(11) Número de Publicação: **PT 1945686 E**

(51) Classificação Internacional:
***C08F 290/14*** (2011.01) ***C08L 51/00*** (2011.01)
***C08F 265/04*** (2011.01) ***C08F 291/00*** (2011.01)
***C08K 5/00*** (2011.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2006.10.23**

(30) Prioridade(s): **2005.11.04 FR 0511274**

(43) Data de publicação do pedido: **2008.07.23**

(45) Data e BPI da concessão: **2012.08.29**
**240/2012**

(73) Titular(es):
**COATEX S.A.S.**
**35, RUE AMPÈRE, Z.I. LYON NORD 69730 GENAY** **FR**
**OMYA DEVELOPMENT AG** **CH**

(72) Inventor(es):
**MATTHIAS BURI** **CH**
**JACQUES MONGOIN** **FR**
**PATRICK GANE** **CH**
**OLIVIER GUERRET** **FR**
**JACKY ROUSSET** **FR**

(74) Mandatário:
**MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA**
**RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA** **PT**

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE FABRICO DE UMA RESINA TERMOPLÁSTICA COM RESISTÊNCIA AO IMPACTO**

(57) Resumo:
A INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO DE FABRICO DE UMA RESINA TERMOPLÁSTICA RESISTENTE AOS IMPACTOS CARREGADA POR UM MATERIAL MINERAL OU CARBONÁCEO E CONTENDO EVENTUALMENTE UM MODIFICADOR DE IMPACTO DE NATUREZA ORGÂNICA, POR INTRODUÇÃO, NA REFERIDA RESINA, DE UM POLÍMERO PENTE DISPONDO DE, PELO MENOS, UM MONÓMERO COM INSATURAÇÃO ETILÉNICA SOBRE O QUAL É ENXERTADA PELO MENOS UMA FUNÇÃO ÓXIDO DE POLIALQUILENO. AS RESINAS ENTÃO OBTIDAS, QUE TAMBÉM FAZEM O OBJETO DA INVENÇÃO, APRESENTAM UMA RESISTÊNCIA AO IMPACTO MELHORADA SEM QUE A SUA RIGIDEZ SEJA DEGRADADA.

## RESUMO

**"PROCESSO DE FABRICO DE UMA RESINA TERMOPLÁSTICA COM RESISTÊNCIA AO IMPACTO"**

A invenção refere-se a um processo de fabrico de uma resina termoplástica resistente aos impactos carregada por um material mineral ou carbonáceo e contendo eventualmente um modificador de impacto de natureza orgânica, por introdução, na referida resina, de um polímero pente dispondo de, pelo menos, um monómero com insaturação etilénica sobre o qual é enxertada pelo menos uma função óxido de polialquileno. As resinas então obtidas, que também fazem o objeto da invenção, apresentam uma resistência ao impacto melhorada sem que a sua rigidez seja degradada.

# DESCRIÇÃO

## "PROCESSO DE FABRICO DE UMA RESINA TERMOPLÁSTICA COM RESISTÊNCIA AO IMPACTO"

A presente invenção refere-se ao setor de materiais termoplásticos reforçados aos choques e ao mesmo tempo conservando uma rigidez satisfatória.

A invenção refere-se, à partida, a um processo de fabrico de uma resina termoplástica carregada por um material mineral ou carbonáceo, e contendo eventualmente um modificador de impacto de natureza orgânica, por introdução, na referida resina, de um polímero pente dispondo de, pelo menos, um monómero com insaturação etilénica sobre a qual é enxertada, pelo menos, uma função óxido de polialquileno.

A invenção refere-se também aos materiais termoplásticos assim obtidos, que apresentam uma resistência ao impacto melhorada e uma rigidez conservada, em relação às mesmas composições não contendo os referidos polímeros pente.

No conjunto do presente pedido, a expressão "polímero pente" designa um polímero constituído por um esqueleto essencialmente linear, sobre o qual são enxertados pelo menos 2 segmentos laterais constituídos de, pelo menos, um "macromonómero". O termo "macromonómero" designa um polímero ou um copolímero não solúvel em água, e possuindo pelo menos um grupo terminal dispondo de uma função etilénica insaturada.

