomite, fibras de vidro, fibras de boro, fibras de carbono, negros-de-fumo, pigmentos, tais como dióxido de titânio, ou suas misturas. As cargas preferidas são um talco comercialmente disponível tal como o Select-O-Sorb da R. T. Vanderbilt, e fibras de vidro.

A quantidade de cargas e de fibras incluídas nos polímeros misturados pode variar desde cerca de 1 até cerca de 70% do peso combinado do polímero e da resina. Geralmente, incluem-se quantidades compreendidas entre 5 e 30%.

As cargas e as fibras podem ser tratadas com agentes de acoplamento para melhorar a ligação entre as cargas e as fibras à resina. Por exemplo, as cargas podem ser tratadas com materiais, tais como ácidos gordos (por exemplo, ácido esteárico), silanos, polipropileno maleado, etc. A quantidade de agente de acoplamento utilizado é uma quantidade efectiva para melhorar a ligação entre as cargas e as fibras com a resina.

As composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção, compreendendo o polímero de olefina, os se-

gundos polímeros como se descrevem na presente memória descritiva como componentes B-1 até B-12, o agente de compatibilização C e outras resinas tais como resinas de barreira e aditivos, podem preparar-se por técnicas bem conhecidas dos entendidos na matéria.

Por exemplo, uma maneira de proceder particularmente útil consiste em misturar intimamente os polímeros usando um equipamento de mistura convencional, tal como um moinho, um misturador de Banbury, um misturador de Brabender, uma máquina de extrusão de parafuso único ou duplo, misturadores contínuos, amassadores, etc.

Por exemplo, os polímeros podem ser misturados intimamente sob a forma de grânulos e/ou de pó num misturador de alta taxa de corte. Um processo preferido para a preparação dos polímeros misturados utiliza o misturador contínuo de Farrell (FCM), CP-23. Num dispositivo CP-23, obtêm-se facilmente tempos de resistência curtos e um elevado corte.

A expressão "mistura íntima" significa que a mistura é preparada com corte mecânico suficiente e energia térmica suficiente para produzir uma fase dispersa, que é finamente dividida e dispersa homogeneamente na fase contínua ou principal.

Muitas vezes consegue-se obter uma mistura aperfeiçoada

quando as viscosidades dos polímeros de olefina A e o polímero B são semelhantes à temperatura e à tensão de corte do processo de mistura. A probabilidade de formação de redes de interligação co-contínuas por arrefecimento é aumentada quando se utilizam proporções molares aproximadamente iguais de polímeros A e B, por exemplo, uma proporção molar de 50 : 50 de copolímero de estireno/anidrido maleico e poliolefina.

As misturas de polímeros de acordo com a presente invenção caracterizam-se pelo facto de terem excelentes propriedades de distorção térmica, tenacidade, rigidez, brilho, facilidade de processamento e de fabricação, interacção aperfeiçoada com a carga e características de encolhimento, dureza, aderência, moldabilidade, formabilidade e são tratáveis em retorta e em fornos de micro-ondas.

Outra vantagem das composições de polímero misturadas de acordo com a presente invenção reside no facto de poderem ser recicladas em processamentos convencionais, de acordo com os quais a sucata é pulverizada e misturada em seco ou misturada por extrusão com polímero misturado fresco e o polímero misturado com a sucata não perde as suas propriedades desejáveis.

Por consequência, de acordo com uma forma de realização, a mistura de polímeros misturados frescos ou não utilizados de acordo com a presente invenção e de polímero de sucata é subme-

tida a extrusão com obtenção de uma chapa que pode ser usada numa estrutura de camadas múltiplas, preferivelmente como camada interna, com chapas de polímeros virgens misturados de acordo com a presente invenção e/ou outras camadas de, por exemplo, materiais de barreira, poliolefinas, poliolefinas alifáticas ou aromáticas, etc.

As misturas formadas por misturas de polímero fresco e por polímero de sucata de acordo com a presente invenção podem ser submetidas a co-extrusão, com obtenção de estruturas de camadas múltiplas com qualquer dos outros materiais poliméricos mencionados antes.

Em alguns casos, a resistência ao choque a baixa temperatura dos materiais preparados a partir de composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção é melhorada quando se compara com o comportamento típico de polímeros de olefinas, tais como polietileno e polipropileno, e, por consequência, as composições de polímero misturadas de acordo com a presente invenção possuem as características de resistência ao choque a baixas temperaturas pretendidas e outras características físicas necessárias para muitas aplicações para as quais as poliolefinas não podem ser utilizadas. As misturas de polímeros de acordo com a presente invenção também possuem uma excelente resistência a alimentos, óleos e gorduras e são, por consequência, particularmente apropriadas para embalar produtos alimen-

tares. As misturas de polímeros de acordo com a presente invenção podem ser transformadas em embalagens, recipientes, copos e outros produtos.

Também se observou que as composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção podem ser processadas com obtenção de artigos moldados por extrusão, co-extrusão, termomoldação, moldação por sopragem, moldação por injeção, moldação por compressão, calandragem, laminagem, estampagem, pultrusão, espumificação ou revestimento em cunho de fibras contínuas.

De maneira particular, podem preparar-se artigos moldados por termodeformação de chapas das composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção. Podem preparar-se chapas das composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção numa máquina de extrusão tal como uma máquina de extrusão HPM de 8,9 Cm (3,5 polegadas) com parafuso de dois andares, com a proporção L/D igual a 30 : 1 e a uma temperatura de fusão de cerca de 230° C (445° F). O material obtido por extrusão é subsequentemente feito passar através de rolos polidos com um rolo central aquecido a temperatura elevada, para formar uma chapa que possui uma pequena deflexão porque os polímeros são apropriadamente compatibilizados. As composições de polímero misturadas de acordo com a presente invenção podem também ser utilizadas para formar um revestimento por extrusão sobre refor-

ços de fibras compridas tais como são usados nos termoplásticos reforçados com fibras compridas.

O material de sucata produzido por processamento das composições de polímero misturadas de acordo com a presente invenção, tal como o material de sucata produzido por termodeformação das estruturas de camadas múltiplas da presente invenção, pode ser recuperado, moído de novo e reciclado para utilização como componente da camada que contém poliolefina das estruturas de camadas múltiplas. Esse material de sucata pode conter componentes das várias camadas que incluem a camada que contém poliolefinas e a camada-barreira, quando esta está presente.

