



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

(21) **PI1001001-7 A2**

(22) Data de Depósito: 14/04/2010  
(43) Data da Publicação: 21/06/2011  
(RPI 2111)



(51) *Int.Cl.:*  
C08L 27/06 2006.01  
C08L 27/14 2006.01  
C08L 27/16 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO  
CONTENDO HALOGÊNIO ESTABILIZADA**

(30) Prioridade Unionista: 15/04/2009 US 61/212735

(73) Titular(es): Rohm and Haas Company

(72) Inventor(es): Eric G. Lundquist, Jian-Yang Cho

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO CONTENDO HALOGÊNIO ESTABILIZADA. Esta invenção refere-se a uma estabilização térmica de composições de polímero contendo halogênio, mais particularmente, esta invenção refere-se a uma composição de poli (cloreto de vinila) (PVC) ou cloreto de polivinila clorado (cPVC) compreendendo um estabilizador de alquil estanho e pelo menos um sal de um poliácido polimérico como um sal de ácido policarboxílico suportado sobre um material polimérico.



PI1001001-7

1

“COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO CONTENDO HALOGÊNIO ESTABILIZADA”

Este pedido de patente reivindica o benefício do pedido de patente US depositado anterior número de série 61/212.735, depositado em 15 de abril de 2009, sob 37 CFR 1.55(a).

Esta invenção refere-se à estabilização térmica de composições de polímero contendo halogênio, mais particularmente, esta invenção refere-se a uma composição de poli (cloreto de vinila) (PVC) ou um cloreto de polivinila clorado (cPVC) compreendendo um estabilizador de alquil estanho e pelo menos um sal de um material de poliácido polimérico suportado sobre um substrato polimérico.

É bem conhecido que os polímeros contendo halogênio são normalmente susceptíveis a deterioração induzida por calor e que as propriedades físicas destes polímeros deterioram e que mudanças de cor ocorrem durante o processamento em temperaturas elevadas. As mudanças de cor indesejáveis dentro do polímero com frequência ocorrem dentro dos 5 a 15 minutos, assim como durante os estágios posteriores de processamento térmico. Os exemplos destes polímeros são os polímeros de vinila e vinilideno em que halogênio é fixado diretamente aos átomos de carbono. O poli (cloreto de vinila), cloreto de polivinila clorado, cloreto de polivinilideno, polietileno clorado, fluoreto de polivinilideno, copolímeros de cloreto de vinila e poli (cloreto de vinilideno), são os polímeros mais familiares que requerem estabilização para sua sobrevivência durante a fabricação em tubos, perfis de janelas, laterais, garrafas, coberturas de parede, filmes para embalagem, guarnições espumadas, e semelhantes.

Muito trabalho foi feito no desenvolvimento de estabilizadores térmicos mais efetivos e estabilizadores ao calor com base em organoestanho se tornaram um dos estabilizadores mais eficientes e amplamente usados para PVC rígido. No entanto, o custo elevado de metal estanho tem impactado de modo

significante o equilíbrio de desempenho de custo de estabilizadores à base de estanho tornando os mesmos menos economicamente atraentes. A patente US 5 100 946 procura resolver os problemas da técnica ao prover uma composição de PVC estabilizada contendo um estabilizador e, pelo menos, um sal de metal de um ácido carboxílico tendo, pelo menos, dois grupos carboxila. A referência 5 descreve mercaptídeos de dibutil e octil estanho e/ou mercaptoésteres de alquil estanho com pontes sulfeto combinadas com sais de adipato de dissódio para produzir uma composição de PVC estabilizada. O pedido de patente européia 0107063 descreve o uso de sais citrato de sódio com um tamanho de partícula de 10 menos que 30 microns que pode ser usado para estabilizar os polímeros de cloreto de vinila. Em todos estes casos, o adipato de sódio e citrato de sódio devem ser triturados em um tamanho de partícula pequeno para obter uma boa dispersibilidade e, assim, um bom desempenho na formulação de PVC. Mesmo com partículas trituradas a menos que 30 microns, aspectos como turvação e 15 compatibilidade evitam que estes sais de sódio sejam usados em aplicações de filme PVC transparente. Além disso, sais de sódio que são cristalinos e fundem em temperaturas acima de 150°C apresentam custos adicionais como o uso destes materiais irá levar a deposição em operações de processamento comercial. Assim, um estabilizador de custo mais efetivo e compatível teria um valor 20 significativo para uso na estabilização de polímeros e copolímeros contendo halogênio como PVC.

Verificou-se que a combinação de um sal de um poliácido polimérico suportado sobre um polímero como um auxiliar de processamento polimérico, modificador de impacto polimérico, polímero de cloreto de polivinila, e um estabilizador de alquil estanho melhora o desempenho do 25 estabilizador de alquil estanho e provê um estabilizador ao calor de custo menor e desempenho superior. Apesar do uso de sais de ácido policarboxilato poliméricos, como sais de sódio de ácido poliacrílico, ter sido proposto para estabilizar cloreto de polivinila e cloreto de polivinila clorado em combinação

com estabilizadores de estanho, verificou-se agora que critérios de desempenho importantes, como turvação, índice de amarelecimento e resistência à deposição, só pode ser obtido por coisolamento do sal de poliácido polimérico sobre um suporte de polímero.