Os materiais termoplásticos intervêm em numerosos objetos fabricados porque os seus modos de transformação por

injeção, prensagem, moldagem ou calandragem permitem facilmente a sua realização. Estes materiais são caracterizados pela sua rigidez - critério para o seu uso - e também pela sua temperatura de fusão ou de transição vítrea - critério para a sua transformação - tais como os bem conhecidos dos técnicos, formulador de materiais plásticos, nomeadamente materiais termoplásticos carregados.

Os materiais plásticos são com frequência frágeis e devem ser reforçados para resistir às tensões como impactos ou alongamentos. Um método bem conhecido dos técnicos com o objetivo de melhorar as suas propriedades consiste em adicionar, aos referidos materiais plásticos, aditivos de reforço, denominados no presente pedido através das expressões "modificadores de impacto" ou "modificadores ao choque", ou "aditivos choque" ou ainda "modificadores choque". Estes aditivos são de duas naturezas: orgânica e inorgânica.

Os modificadores choque de natureza orgânica apresentam geralmente comportamentos de tipo elastómeros. De entre estes aditivos, podem citar-se nomeadamente os copolímeros de tipo estireno-butadieno (como os descritos nos documentos WO 2005 / 063 877 ou WO 2004 / 035 678) e as partículas de tipo núcleo-envoltório, contendo nomeadamente compostos (met) acrilatos assim como no núcleo como no envoltório (como descritos nomeadamente nos documentos US 5 773 520 ou WO 2003 / 062 292).

A adição de tais aditivos conduz geralmente a uma diminuição do módulo do material, o que prejudica por conseguinte a sua utilização. O técnico tem então, por reflexo, de adicionar ao material termoplástico cargas minerais ou carbonáceas, como negro de fumo, sílica,

carbonato de cálcio, caulino ou ainda talco, sendo as referidas cargas destinadas a compensar a perda de rigidez induzida pelo aditivo reforçador ao choque. Todavia, tais cargas limitam o comportamento mecânico do material termoplástico, e os técnicos devem então procurar um compromisso entre a rigidez da formulação, e o comportamento mecânico da mesma.

Conhece-se igualmente a utilização de aditivos modificadores de choque de natureza inorgânica, que se apresentam sob a forma de cargas minerais ou carbonáceas. A este título, as referidas cargas, além de sua aptidão para reforçar a resina termoplástica em termos de rigidez como descrito acima, possuem também uma capacidade de melhorar a resistência ao choque da referida resina: é nomeadamente o que revela o documento FR 1 205 258, que descreve as composições termoplásticas à base de policloreto de vinil, cuja resistência aos choques é melhorada por adição de carbonato de cálcio, dióxido de titânio ou negro de fumo. Do mesmo modo, conhece-se, tal como indicado no documento "Mineral additives for the plastic industry" (Applied Technology Service, Plastics, OMYA™ International AG, Ofringen, Suíça), que o carbonato de cálcio, o talco, o caulino, a mica e a wolastonita têm uma influência sobre as propriedades de resistência ao impacto de resinas PVC carregadas; é mesmo precisado que esta resistência é, antes de tudo, governada pela forma das partículas minerais e pela sua compatibilidade para com o material polimérico, sem para isto precisar em que sentido estes fatores afetam a resistência ao impacto. A título de exemplo, a requerente pode citar os carbonatos de cálcio precipitados, comercializados pela SOLVAY™ sob o nome Socal™ 312, e que permitem melhorar a resistência ao impacto das resinas PVC ao mesmo tempo que conservam a sua rigidez e isto, ao se libertar completamente de modificadores de impacto de

natureza orgânica. Todavia, o limite para aumentar a parte de carbonato de cálcio no PVC reside em problemas de solda então encontrados e bem conhecidos dos peritos na técnica.