A quantidade de sucata utilizada na camada que contém poliolefina pode variar largamente e pode compreender desde 1 até cerca de 99% em peso e, mais preferivelmente, desde cerca de 10 a cerca de 60% em peso da camada que contém poliolefina.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, podem preparar-se estruturas de camadas múltiplas termodeformáveis que compreendem

I) pelo menos uma camada de uma composição de polímero misturada de acordo com a presente invenção; e

II) pelo menos uma camada de uma composição de polímero de

olefina que pode compreender quaisquer dos polímeros de olefinas e dos copolímeros de olefinas mencionados antes; de acordo com uma forma de realização preferida, a camada da composição de polímero de olefina é uma camada de polietileno ou de polipropileno contendo cargas ou sem conter cargas.

De acordo com uma outra forma de realização, a estrutura de camadas múltiplas pode compreender

III) pelo menos, uma camada de resina de barreira, tal como as resinas de barreira com um elevado teor de nitrilo descritas antes.

Assim, de acordo com uma forma de realização, uma estrutura de camadas múltiplas termodeformável pode compreender uma camada da composição da mistura de polímeros de acordo com a presente invenção e uma camada de cobertura num dos lados de um polímero de olefina tal como polietileno ou polipropileno ou uma camada de cobertura de um material de barreira D como se descreveu acima, ou uma camada de cobertura de uma resina de vinilo alifática ou aromática, tal como poliestireno ou polímeros ou copolímeros de ésteres acrílicos e de acrilonitrilo.

De acordo com uma outra forma de realização, uma estrutura de camadas múltiplas compreende uma camada central da com-



posição da mistura de polímeros de acordo com a presente invenção, uma camada de cobertura num lado que compreende um polímero de olefinas tal como polietileno ou polipropileno e uma camada de cobertura no outro lado de um material de barreira ou de polímero de vinilo.

As camadas de cobertura tais como as camadas de resina de barreira, de polímeros de vinilo, etc., podem ser aplicadas por co-extrusão, laminagem, etc., ou a segunda camada pode ser aplicada a partir de uma solução ou de uma dispersão da resina de barreira ou do polímero de vinilo em água ou num líquido orgânico, tal como acetona. Por secagem, deixa-se uma película ou uma camada de cobertura sobre a camada que compreende a composição de acordo com a presente invenção.

Podem produzir-se artigos moldados tendo as formas pretendidas a partir de cada uma das composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção

- A) alimentando uma folha com a composição de polímero misturada de acordo com a presente invenção a uma instalação de aquecimento;
- B) aquecendo a chapa até ao seu ponto de amolecimento; e
- C) alimentando a chapa amolecida a uma instalação de defor-

mação, em que é moldada com obtenção de artigos com a forma pretendida.

De acordo com uma outra forma de realização, podem preparar-se estruturas de camadas múltiplas por co-extrusão, em que pelo menos uma camada compreende as composições de polímero misturadas de acordo com a presente invenção. Em outras formas de realização, pelo menos uma camada adicional compreende uma poliolefina tal como polietileno ou propileno.

Várias propriedades características e outros aspectos da presente invenção são ilustrados nos exemplos que se seguem. Muito embora estes exemplos sejam descritos para mostrar a qualquer entendido na matéria como operar dentro do âmbito da presente invenção, eles não servem como limitação do âmbito da presente invenção, o qual é definido apenas nas reivindicações. Além disso, nos exemplos que se seguem, ilustra-se a preparação de misturas, compostos, amostras moldadas por injeção, folhas de monocamada ou laminadas. Estes exemplos têm simplesmente finalidades ilustrativas da presente invenção e não devem ser considerados como limitativos.

A menos que se indique de outro modo, nos exemplos seguintes e em toda a presente memória descritiva e reivindicações, todas as partes e percentagens são expressas em peso, as temperaturas são expressas em graus centígrados e as pressões são

iguais ou próximas da pressão atmosférica.

As propriedades físicas referidas nos exemplos seguintes são medidas de acordo com os modos de proceder de ensaio-padrão da ASTM, identificados no Quadro 3, que se segue.

QUADRO 3

| <u>Propriedades</u>                              | <u>Método ASTM</u> |
|--|--------------------|
| Velocidade de escoamento em fusão                | D-1238*            |
| Resistência à tracção                            | D-638              |
| Alongamento                                      | D-638              |
| Resistência à flexão                             | D-790              |
| Módulo de flexão (tangente)                      | D-790              |
| Resistência ao choque Izod (proveta com entalhe) | D-256**            |
| Resistência ao choque Izod (proveta sem entalhe) | D-256              |
| Choque Gardner                                   | D-3209             |
| Temperatura de deflexão pelo calor               | D-648              |
| Impacto instrumentado                            | D-3763             |

---

\* Condições 230°C/2,16Kg.

\*\* Método A

## EXEMPLOS

### Exemplo 1

Prepara-se uma mistura compatível de polipropileno (PP), um copolímero de estireno/anidrido maleico (SMA) e um copolímero em blocos múltiplos de estireno/butadieno (SBR) num misturador Banbury de laboratório (Farrell), a cerca de 155° C, mói-se e molda-se por injeção (Van Dorn 110, a cerca de 230° C de temperatura do material), de modo a obterem-se amostras para ensaio. A fabricação da composição e as suas propriedades estão resumidas no Quadro 4. Também se indicam as propriedades de uma amostra de controlo.

QUADRO 4

| <u>Composição*</u>   | <u>Controlo</u> | <u>Exemplo 1</u> |
|--|-----------------|------------------|
| Himont Profax 6523 (PP)                                      | 100             | 87,5             |
| Arco Dylark 332 (SMA)  | ---             | 10,0             |
| Phillips K-Resina KR03 (SBR)                                 | ---             | 2,5              |
| <u>Propriedades</u>  |                 |                  |
| Escoamento em fusão g/10 min. (Cond. L)                      | 4,5             | 4,1              |
| Resistência à tracção, psi                                   | 990             | 5070             |
| Módulo de flexão, psi  | 230 000         | 274 000          |
| Resistência à flexão, psi                                    | 7360            | 8490             |
| Resistência ao choque Izod (proveta com entalhe), ft.lb./in. | 0,52            | 0,74             |
| Choque Gardner, (RT) in.lb.                                  | 21              | 16               |
| HDT a 66 psi, °C   | 84              | 104              |
| Contração linear, %  | 1,6             | 1,3              |

---

\* % em peso

Além disso, as amostras moldadas obtidas no Exemplo 1 têm excelentes características superficiais relativamente ao aspecto e à dureza

Exemplo 2

Prepara-se uma composição de polímeros misturados de

acordo com a presente invenção num misturador contínuo Farrel (FCM), CP-23, a uma velocidade do misturador de 1.000 rotações por minuto e submete-se a extrusão a cerca de  $220^{\circ}$  C, com obtenção de varetas que são passadas através de um banho de água antes de serem cortadas em grânulos. Os grânulos são moldados por injeção ( $220^{\circ}$  C de temperatura do material e  $30^{\circ}$  C de temperatura do molde) de modo a obterem-se amostras de ensaio. A fabricação da composição e as suas propriedades físicas estão resumidas no seguinte Quadro 5.