5 O efeito sinérgico desejado no desempenho é observado quando o sal de ácido poliácido polimérico é isolado em um polímero e usado em combinação com estabilizadores de alquil estanho e o mais notavelmente com estabilizadores de alquil estanho compreendendo mais do que 25% em peso das espécies de mercaptano de mono alquil estanho.

10 De acordo com um aspecto da presente invenção, provê-se uma composição de polímero contendo halogênio estabilizada compreendendo:

a) mais do que 40% em peso de um material polimérico halogenado;

15 b) 0,01 a 5,0 ppc de um estabilizador de alquil estanho compreendendo uma mistura de estabilizador de mono alquil estanho e estabilizador de diaquil estanho em que o estabilizador de mono alquil estanho compreende mais do que 25% em peso do estabilizador de alquil estanho; e

20 c) 0,01 a 20 ppc de um sal de um material de poliácido polimérico isolado em um polímero.

De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, provê-se uma composição de polímero contendo halogênio estabilizada compreendendo:

25 a) mais do que 40% em peso de um material de polímero halogenado em que o material polímero halogenado compreende polímeros e copolímeros de cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno, e fluoreto de vinilideno, e cloreto de polivinila clorado, poletileno clorado ou misturas dos mesmos;

b) mais do que 0,2 ppc de um estabilizador de monoalquil

estanho; e

c) 0,01 a 20 ppc de um sal de um poliácido polimérico suportado em um material de polímero.

Como usado aqui por "poliácido polimérico," significa-se um material polimérico com um MW mais do que 1000 contendo 2 ou mais grupos ácidos.

Como usado aqui por "alquila" significa uma cadeia de hidrocarboneto.

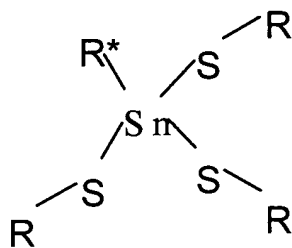
Como usado aqui por "ppc" significa parte por 100 partes de polímero halogenado, isto é, PVC.

Como usado aqui por "composição PVC" significa-se um poli (cloreto de vinila) (PVC) ou uma composição de cloreto de polivinila clorado (cPVC). Aqui, os termos "PVC" e "mistura polimérica contendo halogênio" ou outros são usados interpermutáveis.

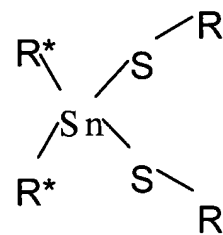
Como usado aqui por "hidrocarbila" significa-se um grupo hidrocarboneto contendo carbono e hidrogênio.

Todas as percentagens são percentagens de peso, e todas as temperaturas são em °C, salvo indicado em contrário. Percentagens de estabilizador de mono alquil estanho e estabilizadores de di alquil estanho são representadas como percentagens em peso das espécies de estabilizador de alquil estanho usadas.

Como usado aqui, por "estabilizadores de alquil estanho" significam-se misturas de mercaptanos de mono e di alquil estanho que podem ser representadas pelas seguintes fórmulas:



Monoalquila



Dialquila

onde  $R^*$  = metila, butila, octila, ou grupo fenil hidrocarbila,  $R$  = é um grupo hidrocarbila substituído ou não substituído,  $R = R^1-O-C(=O)-R^2$ ,  $R = R^1-C(=O)-O-R^3$ , onde  $R^1$  é um grupo  $C_1-C_{20}$  hidrocarbila e  $R^2$  é um grupo hidrocarbila substituído ou não substituído e  $R^3$  é um grupo hidrocarbila substituído ou não substituído ou hidrogênio.

A presente invenção refere-se a uma composição de polímero contendo halogênio estabilizada. A composição de polímero contendo halogênio estabilizada compreende um material polimérico em que o material polimérico compreende uma composição polimérica contendo halogênio, pelo menos um estabilizador de alquil estanho, e pelo menos um sal de um poliácido polimérico onde o poliácido é um ácido carboxílico, ácido sulfônico, ácido fosfórico, ou ácido fosfônico tendo pelo menos dois grupos ácidos.

O material polimérico pode ser um material polimérico rígido, ou um material polimérico flexível plastificado com um plastificante não clorado. Por rígido, significa-se que o polímero não contém substancialmente plastificante. Por flexível, significa-se que o polímero contém plastificante. Plastificantes apropriados incluem, mas não são limitados aos ésteres de ftalato, assim como adipatos, azelatos, fosfatos, e óleo epoxidado. Um plastificante comumente usado é di (2-etil-hexil) ftalato (DOP). Outros plastificantes utilizáveis incluem fosfato de tricresila, ftalato de dibutila, sebacato de dibutila, fosfato de tributila, ésteres epoxidados, ftalato de dioctila, fosfato de trioctila, sebacato de dioctila e adipato, e vários polímeros de peso molecular elevado, como ésteres de poli (propileno glicol) são agora amplamente utilizados como plastificantes para as vinilas. O teor de plastificante varia amplamente de acordo com o uso final do material, mas tipicamente é de 10 a 60 por cento em peso.

Contempla-se que o material polimérico contendo halogênio compreende um homopolímero de poli (cloreto de vinila).