No caso de um material termoplástico constituído por uma resina, uma carga mineral e na ausência de modificador de impacto de natureza orgânica, como indicado acima, a requerente elaborou um processo que emprega polímeros pente particulares descritos na sequência do presente pedido e que permitem, de modo totalmente surpreendente, melhorar a resistência ao impacto das resinas termoplásticas assim fabricadas, sem, no entanto, alterar a sua rigidez. Neste sentido, os polímeros pente empregues neste processo permitem ao técnico exacerbar o poder de resistência ao impacto da resina carregada, e isto sem diminuir a rigidez da mesma: de tal modo, é a combinação entre a carga mineral ou carbonácea e os referidos polímeros pente que desempenha o papel de modificador de impacto, um tal modificador de impacto tendo um desempenho bem melhor que a carga mineral ou carbonáceo usada sozinha. Esta nova possibilidade constitui uma vantagem técnica muito nítida no domínio do fabrico de materiais termoplásticos.

No caso de um material termoplástico constituído por uma resina, uma carga mineral, e em presença de modificador de impacto de natureza orgânica, o que constitui outra faceta do estado da técnica, o processo elaborado pela requerente permite, graças aos polímeros pente particulares que se emprega, aumentar a resistência ao impacto das resinas termoplásticas sem diminuir, no entanto, a sua rigidez. Neste sentido, o processo de acordo com a invenção desenvolve uma sinergia positiva entre as cargas minerais ou carbonáceas e os aditivos modificadores de impacto orgânicos: os limites do compromisso rigidez/comportamento ao impacto encontram-se, então, reestimulados. De tal modo,

e se for procurado diminuir a quantidade de modificadores de impacto orgânicos, o perito na técnica poderá, a partir da presente invenção, manter os mesmos desempenhos de resistência ao impacto e conservar a rigidez da resina. De acordo com uma outra variante, e se desejar trabalhar a uma taxa constante de modificadores choque de natureza orgânica, o perito na técnica poderá, a partir da presente invenção, melhorar sensivelmente a resistência ao impacto da resina mantendo ao mesmo tempo a sua rigidez.

Em conclusão, o processo de acordo com a invenção constitui uma solução "universal" ao compromisso de resistência ao impacto/rigidez das resinas termoplásticas, porque confere ao perito as vantagens:

- tanto no caso do emprego de um modificador choque orgânico, onde ele permite realizar uma sinergia positiva entre o referido modificador e a carga mineral ou carbonácea: possibilidade de diminuir a quantidade de modificador choque e obter os mesmos desempenhos de resistência ao impacto e de rigidez, ou manutenção desta quantidade mas aumento da resistência ao impacto e conservação da rigidez;
- que sem modificador de choque orgânico: os desempenhos de resistência ao impacto inicialmente aportados pela carga mineral ou carbonácea são "dopados" pela presente invenção, sem portanto degradar a rigidez da resina.

Esta invenção assenta num processo de fabrico de um material termoplástico, contendo:

(a) pelo menos uma resina termoplástica,
(b) pelo menos uma carga mineral ou carbonácea,
(c) eventualmente pelo menos um outro aditivo selecionado de entre um estabilizante térmico e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um

modificador de reologia e/ou um modificador de impacto de natureza orgânica,

e caracterizado por ser introduzido na composição acima citada pelo menos um polímero pente, contendo pelo menos uma função óxido de polialquileno enxertado sobre pelo menos um monómero insaturado etilénico.

Por outro lado, uma outra originalidade da invenção é que o polímero pente que ela emprega pode ser introduzido na composição termoplástica por modos muitos variados que proporcionam flexibilidade ao perito na técnica. A este respeito, o referido polímero pode ser introduzido através da carga mineral ou carbonácea, uma vez que esta seja triturada em presença do referido polímero, tanto em meio seco como em meio aquoso, depois seca, tratada e eventualmente classificada.

O referido polímero pode ser também introduzido através da carga mineral ou carbonácea, esta tendo sido introduzida numa suspensão e/ou numa dispersão aquosa contendo a carga mineral ou carbonácea, e o produto obtido sendo, em seguida, seco, tratado e eventualmente classificado.

O referido polímero pode ser também introduzido sob a forma de pó seco com os outros constituintes a), b) e c) do produto final. A este título, ele pode ter sido previamente misturado com um ou vários destes constituintes, sendo o produto obtido, em seguida, misturado aos outros constituintes.

O referido polímero pode, por fim, ser introduzido numa emulsão e/ou numa suspensão aquosa contendo pelo menos um dos aditivos designados na parte c), isto é, um aditivo selecionado de entre um estabilizante térmico e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um modificador

de reologia e/ou um modificador de impacto de natureza orgânica.