QUADRO 5

| <u>Composição</u>   | <u>% em peso</u> |
|---|------------------|
| Shell 7C06 (PP copolímero)                                      | 52,45            |
| Arco Dylark 332 (SMA)   | 20,00            |
| Firestone Stereon 840A (SBR)                                    | 5,00             |
| RT Vanderbilt Select-O-Sorb (talco)                             | 20,00            |
| CR-834 (TiO <sub>2</sub> )                                      | 2,50             |
| Ciba-Geigy Irganox 1010 (agente estabilizador)                  | 0,05             |
| <u>Propriedades</u>   |                  |
| Escoamento em fusão, g/10 min.                                  | 2,0              |
| Resistência à tracção, psi                                      | 4036             |
| Módulo de flexão, psi   | 373 000          |
| Resistência à flexão, psi                                       | 5967             |
| Resistência ao choque Izod (proveta com entalhe),<br>ft.lb./in. | 0,71             |
| Resistência ao choque Izod (proveta sem entalhe),<br>ft.lb./in. | 8,40             |
| Impacto Gardner, in.lb.   | 27               |
| HDT a 66 psi, °C  | 118              |
| Contração linear, %   | 0,7              |

Em adição à temperatura de distorção a elevada temperatura e às características de pequena contração do composto acima referido, as amostras moldadas também apresentam um elevado brilho e boas características superficiais de resistência aos

riscos.

### Exemplo 3

Forma-se uma folha a partir da composição preparada no Exemplo 2 numa máquina de extrusão HPM de 8,9 Cm (3,5 polegadas) com parafuso em dois andares com a proporção L/D igual a 30 : 1 e a uma temperatura de fusão de cerca de 230<sup>o</sup> C. A folha obtida por extrusão é passada através de rolos de polimento com uma temperatura do rolo central igual a cerca de 94<sup>o</sup>C, para formar uma folha que tem 1,22 metros (48 polegadas) de largura.

A folha é cortada em quadrados com cerca de 30,5 Cm (12 polegadas) e os quadrados são em seguida alimentados a um termodeformador CAM. Quando os quadrados estão aquecidos à sua temperatura de amolecimento, são feitos avançar para o dispositivo de deformação, no qual os quadrados são moldados de maneira a adquirirem a forma de copo por uma técnica de deformação por ação de pressão. Os copos resultantes têm uma aparência e pormenores excelentes.

A excelente termodeformabilidade da composição do Exemplo 2 é semelhante à obtida no caso dos copos de estireno com carga de talco comerciais e têm características de brilho superiores em comparação com os fabricados a partir de um composto de polipropileno tipicamente carregado.



#### Exemplo 4

Lamina-se uma folha obtida por extrusão, preparada como se descreveu no Exemplo 3, com a composição do Exemplo 2, de ambos os lados, com uma chapa de polipropileno e/ou com uma chapa de polipropileno contendo 20% de talco como carga e, subsequentemente, termodeforma-se com obtenção de copos, numa única operação. Os copos apresentam boa adesão entre as camadas das folhas e os copos obtidos são de qualidade elevada.

#### Exemplos 5 - 9

Preparam-se misturas contendo polipropileno, copolímero de estireno/anidrido maleico, talco e Resina K KR03 da firma Phillips (um copolímero de multiblocos) num misturador Banbury (Farrel) a cerca de 55° C e submete-se a extrusão a cerca de 220° C, com obtenção de varetas que são passadas através de um banho de água antes de serem granuladas. Os grânulos são moldados por injeção (220° C de temperatura do material) com obtenção das amostras de ensaio.

O Quadro 6 identifica as várias composições dos Exemplos 5 a 9 e uma amostra de controlo identificada como Controlo 2. No Quadro, encontra-se também a lista das propriedades das composições reforçadas.

QUADRO 6

|                                | <u>Controlo-2</u> | <u>Exemplo</u> |          |          |          |          |  |  |
|--------------------------------|-------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|--|--|
|                                |                   | <u>5</u>       | <u>6</u> | <u>7</u> | <u>8</u> | <u>9</u> |  |  |
| Exxon PD7132 (PP)              | 80                | 61             | 60       | 59       | 55       | 52       |  |  |
| Jet Fil 500 (Talcó)            | 20                | 20             | 20       | 20       | 20       | 20       |  |  |
| Arco Dylark 332 (SMA)          | --                | 15             | 15       | 15       | 18       | 20       |  |  |
| Phillips K-Resina, KR03        | --                | 4              | 5        | 6        | 7        | 8        |  |  |
| <u>Propriedades</u>            |                   |                |          |          |          |          |  |  |
| Escoamento em fusão, g/10 min. | 1,9               | 1,8            | 1,7      | 1,9      | 1,9      | 2,0      |  |  |
| Resistência à tracção, psi     | 4060              | 4480           | 4410     | 4440     | 4570     | 4730     |  |  |
| Módulo Tangente, Kpsi          | 287               | 340            | 341      | 345      | 346      | 338      |  |  |
| Impacto Gardner, in.lb.        | 35±10             | 7,5±2,5        | 9,2±3,6  | 8,3±2,2  | 11,2±6,2 | 10,4±3,3 |  |  |
| HDT a 66 psi, °C               | 116               | 110            | 110      | 107      | 104      | 108      |  |  |
| Contração linear in/in %       | 1,09              | 0,65           | 0,71     | 0,59     | 0,59     | 0,61     |  |  |

Com base nos resultados reunidos no Quadro 6, as composições misturadas de acordo com a presente invenção possuem propriedades de contracção linear, módulo e de resistência à tracção superiores em comparação com o Exemplo de Controlo 2.