Polímeros contendo halogênio que são estabilizados incluem, mas não são limitados a, poli (cloreto de vinila), poli (cloreto de vinila) clorado e cloreto de polivinilideno com homopolímeros de poli (cloreto de vinila) sendo favorecidos. Os polímeros contendo halogênio podem incluir copolímeros com acetato de vinila, cloreto de vinilideno, metacrilatos, acrilatos, estireno, fumarato de dialquila ou maleato, ou outros alquil ésteres de ácidos mono-olefínicos, assim como, misturas e ligas com resinas termoplásticas. O polímero contendo halogênio pode incluir polímero de polivinil halogênio, incluindo o poli (cloreto de vinila), apesar de outros, como o brometo ou fluoreto, poderem ser usados. Também são utilizáveis as poliolefinas halogenadas como polietileno clorado.

Em geral, polímeros contendo halogênio são composições de polímero de halogeneto de vinila incluindo homopolímeros de monômeros de halogeneto de vinila, copolímeros de monômeros de halogeneto de vinila com outros monômeros e incluindo tanto copolímeros em bloco como de enxerto, e ligas, blendas e misturas de polímeros de halogeneto de vinila com outros polímeros.

Polímeros utilizáveis na composição da presente invenção incluem: copolímeros de cloreto de vinila com um monômero etilenicamente insaturado copolimerizável como cloreto de vinilideno, acetato de vinila, butirato de vinila, benzoato de vinila, fumarato de dietila, maleato de dietila, outros fumaratos e maleatos de alquila, propionato de vinila, acrilato de metila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de butila, acrilato de etila e outros acrilatos de alquila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilatos de butila, metacrilato de hidróxi-etila e outros metacrilatos de alquila, cloroacrilato de alfa metila, estireno, vinil éteres como éter de vinil etila, éter de vinil cloroetila, éter de vinil fenila, vinil cetonas como vinil metil cetona, vinil fenil cetona, tricloroetileno, 1-fluoro-1-cloro-etileno, acrilonitrila, cloroacrilonitrila, diacetato de alilideno, diacetato de cloroalilideno, e etileno e

propileno.

Misturas de polímeros utilizáveis na presente invenção incluem misturas de: poli (cloreto de vinila) e poli (etileno), poli (cloreto de vinila) e poli (metacrilato de metila), poli (cloreto de vinila) e poli (metacrilato de butila), poli (cloreto de vinila) e poliestireno; poli (cloreto de vinila) e copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, e poli (cloreto de vinila) e poli (acrilato de metila).

Misturas de polímeros utilizáveis na prática desta invenção podem compreender misturas físicas de pelo menos duas espécies poliméricas distintas onde uma das espécies poliméricas compreende uma matriz ou fase contínua do polímero contendo halogênio. Contempla-se que a composição da presente invenção inclui as formas de realização onde o material polimérico contendo halogênio é 100 por cento da mistura polimérica. O material polimérico não contendo halogênio na mistura polimérica pode compreender 40% alternativamente 25%, ou alternativamente 10% da composição de polímero contendo halogênio.

Esta invenção é uma formulação compreendendo de 40 a 99,9% em peso de um ou mais polímeros halogenados e 0,1 a 5% em peso de um estabilizador de alquil estanho. No caso do estabilizador de alquil estanho, a formulação compreende uma mistura de estabilizadores de mono e di alquil em que o teor de mercaptano de mono alquil estanho compreende mais do que 25% em peso. Composições de estabilizador alternado compreendem mais do que 30%, 40%, 50%, 70%, 80% ou 90% em peso de mercaptano de mono alquil estanho.

Exemplos utilizáveis de estabilizadores de alquil estanho na presente invenção incluem, mas não são limitados a, mercaptanos de mono e di metil estanho como dodecilmercaptídeos de mono e dimetil estanho, mercaptanos de mono e di octil estanho como dodecilmercaptídeos de mono e dioctil estanho, mercaptanos de mono e dibutil estanho como

dodecilmercaptídeos de mono e dibutil estanho e mercaptoésteres de mono e di metil estanho como tioglicolatos de 2-etil-hexila de mono e di metil estanho e ésteres mercapto reverso como mercaptoetiloleatos e mercaptoetiltalatos de mono e di metil estanho. Preferidos são estabilizadores de metil e octil estanho que não contém pontes de sulfeto entre centros de metal estanho.

Os sais dos poliácidos poliméricos podem ser sais de metal como sódio, potássio, cálcio, magnésio e lítio ou podem ser aminas.

Exemplos de tais sais de um poliácido polimérico incluem, mas não são limitados a, homopolímeros e copolímeros neutralizados de ácido acrílico, ácido itacônico, anidrido maleico, ácido maleico e ácido metacrílico com estireno e monômeros de éster (met) acrílico. Copolímeros como, por exemplo, sal de sódio de ácido copoliacrílico de metacrilato de polimetila, sal de sódio de ácido copoliacrílico de acrilato de polibutila, sal de sódio de ácido copoliacrílico de metacrilato de polibutila, sal de sódio de ácido polimaleico e ácido copoliacrílico, sal de sódio de ácido poliestireno de copoli(met) acrílico também são utilizáveis. Os sais de polímeros e copolímeros de metacrilato de fosfoetila, ácido vinilfosfônico e ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico também são utilizáveis.