A requerente indica que em questão de tratamento, como indicado acima, se usa, em geral, compostos do tipo de ácidos gordos.

No domínio técnico da invenção, isto é, nas composições termoplásticas eventualmente carregadas, e que apresentam um comportamento ao impacto melhorado, o perito na técnica conhece alguns documentos: trata-se de uma primeira parte do estado da técnica cujo ensinamento é discutido em maior detalhe na sequência do presente pedido.

Por outro lado, nota-se que a requerente também conhece outros documentos que empregam os polímeros pente contendo uma função óxido de polialquileno, mas em domínios técnicos com frequência muito distantes, e tendo em vista resolver problemas bem diferentes. Esta segunda parte do estado da técnica é igualmente discutida a seguir no pedido.

Existe, em princípio, um determinado número de documentos, que tratam do problema de melhoria da resistência ao impacto nas resinas termoplásticas, e que propõem soluções baseadas no emprego de polímeros particulares. Tais documentos são discutidos na sequência do presente pedido. Em prelúdio ao mesmo, a requerente deve, todavia, indicar que nenhum de entre os tais documentos revela nem mesmo sugere a possibilidade de empregar uma carga mineral ou carbonácea nos sistemas termoplásticos que são visados, tendo em vista exacerbar esta resistência ao impacto. Ora, como já foi mencionando, é a presença conjunta dos polímeros descritos na presente invenção e das cargas minerais e carbonáceas que dá, de modo surpreendente, uma resistência ao impacto melhorada, conservando, ao mesmo

tempo, a rigidez da resina: esta é uma das características essenciais da presente invenção.

O documento US 5 506 320 refere-se à melhoria das propriedades de rigidez e de flexibilidade das resinas termoendurecíveis, como nomeadamente as resinas acrílicas, poliésteres, poliuretanos, epóxidos, ou ainda vinil ésteres. A solução fornecida consiste na utilização de polímeros de tipo pente que são cozidos na presença da referida resina, de modo a obter uma mistura homogénea cujas propriedades acima citadas se encontram então melhoradas. Os referidos polímeros dispõem de um esqueleto formado por um polímero com insaturação etilénica sobre o qual são enxertadas cadeias pendentes de tipo poliéter, poliéster, poliestireno ou polimetacrilato. Os exemplos atestam nomeadamente uma rigidez aumentada da resina termoendurecível contendo tais polímeros, em relação às mesmas composições contendo polímeros comercializados pela empresa GOODRICH™ sob o termo Hycar™, e cuja função de modificador de impacto é bem conhecida dos peritos na técnica. Este documento não revela nem sugere nenhuma possibilidade de combinação entre os polímeros que ele descreve, e os modificadores de impacto orgânicos da técnica anterior, o que é um dos objetos da presente invenção. Por outro lado, o documento US 5 506 320 não revela que os polímeros que ele emprega podem ser usados em combinação com cargas minerais em um material termoplástico, em vista de melhorar ainda mais esta resistência ao impacto, o que é também um dos objetos principais da presente invenção. Por fim, este documento não revela nem sugere o enxerto particular da função óxido de polialquileno sobre um monómero possuindo uma insaturação etilénica, o que é uma das características essenciais do processo objeto da presente invenção.

O documento US 5 116 910 visa, por seu lado melhorar as propriedades de transparência, de resistência mecânica, de resistência às condições ambientais (nomeadamente ao sol) e de resistência ao impacto das resinas acrílicas. A solução proposta reside na utilização de copolímeros acrílicos do tipo pente obtidos copolimerizando um polímero de éster metacrílico tendo uma ligação de vinil com um monómero éster acrílico. Em mistura com um copolímero de tipo poli-metacrilato de metilo, obtém-se uma resina com propriedades de resistência ao impacto melhoradas. Nota-se claramente que a função dos copolímeros descritos no documento US 5 116910 consiste em serem substituídos aos modificadores de impacto da técnica anterior; consequentemente, um tal documento não revela nem sugere nenhuma combinação entre os referidos polímeros e os modificadores de impacto da técnica anterior. Por outro lado, o documento US 5 116910 não revela que os polímeros que ele emprega podem ser usados em combinação com cargas minerais em um material termoplástico, tendo em vista melhorar ainda esta resistência ao impacto, o que é também um dos objetos principais da presente invenção. Por fim, este documento não revela o enxerto particular da função de óxido de polialquileno sobre um monómero possuindo uma insaturação etilénica tendo em vista obter copolímeros de tipo pente. Por outro lado, o documento US 5 116 910 não revela que os polímeros que ele descreve podem ser empregues com materiais minerais nas resinas acrílicas onde podem ser incorporados.