#### Exemplos 10 - 12

Preparam-se composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção utilizando a maneira de proceder geral que se descreveu no Exemplo 2 e com os componentes identificados no Quadro 7 seguinte. Os Exemplos 11 e 12 contêm misturas de dois agentes de compatibilização diferentes e o Exemplo 12 também contêm EVOH como componente do polímero de barreira. As propriedades das composições de polímeros misturadas dos Exemplos 10 - 12 estão reunidas no Quadro 7.

QUADRO 7

|  | <u>Exemplo</u> |           |           |
|--|----------------|-----------|-----------|
|  | <u>10</u>      | <u>11</u> | <u>12</u> |
| Shell 7C06 (copolímero de PP)                                | 75,45          | 65,45     | 43,95     |
| Arco Dylark 332 (SMA)  | 9,60           | 9,60      | 14,50     |
| Cain talc 590 (talco)  | 10,00          | 10,00     | 15,00     |
| White Pigment (TiO <sub>2</sub> )                            | 2,50           | 2,50      | 2,50      |
| Irganox 1010 (estabilizador)                                 | 0,05           | 0,05      | 0,05      |
| Firestone Stereon 840A (SBR)                                 | 2,50           | 2,40      | 3,70      |
| Shell Kraton G 1652 (SEBS)                                   | ---            | 10,00     | 10,00     |
| Copolímero EVOH  | ---            | ---       | 10,00     |
| <u>Propriedades</u>  |                |           |           |
| Escoamento em fusão, g/10 min.                               | 1,5            | 1,5       | 1,0       |
| Resistência à tracção, psi                                   | 3840           | 3262      | 3265      |
| Resistência à flexão, psi                                    | 5334           | 4081      | 4477      |
| Módulo tangente, Kpsi  | 2,54           | 1,89      | 2,35      |
| Resistência ao choque Izod (proveta com entalhe), ft.lb./in. | 1,07           | 2,4       | 0,75      |
| Resistência ao choque Izod (proveta sem entalhe), ft.lb./in. | 12,57          | ---       | 7,99      |
| HDT a 66 psi, °C   | 93             | 89        | 92        |
| Contração linear, %  | 1,0            | 0,8       | 0,6       |

Exemplo 13

Prepara-se um laminado de duas camadas procedendo de acordo com a seguinte técnica.

Prepara-se por extrusão uma folha com 1 milímetro (40 milésimos de polegada) de espessura com a composição do Exemplo 2. A esta folha do Exemplo 2, lamina-se a quente uma camada de protecção de polipropileno com 0,3 mm (12 milésimos de polegada) (Shell 7C06). A folha original preparada a partir do produto do Exemplo 2 e do laminado de duas camadas é ensaiada relativamente à resistência ao choque num dispositivo de ensaio com instrumentos (Rhometrics Model RDT-5000). Este ensaio fornece informações sobre a força (expressa em libras) necessária para romper a amostra de ensaio a uma certa velocidade pré-regulada do peso de queda.

O resultado de resistência ao choque da folha preparada com o produto do Exemplo 2 é 64,7 libras e o valor para o laminado é 144,2 libras, o que constitui um aumento significativo. Observa-se também um melhor brilho de acordo com Gardner. Mediu-se o brilho segundo Gardner a um ângulo de 60°. Para o laminado, a leitura do brilho segundo Gardner é 61° no lado da chapa do Exemplo 2 é igual a 76° para o lado de polipropileno. Além disso, as características de paladar e de cheiro do laminado de duas camadas é melhor em relação à chapa de camada única.

Exemplos 14 - 15

Estes Exemplos ilustram a utilização de uma mistura de polietileno/polipropileno como poliolefina nas composições de acordo com a presente invenção. As misturas preparam-se de acordo com a maneira de proceder geral que se descreveu no Exemplo 2, utilizando os ingredientes e as quantidades identificadas no Quadro 8. As propriedades das composições de polímeros misturados assim obtidas são também resumidas no Quadro 8.

QUADRO 8

| <u>Ingredientes</u>       | <u>Exemplo 14</u> | <u>Exemplo 15</u> |
|---------------------------|-------------------|-------------------|
| Shell 7C06                | 52,5              | 47,4              |
| Dylark 332                | 20,0              | 20,0              |
| Stereon 840A              | 5,0               | 5,0               |
| Cain (HDPE) 7030          | ---               | 5,0               |
| Select-A-Sorb             | 20,0              | 20,0              |
| TiO <sub>2</sub> (CR 83 ) | 2,5               | 2,5               |
| <u>Propriedades</u>       |                   |                   |
| Resistência à flexão, psi | 7310              | 7110              |
| Módulo à flexão, Kpsi     | 391               | 357               |
| HDT a 66 psi, °C          | 117               | 115               |
| Impacto Gardner, in.lb.   | 14                | 21                |
| Contração %               | 0,65              | 0,59              |

As propriedades demonstram uma melhor resistência ao impacto para o Exemplo 15, sem perda de outras propriedades desejáveis.

#### Exemplos 16 - 18

Estes Exemplos ilustram a utilização de copolímeros em multiblocos, triblocos lineares e triblocos hidrogenados.

Nestes Exemplos, as misturas são processadas num parafuso duplo de conta-rotação Leistritz e moldadas por injeção. Os tipos e as quantidades de polímeros misturados destes Exemplos estão resumidos no Quadro 9 seguinte. Algumas das propriedades mecânicas dos polímeros misturados estão também resumidas no referido Quadro.

QUADRO 9

| <u>Ingredientes</u>     | <u>Exemplo 16</u> | <u>Exemplo 17</u> | <u>Exemplo 18</u> |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Profax 6523             | 76                | 76                | 76                |
| Dylark 332              | 19                | 19                | 19                |
| Stereon 840A            | 5                 | --                | --                |
| Kraton D1102            | --                | 5                 | --                |
| Kraton G1652            | --                | --                | 5                 |
| <u>Propriedades</u>     |                   |                   |                   |
| Módulo de flexão, Kpsi  | 280               | 264               | 247               |
| Impacto Gardner, in.lb. | 17,4              | 4,2               | 4,0               |

Os resultados resumidos no Quadro 9 demonstram que os copolímeros de estireno/butadieno em blocos múltiplos proporcionam um equilíbrio de resistência ao choque/módulo melhor do que os copolímeros de triblocos.