Prefere-se que o peso molecular determinado usando cromatografia de exclusão de tamanho padrão com índice refrativo e espectroscopia de massa de ionização/dessorção a laser auxiliada por matriz para determinar o peso molecular médio dos sais dos poliácidos poliméricos esteja entre 1.000 daltons e 100.000 daltons. Pesos moleculares alternativos dos sais dos poliácidos estão entre 1.000 e 10.000 daltons.

Verificou-se que é benéfico e preferido que o sal do poliácido polimérico seja suportado sobre um suporte de polímero como um auxiliar de processamento polimérico, modificador de impacto polimérico, ou cloreto de polivinila. Por exemplo, o sal do poliácido polimérico pode ser dissolvido em

água e então adicionado a uma emulsão aquosa de um modificador de impacto, auxiliar de processamento ou cloreto de polivinila e então secado por pulverização ou isolado junto para formar um pó íntimo de suporte de polímero e o sal do poliácido polimérico. Alternativamente, a solução aquosa do sal do poliácido polimérico pode ser misturada com o suporte de polímero e a água removida via um processo de secagem. O requerente acredita que este processo permite ao poliácido polimérico ser mais bem disperso na mistura e mais ativo do que usando um sal de poliácido foi secado por pulverização sozinho.

10 A quantidade do estabilizador de alquil estanho e de sal de um poliácido polimérico pode variar para atingir a estabilidade requerida para as condições de processamento particulares e polímero de halogênio usado. O uso do sal de poliácido polimérico acima permite ao composto de PVC alcançar uma estabilidade térmica equivalente com o uso de menos estabilizador à base de estanho. Verificou-se que a quantidade de estabilizador de alquil estanho pode ser reduzida até 50 por cento em peso com estabilização e retenção da cor equivalentes ou melhores. Tipicamente, as composições contêm de 0,01 a 5,0, alternativamente de 0,1 a 3,0, alternativamente de 0,1 a 2,0, ou alternativamente de 0,3 a 1,5 partes por cem de estabilizador de alquil estanho por cem partes de polímero halogenado.

20 Tipicamente, as composições contêm de 0,01 a 5,0, alternativamente de 0,1 a 3,0, alternativamente de 0,1 a 2,0, ou alternativamente de 0,2 a 1,5 partes por cem de um sal de um poliácido polimérico, por cem partes de polímero halogenado.

25 Tipicamente, composições contêm de 0,1 a 20,0 ou alternativamente de 0,2 a 15,0 partes por cem de um sal de um poliácido polimérico suportado sobre um material polimérico, por cem partes de um polímero halogenado.

Estabilizadores utilizáveis à base de estanho na presente

invenção podem incluir estabilizadores de organoestanho incluindo estabilizadores de estanho à base de mercapto-éster e mercaptídeo. Exemplos apropriados utilizáveis de estabilizadores de alquil estanho na presente invenção incluem, mas não são limitados a mercaptanos de mono e di alquil estanho como dodecilmercaptídeos de mono e dialquil estanho, mercaptoésteres de mono e di alquil estanho como tioglicolatos de 2-etil-hexila de mono e di alquil estanho e ésteres mercapto reverso como mercaptoetiloleatos e mercaptoetiltalatos de mono e di alquil estanho.

Exemplos utilizáveis de estabilizadores de alquil estanho na presente invenção incluem estabilizadores de metil estanho e estabilizadores de octil estanho. Exemplos de estabilizador de estanho apropriados incluem, mas não são limitados a, mercaptanos de mono e di metil estanho e mercaptanos de mono e di octil estanho. Estabilizadores de metil estanho apropriados incluem, mas não são limitados a dodecilmercaptídeos de mono e dimetil estanho, mercaptoésteres de mono e di metil estanho como tioglicolatos de 2-etil-hexila de mono e di metil estanho e ésteres de mercapto reverso como mercaptoetiloleatos e mercaptoetiltalatos de mono e di metil estanho. Exemplos de estabilizador de octil estanho apropriados incluem, mas não são limitados a, dodecilmercaptídeos de mono e dioctil estanho, mercaptoésteres de mono e di octil estanho como tioglicolatos de 2-etil-hexila de mono e di octil estanho e ésteres mercapto reversos como mercaptoetiloleatos e mercaptoetiltalatos de mono e di octil estanho.

As composições de polímero contendo halogênio estabilizadas da presente invenção podem ser compostas por extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro e calandragem, e podem ser formadas em tais artigos acabados como fibras, fios e cabos, laterais, perfis para janelas, folha espumada, tubos, juntas de cotovelo, e outras conexões de tubos, filme, folhas e garrafas. As composições de polímero contendo halogênio estabilizadas

podem ser misturadas com outros ingredientes como corantes, pigmentos, agentes à prova de fogo, lubrificantes internos e externos, modificadores de impacto, e auxiliares de processamento, agentes de sopro, cargas e com outros aditivos para evitar, reduzir ou mascarar descoloração ou deterioração causadas por aquecimento, envelhecimento, exposição à luz ou intempéries do tempo.

Os seguintes exemplos ilustram a presente invenção. Os exemplos não devem ser construídos como limitando a invenção. Partes são partes por cem partes de resina (ppc), salvo indicado ao contrário.