O documento JP 06 073 263 visa a obter resinas estirénicas apresentando boas propriedades antiestáticas e de resistência ao impacto. A solução proposta consiste em introduzir, na referida resina estirénica, a combinação de um sal de metal alcalino e de um polímero vinílico tendo, pelo menos, uma função selecionada de entre as funções

carbonilo, epóxido ou óxido de polialquileno de peso molecular compreendido entre 300 e 2 000; a função vinílica pode ser nomeadamente suprida por um monómero acrílico e/ou metacrílico. Todavia, este documento não revela de todo nem sugere a utilização de uma carga mineral ou carbonácea em presença deste polímero. Ora, e esta é uma das características essenciais da presente invenção, os polímeros pente que são empregues vão exacerbar a resistência ao impacto da resina termoplástica na presença de uma carga mineral ou carbonácea; na presente invenção, é a presença conjunta dos referidos polímeros e das cargas minerais e carbonáceas que confere, de modo surpreendente, uma resistência ao impacto melhorada, conservando, ao mesmo tempo, a rigidez da resina. Por fim, o documento JP 04 063 818 tem por objetivo melhorar a resistência ao impacto das resinas particulares à base de poli (fenileno sulfito) e de policarbonato. A solução consiste na introdução de um polímero metacrílico dispondo de uma função óxido de polialquileno. Como previamente, nada neste documento incita o perito na técnica a utilizar uma carga mineral ou carbonácea em combinação com tais polímeros. Assim, é a presença conjunta de uma tal carga e de um polímero pente particular que confere, na presente invenção, resultados surpreendentes em termos de melhoria da resistência ao impacto e de conservação da rigidez.

Por fim, a requerente deve enfatizar o documento US 2002 / 058 752, que trata da melhoria da resistência ao impacto numa resina termoplástica como o PVC, e eventualmente em presença de uma carga mineral como o carbonato de cálcio. Assim, este documento refere-se ao problema do reforço de materiais termoplásticos, nomeadamente o reforço da sua resistência ao impacto. Com relação a isto, ele propõe uma solução diferente dos modificadores de impacto do tipo núcleo-envoltório, que reside na utilização de polímeros

pente misturados ao material termoplástico, a referida mistura sendo, em seguida, aquecida, extrudida, e arrefecida. Os polímeros pente usados para tal não contêm monómero lactona mas são realizados a partir de um macromonómero do tipo éster de alquilo metacrílico. Estes polímeros podem ser usados nas composições termoplásticas contendo nomeadamente PVC e carbonato de cálcio (ver tabela 7), onde eles melhoram a resistência ao impacto, tanto com relação à mesma composição sem o referido polímero (como indicado na reivindicação 1), como em relação à mesma composição contendo, em vez do referido polímero, um aditivo modificador de choque do tipo núcleo-envoltório (ver tabela 8). Portanto, está muito evidente que a função dos referidos polímeros é a de um modificador de choque, que o perito na técnica irá substituir aos outros modificadores de impacto orgânicos da técnica anterior; a possibilidade de utilizar os mesmos em combinação com estes últimos não é de modo algum revelada nem mesmo sugerida. Por outro lado, o documento US 2002 / 058 752 não ensina de modo algum o enxerto particular da função óxido de polialquileno glicol sobre um monómero possuindo uma insaturação etilénica, o que é um dos objetos essenciais da presente invenção.

A segunda parte do estado da técnica refere-se aos documentos revelando a utilização de polímeros de tipo pente dispondo de uma insaturação etilénica sobre a qual é enxertada uma função óxido de polialquileno, mas em domínios técnicos muito afastados, e tendo em vista resolver problemas completamente diferentes.