Exemplos 19 - 20

Estes Exemplos ilustram a utilização de copolímeros de estireno/anidrido maleico com a resistência ao impacto modificada nas composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção. As misturas foram processadas e moldadas de acordo com a técnica geral do Exemplo 2. A composição das formulações destes dois Exemplos e algumas destas propriedades estão resumidas no Quadro 10 seguinte.



QUADRO 10

| <u>Ingredientes</u>   | <u>Exemplo 19</u> | <u>Exemplo 20</u> |
|---|-------------------|-------------------|
| Aristich 4040F <sup>1</sup>   | 52,4              | 52,4              |
| Dylark 332  | 12,5              | --                |
| Dylark 238  | --                | 12,5              |
| Stereon 840A  | 12,5              | 12,5              |
| Select-A-Sorb   | 20                | 20                |
| TiO <sub>2</sub> (CR 834)   | 2,5               | 2,5               |
| B-225 <sup>2</sup>  | 0,1               | 0,1               |
| <u>Propriedades</u>   |                   |                   |
| Módulo de flexão, Kpsi  | 223               | 228               |
| Resistência ao choque Izod (com proveta<br>com entalhe), (ft.lb./in.) | 1,8               | 2,2               |
| Impacto Gardner, in.lbs.  |                   |                   |
| à temperatura ambiente  | 143               | 288               |
| a -20°C   | 112               | 125               |
| Contração linear, %   | 0,7               | 0,7               |

<sup>1</sup> Um copolímero de polipropileno de Aristich.

<sup>2</sup> Um agente estabilizante de Ciba-Geigy.

Exemplos 21 - 22

Estes Exemplos ilustram a utilização de um outro copolí-  
mero de estireno/anidrido maleico modificado para apresentar re-

sistência ao impacto numa formulação que contém talco. Prepara-se também uma formulação de controlo que não contém agente de compatibilização.

As misturas são preparadas num misturador de Banbury e moldadas por injeção (Van Dorn) pelo procedimento geral, descrito no Exemplo 1. As formulações e algumas das propriedades obtidas a partir das formulações misturadas estão resumidas no Quadro 11 seguinte.

QUADRO 11

| <u>Ingredientes</u>            | <u>controle 3</u> | <u>Exemplo 21</u> | <u>Exemplo 22</u> |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Exxon PD 7132 (PP)             | 60                | 57                | 55                |
| Arco Arvyl 300 MR              | 20                | 20                | 20                |
| Stereon 840                    | --                | 3                 | --                |
| Jet Fill 500 (talco)           | 20                | 20                | 20                |
| Phillips KR03                  | --                | --                | 5                 |
| <u>Propriedades</u>            |                   |                   |                   |
| Escoamento em fusão, g/10 min. |                   |                   |                   |
| (Cond.L)                       | 1,4               | 1,0               | 1,3               |
| Resistência à tracção, psi     | 3460              | 3550              | 3810              |
| Resistência à flexão, psi      | 6300              | 6440              | 6870              |
| Módulo de flexão, Kpsi         | 348               | 338               | 352               |
| Resistência ao choque Izod     |                   |                   |                   |
| (proveta com entalhe)          |                   |                   |                   |
| (ft.lb./in.)                   | 0,7               | 1,0               | 1,0               |
| HDT a 66 psi, °C               | 115               | 110               | 106               |
| Impacto Gardner                |                   |                   |                   |
| (RT) in.lbs.                   | 5                 | 21                | 23                |
| Contracção linear              |                   |                   |                   |
| in./in. %                      | 0,69              | 0,65              | 0,59              |

Os resultados acima mencionados demonstram a melhor resistência ao impacto obtida quando se incluem nas formulações

agentes de compatibilização de acordo com a presente invenção,

### Exemplo 23

Este Exemplo ilustra a utilização de um polietileno de elevada densidade como poliolefina. A mistura de Controlo 4 não contém agente de compatibilização. A formulação do Exemplo 23 e a do Exemplo de Controlo 3 e algumas das propriedades das formulações misturadas estão resumidas no Quadro 12 seguinte.

QUADRO 12

| <u>Ingredientes</u>              | <u>Controlo-3</u> | <u>Exemplo 23</u> |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|
| Cain 7820                        | 59,9              | 56,2              |
| Cain 7040                        | 20,0              | 18,7              |
| Dylark 332                       | 20,0              | 20,0              |
| Stereon 840                      | --                | 5,0               |
| B-225 Estabilizador              | 0,1               | 0,1               |
| <u>Propriedades</u>              |                   |                   |
| Resistência à flexão, psi        | 6764              | 6042              |
| Módulo de flexão, Kpsi           | 214               | 203               |
| HDT a 66 psi, °C                 | 97                | 97                |
| Impacto Gardner (RT),<br>in.lbs. | 9                 | 28                |
| Contração linear<br>in./in. %    | 1,34              | 1,27              |

Os resultados acima reunidos demonstram as melhores propriedades de contracção linear e de resistência ao impacto segundo Gardner obtidas quando o agente de compatibilização é incluído na mistura.

### Exemplos 24 e 25

Estes Exemplos ilustram a utilização de copolímeros em bloco funcionalizados, tais como copolímeros em tribloco de estireno/butadieno/estireno maleado. As misturas são preparadas e moldadas numa máquina de extrusão de parafuso duplo. As formulações dos Exemplos 24 e 25 e algumas propriedades das misturas estão resumidas no Quadro 13 seguinte.

QUADRO 13

| <u>Ingredientes</u>    | <u>Exemplo 24</u> | <u>Exemplo 25</u> |
|------------------------|-------------------|-------------------|
| Profax 6523            | 85,5              | 85,5              |
| Dylark 332             | 9,5               | 9,5               |
| Kraton G1652           | 5                 | --                |
| Kraton FG1901X         | --                | 5                 |
| <u>Propriedades</u>    |                   |                   |
| Módulo de flexão, Kpsi | 220               | 223               |
| HDT a 66 psi, °C       | 96                | 109               |
| Impacto Gardner (RT)   |                   |                   |
| in.lb.                 | 14,7              | 29                |

Os resultados acima reunidos demonstram que o copolímero em tribloco maleado FG1901X proporciona aperfeiçoamentos relativamente à resistência ao impacto segundo Gardner e à HDT em comparação com SBS não funcionalizado.

#### Exemplos 26 e 27

Estes Exemplos ilustram a utilização de Barex, uma resina de barreira, nas formulações de acordo com a presente invenção. A mistura de polímero é preparada e moldada numa máquina de extrusão de parafuso duplo. A formulação e algumas das propriedades da formulação misturada estão resumidas no Quadro 14 seguinte.