#### EXEMPLOS

A estabilidade dinâmica das composições pode ser monitorada com um reômetro, como um reômetro BRABENDER<sup>®</sup> PLASTICORD ou em um moinho de 2 rolos, como um moinho Collin<sup>®</sup>. O desempenho das várias composições de aditivo de estabilizador é indicado por tempo de estabilidade em minutos. Tempo de estabilidade pode ser definido com base em um índice de amarelecimento de amostras tomadas durante um período de tempo. A amostra é colocada em uma câmara de amostra do reômetro de torque e aquecida à medida que o rotor gira. Inicialmente, um tempo de fusão é determinado. O tempo de fusão é o tempo para o pó se tornar fundido. O torque de fusão é uma medida do trabalho em tempo de fusão em metro gramas. À medida que a amostra se torna fundida e a viscosidade diminui, o torque diminui. A amostra alcança um torque de equilíbrio em um tempo de equilíbrio (minutos) que permanece substancialmente constante ou diminuindo levemente. A composição permanece em um estado fundido, como indicado pelo valor de torque de equilíbrio. Quando a composição começa a reticular, um aumento no torque é observado. O termo tempo de estabilidade é o tempo para a composição começar a degradar ou reticular, como mostrado por um aumento no torque acima do valor de torque de equilíbrio menos o tempo

de fusão.

As medições de peso molecular foram conduzidas em soluções aquosas usando cromatografia por exclusão de tamanho padrão com índice refrativo e espectroscopia de massa de ionização/dessorção a laser auxiliada por matriz para determinar os pesos moleculares médios.. Separações SEC foram realizadas em 20 mM de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a 1 ml/min usando conjunto de coluna SEC composto de duas colunas PLaquagel-OH (300 x 7,5 mm ID) recheadas com gel hidrofílico (tamanho de poro; 30A, tamanho das partículas 8  $\mu\text{m}$ ) comprados de Polymer Laboratories, parte de Varian (Church Stretton, UK). 100  $\mu\text{m}$  de amostra foram submetidos à separação de SEC. Os espectros de massa MALDI-TOF foram adquiridos em um instrumento Bruker Daltonics Ultraflex equipado com um laser de nitrogênio ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ ). No experimento MALDI, ~20 mg de IAA foram dissolvidos em 1 ml de ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) como matriz MALDI. Cada uma das frações SEC foi pré-misturada com solução de matriz em uma relação de 1:20. Um  $\mu\text{l}$  da mistura foi então colocado na placa de marcação da amostra e secado ao ar para análise MALDI-MS.

#### Poliácido não polimérico

Adipato dissódico triturado em menos do que 100 microns

#### 20 Poliácidos poliméricos

Poliácido de polímero A = Acumer<sup>TM</sup> 1010 é comercialmente disponível de Rohm e Haas Company. Ele é uma solução aquosa a 44% do sal de sódio de ácido poliacrílico.  $M_w$  médio = 2.100 daltons com  $M_n = 1.500$ . pH = 7,4.

25 Poliácido de polímero B = copolímero de ácido poliacrílico a 82% e acrilato de polibutila a 18%. A um frasco de 1000 ml equipado com um condensador, nitrogênio, termopar e agitador, são adicionados 500 gramas de isopropanol. O reator é aquecido a 78°C e uma mistura de monômero consistindo de 30 gramas de isopropanol, 90 gramas de ácido acrílico, 20

gramas de acrilato de butila e 2 gramas do iniciador t-amilperoxipivalato iniciador é alimentada a uma taxa de 2 ml/min durante um período de noventa minutos. Após completar a alimentação, a reação foi aquecida durante 60 minutos a 78°C. Após 60 minutos, 1 grama de t-amilperoxipivalato foi adicionado e a reação aquecida durante mais 6 horas. Depois a reação foi completada, o isopropanol foi removido sob vácuo e então o produto foi neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio aquoso a um pH de 7,2. Esta solução aquosa de sólidos a 54% de copolímero de ácido poliacrílico sal de sódio de acrilato de copolibutila tem um Mw de 2.976 daltons e Mn de 1.521.

Poliácido polimérico C = poliácido A de polímero secado por pulverização.

#### Poliácidos poliméricos suportados em polímero

A 1 parte de um látex de acrílico aquoso de Paraloid™K-175 a 52,5% de sólidos foi adicionada 0,67 parte de uma solução aquosa de sólidos a 26% de sal de sódio de ácido poliacrílico Acumer™ 1010. Esta mistura foi alimentada em uma unidade de secagem por pulverização para produzir um pó seco de Paraloid™ K-175 contendo 25% de Acumer 1010. Este pó é referido como K-175A.

A 1 parte de um látex acrílico aquoso de Paraloid™K-445 a 50,0% de sólidos foi adicionada 0,17 parte de uma solução aquosa de sólidos a 26% de sal de sódio de ácido poliacrílico Acumer™ 1010. Esta mistura foi alimentada em uma unidade de secagem por pulverização para produzir um pó seco de Paraloid™ K-445 contendo 8% de Acumer 1010. Este pó é referido como K-445A.

A 1 parte de Paraloid™BTA707 foi adicionada 0,023 parte de sal de sódio de ácido poliacrílico Acumer™ 1010 em água (44% de sólidos). Esta mistura foi misturada junto e secada em ar para dar um pó seco de Paraloid™BTA-707 contendo 1,0% de sal de sódio de ácido poliacrílico

Acumer™ 1010. Este pó é referido como BTA-707A.