Assim, a requerente pode citar o documento EP 0 610 534 que ensina a preparação de polímeros obtidos por copolimerização de um monómero isocianato e monómeros apróticos, depois por funcionalização por meio de aminas ou

éteres monoalquildos de polialquilenos glicol. Tais agentes são particularmente eficazes para a trituração de pigmentos orgânicos.

Do mesmo modo, ela indica que o documento WO 00 / 077 058 descreve polímeros à base de um derivado insaturado de um ácido mono- ou di-carboxílico, um derivado insaturado de polialquileno glicol, um composto polissiloxano insaturado ou de um éster insaturado. Estes copolímeros são usados como agentes dispersantes nas suspensões aquosas de cargas minerais, nomeadamente no setor dos cimentos.

Conhece-se igualmente o documento WO 01 / 096 007 que descreve um copolímero iónico, hidrossolúvel, e dispondo de uma função enxertada alcóxi ou hidróxi polialquileno glicol, cujo papel é dispersar e/ou ajudar na trituração dos pigmentos e/ou das cargas minerais. O referido copolímero permite obter suspensões aquosas das referidas matérias purificadas, de concentração em material seco podendo ser elevada, de viscosidade Brookfield ™ baixa e estável no tempo tendo a propriedade de apresentar uma superfície pigmentar cuja carga iónica determinada por titulação é fraca; trata-se, portanto, de um problema técnico muito diferente do que visa a resolver a presente invenção. As referidas suspensões aquosas de pigmentos e/ou de cargas minerais entram, em seguida, no fabrico de papéis, ou de materiais plásticos como PVC. A este título, e tal como mostra nomeadamente o único exemplo que se refere ao plástico (exemplo 7), o referido copolímero não é usado como aditivo direto na formulação plástica. O ensinamento geral deste documento é, assim, que tais copolímeros servem para dispersar e/ou triturar os materiais minerais; trata-se de uma função completamente diferente da descrita no presente pedido. Por fim, este documento não se refere de modo algum à problemática de

aumentar a resistência ao impacto das resinas termoplásticas, mantendo ao mesmo tempo a sua rigidez.
Conhece-se igualmente o documento WO 2004 / 041 883 que ensina a utilização de um copolímero hidrossolúvel e preferivelmente fracamente iónico e hidrossolúvel, dispondo de, pelo menos, uma função alcóxi ou hidróxi polialquileno glicol enxertada sobre, pelo menos, um monómero insaturado etilénico, como agente melhorando o brilho do produto final como uma folha de papel ou um material plástico. Nota-se, através da leitura deste documento, que o referido copolímero pode ser usado em um processo de dispersão (exemplo 3) ou de trituração (exemplos 1, 2, 6) ou de fabrico (exemplo 4), de cargas minerais em água, e que é a dispersão ou a suspensão resultante que supre um brilho melhorado ao produto final (pintura ou folha de papel revestido nos exemplos 1, 2, 3, 4, 6 e 7). O referido copolímero também pode ser usado como aditivo direto, mas em meio aquoso, no caso da formulação de uma cobertura de camada de papel, a referida cobertura fornecendo, depois, um brilho melhorado da folha de papel couché (exemplo 5). O problema técnico resolvido por este documento é, portanto, muito diferente do que faz o objeto do presente pedido.

Por fim, a requerente conhece também o documento WO 2004 / 044022 que descreve a utilização de um copolímero hidrossolúvel dispondo de, pelo menos, uma função alcóxi ou hidróxi polialquileno glicol enxertada sobre, pelo menos, um monómero insaturado etilénico, como agente melhorando a ativação do azulamento ótico nos domínios do papel, do têxtil, da detergência e da pintura. Deve notar-se que este documento não menciona nunca a utilização dos referidos copolímeros nos materiais plásticos. Por outro lado, a ativação do azulamento ótico é uma propriedade muito afastada das que são o objeto do presente pedido.