QUADRO 14

| <u>Ingredientes</u>                  | <u>Controlo 5</u> | <u>Exemplo 26</u> | <u>Exemplo 27</u> |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Profax 6523                          | 76                | 76                | 76                |
| Dylark 332                           | 19                | 19                | 19                |
| Stereon 840A                         | --                | 3                 | 5                 |
| Barex 210                            | 5                 | 2                 | --                |
| <u>Propriedades</u>                  |                   |                   |                   |
| Módulo de flexão, Kpsi               | 282               | 251               | 235               |
| Impacto Gardner (RT)                 |                   |                   |                   |
| (in.lb.)                             | <2                | 8,0               | 11,6              |
| Contração linear,                    |                   |                   |                   |
| in./in. %                            | 1,07              | 1,10              | 1,11              |
| Permeabilidade ao                    |                   |                   |                   |
| oxigênio,***                         |                   |                   |                   |
| Cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /dia | 539*              | 593*              | 703**             |

\* Folha com 0,2 mm (8 milésimos de polegada)

\*\* Folha com 0,18 mm (7 milésimos de polegada)

\*\*\* A 0% de humidade relativa e 25°C

Os resultados acima indicados demonstram que a adição de uma pequena quantidade de Barex à composição de acordo com a presente invenção (Exemplo 26) aumenta significativamente a impermeabilidade ao oxigênio.

Podem preparar-se espumas das composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção misturando agentes de expansão de baixo ponto de ebulição com as composições poliméricas misturadas a uma temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero e sob uma pressão que evite a formação de espuma da mistura, seguida de extrusão desta mistura espumável para dentro de uma zona de menor pressão em que a mistura espumável se expande e espumifica para proporcionar o corpo espumado pretendido.

Os agentes de expansão particularmente apropriados incluem hidrocarbonetos halogenados contendo um ou dois átomos de carbono, tais como cloreto de metilo, cloreto de etilo, etc. São também apropriados hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição e estes incluem propano, butano, pentano, etc. Também se podem utilizar misturas dos agentes de expansão acima referidos.

A quantidade de agente de expansão incluída nas composições espumáveis varia entre cerca de 5 e cerca de 30% em peso com base no peso total da composição de polímero misturada de acordo com a presente invenção.

Os artigos expandidos preparados desta maneira podem ser constituídos por espumas semi-rígidas a rígidas que têm densidades desde cerca de 10 até cerca de 200 g/l. Variando a temperatura durante a extrusão da mistura expansiva e variando o a-



gente de expansão utilizado, as espumas produzidas têm propriedades que variam desde células abertas até células fechadas. Os materiais expandidos são particularmente úteis na indústria de construção e como isolamento.

Outras utilizações para as composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção incluem peças de refrigeração, tais como revestimentos interiores, painéis interiores de portas, empanques interiores e caixas de arrumação, tabuleiros e prateleiras, etc. Os polímeros misturados são úteis na fabricação de peças para a indústria automóvel; comunicações, tais como telefones, rádio, TV, cassetes, etc; ferramentas actuais; instrumentos electrodomésticos; máquinas comerciais; brinquedos; mobiliário; etc. As propriedades das composições de polímeros misturadas de acordo com a presente invenção podem variar para satisfazer as exigências destas diferentes aplicações.

Embora a invenção tenha sido descrita e ilustrada com referência a certas formas de realização preferidas, os entendidos na matéria compreendem que se podem introduzir várias alterações, modificações e substituições sem afastamento do espírito da invenção. Por exemplo, podem-se utilizar técnicas de processamento e de moldação diferentes das indicadas antes como preferidas devido a variações no produto final pretendido e utilizações, etc.

Além disso, os resultados específicos observados relativamente às propriedades físicas podem variar, dependendo dos polímeros específicos e das formulações específicas escolhidas e do facto de os mesmos serem utilizados sozinhos ou em combinação uns com os outros, isto é, mistura ou outros agentes conhecidos. Por consequência, essas alterações e variações esperadas de resultados estão contempladas de acordo com os objectivos e as práticas da presente invenção. Pretende-se, portanto, que a invenção seja limitada apenas pelo âmbito das reivindicações que se seguem.

## R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de uma composição de polímeros, caracterizado pelo facto de se misturar:

- A) pelo menos um polímero de olefina;
- B) pelo menos um polímero com uma temperatura de transição vítrea superior à temperatura de transição vítrea do polímero de olefina A) e escolhido do grupo que consiste em

B-1). copolímeros de um composto aromático de vinilo e de um anidrido de ácido dicarboxílico insaturado, imida, sal metálico ou éster parcial dos referidos ácidos dicarboxílicos ou suas misturas;

B-2). terpolímeros compreendendo um composto aromático de vinilo e um anidrido de ácido dicarboxílico insaturado, imida,

sal metálico ou éster parcial dos mencionados ácidos dicarboxílicos ou suas misturas, e um monômero copolimerizável;

B-3). misturas ou produtos de reacção de elastômeros e do copolímero de B-1). ou do terpolímero de B-2).;

B-4). misturas que compreendem um polímero de um composto aromático de vinilo e um poliéter arilénico e opcionalmente um elastômero;

B-5). copolímeros e terpolímeros de um composto aromático de vinilo com um éster acrílico e/ou um éster acrílico substituído por alquilo;

B-6). produto da reacção de um reagente de ácido carboxílico  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado e um copolímero em bloco hidrogenado de um composto aromático de vinilo e de um dieno alifático conjugado; e

B-7). policarbonatos;

B-8). copolímeros de enxerto de um monômero monoetilenicamente insaturado que origina resina e de um terpolímero de duas alfa-mono-olefinas diferentes e de um dieno não conjugado;

B-9). polímeros acrílicos;

B-10). resinas de nitrilo; e

B-11). polímeros acrílicos-estireno-acrilonitrilo;

B-12), terpolímeros de acrilonitrilo-poliiolefina halogenada-estireno e misturas de dois ou mais dos polímeros B-1). a B-12);