A 1 parte de um polímero de cloreto de polivinila seco foi adicionada 0,50 parte de uma solução de sólidos a 44% de sal de sódio de ácido poliacrílico Acumer™ 1010. Esta mistura foi misturada junto e secada  
5 ao ar para dar um pó seco de PVC contendo 18% de sal de sódio de ácido poliacrílico Acumer™ 1010.

#### Estabilizadores de estanho

Segue-se uma listagem de estabilizadores à base de estanho usados nos exemplos:

10 Estabilizador A = 90% tri 2-etil-hexiltioglicolato de monometilestano, 10% bis 2-etil-hexiltioglicolato de dimetilestano.

Estabilizador B = 60% tri 2-etil-hexiltioglicolato de monometilestano, 40% bis 2-etil-hexiltioglicolato de dimetilestano.

15 Estabilizador C = 45% tri 2-etil-hexiltioglicolato de monometilestano, 55% bis 2-etil-hexiltioglicolato de dimetilestano.

Estabilizador D = 27% tri 2-etil-hexiltioglicolato de monometilestano, 73% bis 2-etil-hexiltioglicolato de dimetilestano.

Estabilizador E = 25% tri etil-hexiltioglicolato de monoetil estanho, 75% bisetil-hexiltioglicolato de dioctilestano.

20 Estabilizador F = 53% tri etil-hexiltioglicolato de monoctilestano, 47% bisetil-hexiltioglicolato de dioctilestano.

#### **Exemplo 1. Película de PVC opaca**

Tabela 1. Formulação de PVC

Solvin K58 PVC (Solvay)	75 ppc
Copolímero de acetato de vinila	25 ppc
Advalube™ F1060L (dioleato de glicerol, Rohm e Haas Company)	0,8 ppc
Advalube™ E2100 (lubrificante de éster pentaeritritol, Rohm e Haas Co.)	0,4 ppc
Paraloid™ BTA-736s (modificador de impacto, Rohm e Haas Company)	6 ppc
Paraloid™ K-175 (auxiliar de processamento acrílico, Rohm e Haas Company)	0,75 ppc
Paraloid™ K-120ND (auxiliar de processamento acrílico, Rohm e Haas Company)	0,5 ppc
Estabilizador	
TiO <sub>2</sub>	5 ppc
K-175 A (auxiliar de processamento acrílico contendo 25% de poliácido polimérico A)	

226,9 gramas da mistura acima incluindo o estabilizador foram adicionados entre os roletes aquecidos a 195 °C. A velocidade do rolete para o rolete frontal foi 26 RPM e a do rolete traseiro foi 20 RPM. As amostras de PVC quentes foram tomadas dos roletes nos tempos indicados e o amarelecimento (indicação de estabilidade térmica) medido em um Labscan usando método ASTM D-1925. Os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2

Estabilizador	A	A	B	B	D	D
% mono	90	90	60	60	27	27
ppc	1,35	1,01	1,35	1,01	1,35	1,01
Paraloid™ K-175	0,75	0	0,75	0	0,75	0
Paraloid™ K-175A	0	1,00	0	1,00	0	1,00
Índice de amarelecimento ASTM D-1925)						
4 min	4,11	3,65	4,05	4,07	5,06	5,26
8 min	7,2	6,86	7,33	7,53	9,47	9,37
12 min	41,91	10,65	42,19	11,44	42,27	14,37
16 min		39,92		25,65		32,25
18 min				58,33		58,52

### Exemplo 2. Película de PVC translúcido

Tabela 3. Formulação de PVC

Oxi 195F PVC (Occidental Chemical)	100 ppc
Advax 280 (lubrificante de éster, Rohm e Haas Company)	0,79 ppc
Advalube™ F1060L (dioléato de glicerol, Rohm e Haas Company)	0,68 ppc
Advalube™ E2101 (lubrificante de éster pentaeritritol, Rohm e Haas Company)	0,23 ppc
Paraloid™ BTA-707 (modificador de impacto MBS, Rohm e Haas Company)	10 ppc
Paraloid™ K-175 (auxiliar de processamento acrílico, Rohm e Haas Company)	0,85 ppc
Estabilizador	
Tonalizador	0,002
Paraloid™ BTA-707 A (contém 1% de poliácido polimérico A)	10 ppc

10 226,9 gramas da mistura acima incluindo o estabilizador foram adicionados entre os roletes aquecidos a 195°C. A velocidade do rolete para o rolete frontal foi 26 RPM e a do rolete traseiro foi 20 RPM. As amostras de PVC quentes foram tomadas dos roletes nos tempos indicados e o amarelecimento (indicação de estabilidade térmica) medido em um Labscan

usando método ASTM D-1925. As medições de turvação foram conduzidas no HunterLab ColorQUEST Sphere com DP-9000. A medição foi feita no modo de transmitância usando uma fonte de luz/observador de ângulo a 2°. O instrumento foi padronizado seguindo procedimento de padronização do Hunter Lab. Os resultados são apresentados na tabela 4.

Tabela 4.