Consequentemente, sem que se verifique qualquer ensinamento ou sugestão no estado da técnica, a requerente elaborou um processo de fabrico de materiais termoplásticos que oferece, de modo surpreendente, um excelente compromisso entre a resistência ao impacto e a rigidez das resinas termoplásticas, porque ele confere vantagens ao perito na técnica:

- tanto no caso do emprego de um modificador de choque orgânico, onde permite realizar uma sinergia positiva entre o referido modificador e a carga mineral ou carbonácea: possibilidade de diminuir a quantidade de modificador choque e obter os mesmos desempenhos de resistência ao impacto e rigidez, ou manutenção desta quantidade mas aumento da resistência ao impacto e conservação da rigidez;
- que sem modificador de choque orgânico: os desempenhos de resistência ao impacto inicialmente fornecidos pela carga mineral ou carbonácea são "dopados" pela presente invenção, sem, no entanto, degradar a rigidez da resina.

Trata-se, portanto, de um processo de fabrico de um material termoplástico, contendo:

(a) pelo menos uma resina termoplástica,
(b) pelo menos uma carga mineral ou carbonácea,
(c) eventualmente pelo menos um outro aditivo selecionado de entre um estabilizante térmico e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um modificador de reologia e/ou um modificador de impacto de natureza orgânica,

e caracterizado por ser introduzido na composição acima citada pelo menos um polímero pente, contendo pelo menos uma função óxido de polialquileno enxertado sobre pelo menos um monómero insaturado etilénico.

O processo de acordo com a invenção é caracterizado também por o referido polímero ser introduzido:

1. sob forma de pó seco, resultante das etapas de:
    - trituração e/ou dispersão em meio aquoso da carga mineral ou carbonácea em presença do referido polímero, e eventualmente em presença de pelo menos um outro agente de trituração em via húmida e/ou de pelo menos um outro agente dispersante,
    - secagem da dispersão e/ou da suspensão aquosa de matéria mineral ou carbonácea obtida, com introdução eventual do referido polímero, tratamento eventualmente seguido de classificação do pó obtido.
2. e/ou sob forma de pó seco, resultante das etapas de:
    - trituração a seco da carga mineral ou carbonácea em presença do referido polímero, e eventualmente em presença de pelo menos um outro agente de trituração a seco,
    - tratamento e eventual classificação do pó obtido,
3. e/ou sob forma de pó seco, resultante das etapas de:
    - introdução do referido polímero em uma dispersão e/ou em uma suspensão aquosa contendo a carga mineral ou carbonácea,
    - secagem da dispersão e/ou da suspensão aquosa de matéria material ou carbonácea obtida, com introdução eventual do referido polímero, tratamento posterior eventualmente de classificação do pó obtido,
4. e/ou sob a forma de pó seco misturado com os outros constituintes a), b) e c),
5. e/ou sob forma de pó seco resultante das etapas de:
    - introdução do referido polímero numa suspensão e/ou numa emulsão de pelo menos um aditivo selecionado de entre um estabilizante térmico e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um

modificador de reologia e/ou um modificador de impacto de natureza orgânica,

- secagem da suspensão e/ou da emulsão obtida em presença eventual do referido polímero, depois eventualmente a classificação do pó obtido.

A requerente deve indicar que o referido polímero pente, quando ele é fabricado de acordo com um dos 5 modos descritos acima - com exceção do modo de referência 4, pode estar no estado de pó seco e/ou no estado líquido, isto é, sob forma de uma emulsão ou de uma suspensão aquosa. Concretamente, está sob a forma de pó seco e/ou sob forma líquida que o referido polímero é adicionado durante a trituração a seco ou em meio húmido (modos 1 e 2), e/ou em uma suspensão aquosa contendo a carga mineral ou carbonácea (modo 3), e/ou em uma emulsão ou uma suspensão contendo pelo menos um aditivo selecionado de entre um estabilizante térmico e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um modificador de reologia e/ou um modificador de impacto de natureza orgânica (modo 5).