C) uma quantidade efectiva de um agente compatibilizante escolhido do grupo que consiste em copolímeros de dibloco, tribloco, mul-

tibloco, bloco em estrela ou bloco de enxerto de um composto aromático de vinilo e um dieno conjugado ou os seus derivados parcialmente hidrogenados, e suas misturas.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente compatibilizante C) ser pelo menos um copolímero de multibloco, de bloco em estrela ou de bloco de enxerto.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o polímero de olefina A) ser escolhido do grupo que consiste em homopolímeros de olefina, copolímeros de olefina e suas misturas.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o polímero de olefina A) ser um polímero de uma  $\alpha$ -olefina com 2 a cerca de 6 átomos de carbono.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o polímero de olefina A) ser polietileno, polipropileno ou as suas misturas.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o polímero B) ser um copolímero B-1) de um estireno e de um anidrido maleico ou de uma maleimida N-hidrocarbíl-substituída.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o polímero B) ser um polímero B-4), poliestireno misturado com um poliéter de arileno e um elastômero.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o poliéter de arileno ser um poliéter de fenileno.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente compatibilizante C) ser um copolímero em multiblocos de estireno e butadieno, estireno e isopreno, seus derivados parcialmente hidrogenados ou suas misturas.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de o agente compatibilizante compreender pelo menos cerca de 40% em peso de estireno.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de o copolímero em multiblocos compreender entre cerca de 40% e cerca de 75% em peso de estireno.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se incluir ainda:

D) pelo menos uma resina com fracas propriedades de transmissão de gás e de vapor.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de a resina D) ser escolhida do grupo de resinas que consiste em polímeros e copolímeros de cloreto de vinilideno, copolímeros de etileno e de álcool vinílico, poliamidas; e resinas de nitrilo derivadas de nitrilos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilenicamente insaturados.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se incluir ainda:

E) pelo menos uma carga, fibra ou suas misturas.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de a carga ter talco ou carbonato de cálcio e a fibra ser fibra de vidro.

16.- Processo para a preparação de composições poliméricas, caracterizado pelo facto de se misturar:

A) entre 1 e cerca de 99% em peso de pelo menos um polímero de alfa-olefina;

B) entre 1 e cerca de 99% em peso de pelo menos um polímero com uma temperatura de transição vítrea superior à temperatura de transição vítrea do polímero de olefina A) e que é escolhido do grupo que consiste em:

B-1). copolímeros de um composto aromático de vinilo e de um anidrido de ácido carboxílico insaturado ou imida, ou suas mistu-

ras;

B-2). terpolímeros que compreendem um composto aromático de vinilo e um anidrido de ácido dicarboxílico não saturado ou imida ou suas misturas, e um monômero copolimerizável;

B-3). misturas ou produtos da reação de elastômeros e do copolímero da alínea B-1) ou terpolímero da alínea B-2);

B-4). misturas compreendendo um polímero de um composto aromático de vinilo e de um poliéter de arileno e opcionalmente um elastômero;

B-5). copolímeros e terpolímeros de um composto aromático de vinilo com um éster acrílico e/ou éster acrílico substituído por alquilo;

B-6). produto da reação de um reagente de ácido carboxílico  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado e um copolímero em bloco hidrogenado de um composto aromático de vinilo e um dieno alifático conjugado; e

B-7). policarbonatos;

B-8). copolímeros de enxerto de um monômero mono-etilenicamente insaturado e que origina resinas e um terpolímero de duas alfa-olefinas diferentes e de um dieno não conjugado;

B-9). polímeros acrílicos;

B-10). resinas de nitrilo;

B-11). polímeros acrílicos e de estireno e acrilonitrilo; e

B-12). polímeros de acrilonitrilo-poliiolefina halogenada-estireno ou misturas de dois ou mais polímeros das alíneas B-1)



a B-12); e

C) entre cerca de 1 e cerca de 40% em peso de pelo menos um agente compatibilizante escolhido do grupo que consiste em copolímeros de dibloco, de tribloco, de multibloco e de bloco de enxerto de um composto aromático de vinilo e de um dieno conjugado, ou os seus derivados parcialmente hidrogenados e suas misturas.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de o polímero de olefina da alínea A) ser polietileno, polipropileno ou suas misturas ou copolímeros.

18.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de o polímero B) ser um copolímero B-1) de estireno e anidrido maleico ou B-2) um terpolímero compreendendo estireno, anidrido maleico e um éster acrílico ou éster acrílico substituído por alquila ou B-3) misturas ou produtos da reacção de elastómeros e o copolímero B-1) ou terpolímero B-2).

19.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de o polímero B) ser uma mistura B-4) de um composto aromático de vinilo, um poliéter de fenileno e um elastómero.

20.- Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o elastómero ser um polímero de um dieno conjugado.

21.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de o agente compatibilizante C) ser um copolímero em multibloco de estireno e butadieno, estireno e isopreno ou os seus derivados parcialmente hidrogenados.

22.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de se incluir entre cerca de 45% em peso e cerca de 90% em peso da poliolefina A) e entre cerca de 10% e cerca de 30% em peso de um copolímero de estireno e de anidrido maleico B).

23.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de se incluir ainda:

D) entre cerca de 0,5 e cerca de 20% em peso de pelo menos uma resina que possui fracas propriedades de transmissão de gás e de vapor e que é escolhida do grupo que consiste em polímeros e copolímeros de cloreto de vinilideno, copolímeros de etileno e de álcool de vinilo, poliamidas; e resinas de nitrilo derivadas de mononitrilos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilenicamente insaturados.

24.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de o polímero B) ter uma temperatura de transição vítrea superior a cerca de 75°C.

25.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracteri-

zado pelo facto de o componente D) ser uma resina que se baseia em acrilonitrilo que contém pelo menos 65% de um acrilonitrilo.

26.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de se incluir ainda:

E) pelo menos uma carga, fibra ou suas misturas.

27.- Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo facto de a carga E) ser talco ou carbonato de cálcio e a fibra ser fibra de vidro.

28.- Processo para a preparação de composições poliméricas, caracterizado pelo facto de se misturar:

A) entre cerca de 49% em peso e cerca de 90% em peso de polipropileno;

B) entre cerca de 10% e cerca de 30% em peso de um copolímero de estireno e de anidrido maleico;

C) entre cerca de 2% e cerca de 10% em peso de um copolímero de blocos em estrela ou de multiblocos de estireno e butadieno, estireno e isopreno, os seus derivados halogenados ou as suas misturas; e

E) o restante, talco ou carbonato de cálcio.