Estabilizador	A	A	B	B	D	D
% mono	90	90	60	60	27	27
ppc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
BTA-707 ppc	10	0	10	0	10	0
BTA-707 A ppc (contém 1% poliácido polimérico A)	0	10	0	10	0	10
Turvação da película a 2 min	6,56	8,07	6,01	5,14	5,75	6,13
Índice de amarelecimento (ASTM D-1925)						
4 min	7,15	7,48	8,48	10,26	11,79	10,19
8 min	13,14	13,63	15,20	15,22	19,71	16,37
12 min	25,69	22,32	26,48	23,39	30,54	23,04
16 min	58,46	39,78	58,39	38,18	55,46	34,47
20 min	145,68	79,81	160,69	81,72	186,59	56,47
24 min		151,48		161,27		122,48

### Exemplo 3. Película PVC translúcida

Tabela 5. Formulação de PVC

Oxi 195F PVC (Occidental Chemical)	100 ppc
Advawax™ 280 (lubrificante de éster, Rohm e Haas Company)	0,79 ppc
Advalube™ F1060L (dioléato de glicerol, Rohm e Haas Company)	0,68 ppc
Advalube™ E2101 (lubrificante de éster pentaeritritol, Rohm e Haas Company)	0,23 ppc
Paraloid™ BTA-707 (modificador de impacto MBS, Rohm e Haas Company)	10 ppc
Paraloid™ K-175 (auxiliar de processamento acrílico, Rohm e Haas Company)	0,75 ppc
Estabilizador	
Tonalizador	0,002
Paraloid™ K-175A (contém 25% de poliácido polimérico A)	
Adipato dissódico	

220 gramas da mistura acima incluindo o estabilizador foram adicionados entre os roletes aquecidos a 195°C. A velocidade do rolete para o rolete frontal foi 26 RPM e a do rolete traseiro foi 20 RPM. A amostra de PVC quente foi tomada a 4 e minutos e o amarelecimento e turvação medidos. O amarelecimento (uma indicação de estabilidade térmica) foi medido em um Labscan usando método ASTM D-1925. As medições de turvação foram conduzidas em HunterLab ColorQUEST Sphere com DP-9000. A medição foi feita no modo de transmitância usando uma fonte de luz/observador de ângulo a 2°C. O instrumento foi padronizado seguindo

procedimento de padronização do HunterLab . Os resultados são apresentados na tabela 6.

Tabela 6

Estabilizador	D	D	D
% mono	27	27	27
ppc	1,35	1,1	1,1
K-175 ppc	0,75	0	0,75
K-175A ppc	0	1,0	0
Adipato dissódico	0	0	0,25
Turvação da película a 4 min	3	8	27
Índice de amarelecimento a 4 min	4,2	4,3	5,3

#### Exemplo 4. PVC translúcido

5

Tabela 7. Formulação de PVC

Oxi 195F PVC (Occidental Chemical)	100 ppc
Advawax 280 (lubrificante de éster, Rohm e Haas Company)	0,79 ppc
Advalube <sup>TM</sup> F1060L (gliceroldioleato, Rohm e Haas Company)	0,68 ppc
Advalube <sup>TM</sup> E2101 (lubrificante de éster pentaeritritol, Rohm e Haas Company)	0,23 ppc
Paraloid <sup>TM</sup> BTA-707 (modificador de impacto MBS, Rohm e Haas Company)	10 ppc
Paraloid <sup>TM</sup> K-175 (auxiliar de processamento acrílico, Rohm e Haas Company)	0,85 ppc
Estabilizador	
Tonalizador	0,002
Poliácido polimérico C	10 ppc
Poliácido polimérico B	
Poliácido polimérico A	
Paraloid <sup>TM</sup> K-175A	

226,9 gramas da mistura acima incluindo o estabilizador foram adicionados entre os roletes aquecidos a 195 °C. A velocidade do rolete para o rolete frontal foi de 26 RPM e o rolete traseiro foi 20 RPM. As amostras de PVC quentes foram tomadas dos roletes nos tempos indicados e o amarelecimento (indicação de estabilidade térmica) medido em um Labscan usando método ASTM D-1925. Os resultados são apresentados na tabela 8.

10

Tabela 8.

Estabilizador	B	B	B	B	B	D	D	D	D*	E	E	F	F
% mono	60	60	60	60	60	27	27	27	27	25	25	53	53
ppc	1	0,75	0,75	0,75	0,75	1	0,75	0,75	0,75	1	0,75	1	0,75
K-175 ppc	0,85	0	0,85	0,85	0,85	0,85	0	0,85	0,85	0	0	0,85	0
K-175A ppc	0	1,10	0	0	0	0	1,10	0	0	0	1,10	0	1,10
Poliácido polimérico A (solução aquosa) ppc	0	0	0,58	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Poliácido polimérico B (solução aquosa) ppc	0	0	0	0,46	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Poliácido polimérico C (poliácido polimérico A secado por pulverização) ppc	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0	0	0	0	0
Índice de amarelecimento ASTM D-1925													
4 min	9,2	9,6	11,0	12,1	15,9	15,7	15,7	14,7	8,4	9,3	9,0	9,7	9,7
8 min	15,0	16,2	20,0	18,4	22,5	26,2	26,2	25,1	17,2	19,9	15,1	17,4	17,4
12 min	31,3	29,6	38,1	32,8	35,3	37,3	37,3	37,7	34,9	42,3	30,0	36,2	36,2
16 min	92,8	57,8	80,6	67,8	58,6	56,9	56,9	65,7	79,0	77,5	73,3	78,2	78,2
18 min	156,2	79,0	130,8	100,6	99,6	71,5	71,5	109,2	132,7	102,1	108,0	98,4	98,4
20 min	161,5	114,1	170,7	148,0	182,3	92,3	92,3	181,4	182,7	128,0	138,5	113,2	113,2