29.- Processo para a preparação de composições poliméricas, caracterizado pelo facto de se misturar:

- A) entre cerca de 50% e cerca de 52% em peso de polipropileno;
- B) entre cerca de 18% e cerca de 20% em peso de um copolímero de estireno e anidrido maleico;
- C) entre cerca de 5% e cerca de 7% em peso de um copolímero de blocos em estrela, de multiblocos ou de diblocos de estireno e butadieno ou suas misturas;
- D) entre 0% e cerca de 5% em peso de um copolímero em tribloco de estireno e butadieno; e
- E) cerca de 20% em peso de talco.

30.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável, caracterizada pelo facto de compreender:

- I - pelo menos uma camada de uma composição polimérica misturada de acordo com a reivindicação 1; e
- II - pelo menos uma camada de uma composição polimérica de olefinas.

31.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo facto de a camada da composição polimérica de olefinas ser uma camada de polietileno ou de polipropileno ou os seus copolímeros.

32.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável, caracterizada pelo facto de compreender:

- I - pelo menos uma camada de uma composição polimérica mis-

turada de acordo com a reivindicação 16; e

II - pelo menos uma camada de composição polimérica de olefina.

33.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável de acordo com a reivindicação 32, caracterizada pelo facto de a camada de composição polimérica de olefina ser uma camada de polietileno ou de polipropileno.

34.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável, caracterizada pelo facto de compreender:

I - pelo menos uma camada de uma composição polimérica misturada de acordo com a reivindicação 1; e

II - pelo menos uma camada de uma composição polimérica de barreira.

35.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo facto de a camada de barreira II ser aplicada a partir de uma solução ou de uma dispersão do polímero de barreira no seio de um líquido orgânico ou de água.

36.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável, caracterizada pelo facto de compreender:

I - pelo menos uma camada de uma composição polimérica mis-

turada de acordo com a reivindicação 1; e

II - pelo menos uma camada de um polímero de vinilo aromático ou alifático.

37.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável de acordo com a reivindicação 36, caracterizada pelo facto de se aplicar a camada de polímero de vinilo (II) a partir de uma solução ou de uma dispersão do polímero de vinilo no seio de um líquido orgânico ou de água.

38.- Processo para a preparação de um artigo moldado tendo uma forma pretendida, caracterizado pelo facto:

- A) de se alimentar uma folha de composição polimérica misturada de acordo com a reivindicação 1 a um dispositivo de aquecimento;
- B) de se aquecer a referida folha até ao seu ponto de amolecimento; e
- C) de se alimentar a folha amolecida a um dispositivo de deformação em que é moldada de maneira a obter-se artigos moldados com a forma pretendida.

39.- Processo para a preparação de um artigo moldado, caracterizado pelo facto de se submeter uma composição polimérica obtida de acordo com a reivindicação 1 a uma operação de extrusão, coextrusão, termodeformação, moldação com sopragem, moldação por injeção, moldação por compressão, laminação, calandragem, estam-

pagem, pultrusão, formação de espuma ou revestimento em cunho de extrusão de fibras contínuas.

40.- Processo para a preparação de um artigo moldado, caracterizado pelo facto de se submeter uma composição polimérica obtida de acordo com a reivindicação 16, a uma operação de extrusão, coextrusão, termodeformação, moldação com sopragem, moldação por injeção, moldação por compressão, laminação, calandragem, estampagem, pultrusão, formação de espuma ou revestimento em cunho de extrusão de fibras contínuas.

41.- Estrutura de camadas múltiplas obtida por coextrusão, caracterizada pelo facto de pelo menos uma camada compreender a composição de acordo com a reivindicação 1.

42.- Estrutura de camadas múltiplas obtida por coextrusão, caracterizada pelo facto de pelo menos uma camada compreender a composição de acordo com a reivindicação 16.

43.- Estrutura de camadas múltiplas obtida por coextrusão de acordo com a reivindicação 41, caracterizada pelo facto de pelo menos uma camada adicional compreender polietileno ou polipropileno.

44.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracteriza-

do pelo facto de se incluir ainda um material de sucata que tem a mesma composição obtido numa operação de moldação anterior usando a composição polimérica preparada pelo processo de acordo com a reivindicação 1.

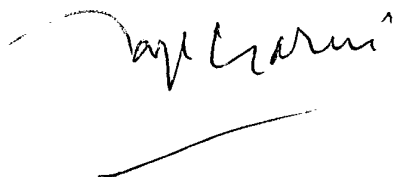
45.- Estrutura de camadas múltiplas termodeformável, caracterizada pelo facto de compreender:

I - pelo menos uma camada de composição polimérica obtida de acordo com a reivindicação 44; e

II - pelo menos uma camada de composição polimérica misturada obtida de acordo com a reivindicação 1,

Lisboa, 23 de Fevereiro de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial





R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS  
COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMEROS DE ESTIRENO EM BLOCO  
E ARTIGOS PRODUZIDOS A PARTIR DELAS"

Descreve-se um processo para a preparação de composições poliméricas mediante mistura de (A) um polímero de olefina, (B) pelo menos um segundo polímero que tem uma temperatura de transição vítrea maior do que a temperatura de transição vítrea do polímero de olefina (A) como por exemplo: um copolímero e um terpolímero de estireno e anidrido maleico ou uma maleimida; poliestireno misturado com um poliéter de arileno e, opcionalmente, um elastômero; uma mistura ou o produto da reacção de estireno-anidrido maleico ou um copolímero ou terpolímero de maleimida com elastômeros; policarbonatos, etc., e (C) pelo menos um agente de compatibilização escolhido do grupo que consiste em vários copolímeros em bloco de compostos aromáticos de vinilo e dienos conjugados e os seus derivados parcialmente hidrogenados.

As composições poliméricas misturadas da presente invenção podem ser submetidas a extrusão, coextrusão, termodeformação, moldação com sopragem, moldação por injeção, moldação por com-

pressão, calandragem, laminação, formação de espuma, estampagem, pultrusão ou revestimento de fibras contínuas num cunho de extrusão para se obter artigos moldados úteis numa larga variedade de aplicações.

As composições poliméricas misturadas e compatibilizadas de acordo com a presente invenção possuem excelentes propriedades de distorção térmica assim como excelentes características de resistência mecânica, tenacidade, rigidez, brilho, facilidade de processamento e formação, melhor interacção com as cargas, duzeza, capacidade de aderência e de encolhimento e são dobráveis e tratáveis com micro-ondas.

Lisboa, 23 de Fevereiro de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