\* elevada turvação notada

**Exemplo 5. Formulação de PVC****Tabela 9. Formulação de PVC**

Material	Companhia	PPC
PVC (Formolon F614 (K = 59))	Formosa Plastics	100
Estabilizador		
Estearato de cálcio	Compton	1,3
Cera de parafina (Amerilube XL165)	American Synthol	0,8
Cera de PE oxidado (*AC-629A)	Honeywell	0,20
Lubrificante (Advalube B3310)	Rohm e Haas	0,60
auxiliar de processamento Paraloid™ K175	Rohm e Haas	2
auxiliar de processamento Paraloid™ K445		
auxiliar de processamento Paraloid™ K445A		
Dióxido de titânio (Tiona RCL-4)	Millennium Chemicals	2,5
Carbonato de cálcio (Omyacarb UFT)	Omya Inc.	10

A um reômetro Brabender aquecido a 190°C foram carregados 65 gramas da formulação PVC. Enquanto misturando a 60 rpm e aquecendo a 190°C, as amostras de PVC quentes foram tomadas do recipiente de mistura nos tempos indicados e o amarelecimento (indicação de estabilidade térmica) medido em um Labscan usando método ASTM D-1925. Os resultados são apresentados na tabela 10.

**Tabela 10.**

Estabilizador	D	D	D	C
% mono	27	27	27	45
ppc	2,5	1,88	1,75	1,63
K-445 ppc	11			
K-445A ppc		11	11	11
Índice de amarelecimento (ASTM D-1925)				
6 min	5,2	6,1	6,4	6,8
12 min	9,2	10,0	11,0	10,9
18 min	14,0	13,6	15,1	15,5
24 min	20,8	17,6	20,7	24,7

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada, caracterizada pelo fato de compreender:

5 a) mais do que 40% em peso de um material polimérico halogenado;

b) 0,01 a 5,0 ppc de um estabilizador de alquil estanho; e

c) 0,01 a 20 ppc de um sal de um poliácido polimérico suportado sobre um material de polímero para formar a composição de polímero contendo halogênio estabilizada.

10 2. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender:

a) mais do que 40% em peso de um material polimérico halogenado;

15 b) 0,01 a 5,0 ppc de um estabilizador de alquil estanho em que o estabilizador de alquil estanho é um estabilizador de metil estanho ou um estabilizador de octil estanho; e

c) 0,01 a 20,0 ppc de um sal de um poliácido polimérico suportado sobre um material de polímero para formar a composição de polímero contendo halogênio estabilizada.

20 3. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de compreender:

a) mais do que 40% em peso de um material polimérico halogenado;

25 b) 0,01 a 5,0 ppc de um estabilizador de alquil estanho em que o estabilizador de alquil estanho compreende uma mistura de estabilizador de mono alquil estanho e estabilizador de dialquil estanho em que o estabilizador de mono alquil estanho compreende mais do que 25% em peso do estabilizador de alquil estanho; e

c) 0,01 a 20,0 ppc de um sal de um poliácido polimérico

suportado sobre um material de polímero para formar a composição de polímero contendo halogênio estabilizada.

4. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o estabilizador de alquil estanho compreende pelo menos um dentre estabilizadores de mono e dimetil estanho selecionados dentre o grupo compreendendo dodecilmercaptídeos de mono e dimetil estanho, tioglicolato de 2-etil-hexila de mono e di metil estanho e mercaptoetiloleatos ou mercaptoetiltalatos de mono e di metil estanho.

5. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o estabilizador de mono alquil estanho compreende mais do que 40% em peso do estabilizador de alquil estanho.

6. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o sal do material de poliácido polimérico é o sal de ou um ácido poliacrílico, um copolímero de ácido poliacrílico, um ácido polimetacrílico, ou um copolímero de ácido polimetacrílico.

7. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda a composição de polímero contendo halogênio estabilizada compreende um plastificante na quantidade de 10 - 60% em peso da composição total.

8. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada, caracterizada pelo fato de compreender:

a) mais do que 40% em peso de um material de polímero halogenado em que o material polímero halogenado compreende cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno, e fluoreto de vinilideno, e cloreto de polivinila clorado, poletileno clorado ou misturas dos mesmos;

b) 0,01 a 5,0 ppc de um estabilizador de alquil estanho; e

c) 0,01 a 20,0 ppc de um sal de um poliácido polimérico suportado em um material de polímero.

9. Composição de polímero contendo halogênio estabilizada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição de polímero contendo halogênio compreende mais do que 0,4 ppc de um estabilizador de mono alquil estanho.

RESUMO

## “COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO CONTENDO HALOGÊNIO ESTABILIZADA”

5 Esta invenção refere-se a uma estabilização térmica de composições de polímero contendo halogênio, mais particularmente, esta invenção refere-se a uma composição de poli (cloreto de vinila) (PVC) ou cloreto de polivinila clorado (cPVC) compreendendo um estabilizador de alquil estanho e pelo menos um sal de um poliácido polimérico como um sal de ácido policarboxílico suportado sobre um material polimérico.