O processo de acordo com a invenção é também caracterizado por a resina termoplástica ser selecionada de entre as resinas halogenadas, tais como nomeadamente o PVC, o policloreto de vinil superclorado (PVCC), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), ou selecionada entre as resinas estirénicas, tais como nomeadamente os copolímeros estireno-butadieno em alta taxa de estireno (HIPS), os blocos de copolímeros tipo Kraton™, as resinas do tipo estireno-acrilonitrila, as resinas acrilato-butadieno-estireno, os copolímeros estireno metilmetacrilato, ou selecionada de entre as resinas acrílicas, tais como nomeadamente o polimetacrilato de metilo, ou selecionada de entre as poliolefinas, e tais como nomeadamente os polietilenos ou os polipropilenos, ou selecionada de entre

as resinas policarbonatos, ou selecionada de entre as resinas poliésteres insaturadas, tais como, nomeadamente, o polietileno tereftalato e os polibutileno tereftalato, ou selecionada de entre as resinas poliuretanas, ou selecionada de entre as resinas poliamidas, ou as misturas destas resinas, e preferivelmente em que a resina termoplástica é selecionada de entre as resinas halogenadas, tais como nomeadamente o PVC, o policloreto de vinil superclorado (PVCC), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), ou as resinas acrílicas, e tais como nomeadamente o polimetacrilato de metilo, ou selecionada de entre as resinas policarbonatos, ou selecionada de entre as resinas poliésteres insaturadas, tais como nomeadamente os polietileno tereftalato e os polibutileno tereftalato, e muito preferivelmente em que esta resina termoplástica é PVC.

O processo de acordo com a invenção é também caracterizado por a carga mineral ou carbonácea ser selecionada de entre o carbonato de cálcio natural ou sintético, os dolomitas, o caulino, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o tri-hidróxido de alumínio, a mica, o negro de fumo e a mistura destas cargas entre si, como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o tri-hidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio.

A carga mineral ou carbonácea é preferivelmente uma carga mineral selecionada de entre o carbonato de cálcio natural ou sintético, o talco e as misturas destas cargas.

A carga mineral ou carbonácea é muito preferivelmente uma carga mineral que é um carbonato de cálcio natural ou sintético ou suas misturas. A carga mineral ou carbonácea é extremamente preferivelmente uma carga mineral que é um carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, a calcite, o giz ou suas misturas.

O processo de acordo com a invenção é também caracterizado por o modificador de choque de natureza orgânica ser selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório, ou as poliolefinas cloradas, ou as borrachas estireno-butadieno (SBR), estireno-butadieno-estireno (SBS), os poliacetatos de vinil, e suas misturas, e preferivelmente em que o modificador de choque orgânico é selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório ou as poliolefinas cloradas e suas misturas, e muito preferivelmente em que o modificador de choque orgânico é selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório de natureza acrílica, estirénica, butadiénica, e de modo extremamente preferencial em que o referido aditivo choque de tipo núcleo-envoltório possui um núcleo elastomérico à base de acrilato de butilo ou possui um núcleo elastomérico à base de polibutadieno e um envoltório à base de polimetacrilato ou de poliestireno.

O processo de acordo com a invenção é também caracterizado por também empregar:

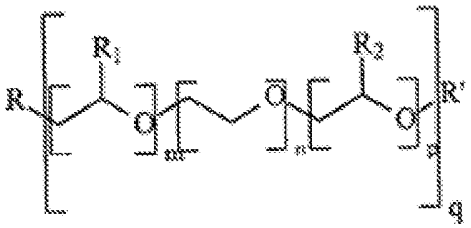
(a) de 0,1 a 99% em peso seco de pelo menos uma resina termoplástica, em relação ao peso total da formulação termoplástica,
(b) de 0,1 a 90% em peso seco de pelo menos uma carga mineral ou carbonácea, em relação ao peso total da formulação termoplástica,
(c) de 0 a 20%, preferivelmente de 5 a 20% em peso seco de um estabilizante térmico e/ou de um

estabilizante UV e/ou de um lubrificante e/ou de um modificador de reologia e/ou de um modificador de impacto de natureza orgânica, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(d) de 0,01 a 5%, preferivelmente de 0,1 a 3%, em peso seco de um polímero pente constituído de pelo menos um monómero com insaturação etilénica sobre o qual é enxertado pelo menos uma função óxido de polialquileno, em relação ao peso seco de carga mineral ou carbonácea.

A requerente indica que o perito na técnica poderá adicionar, no processo de acordo com a invenção, outros aditivos tais como nomeadamente agentes de processabilidade, lubrificantes, aditivos modificadores de reologia, sem, no entanto, que esta lista seja exaustiva.

O processo de acordo com a invenção é também caracterizado por os polímeros pente conterem pelo menos um monómero de fórmula (I):



(I)

em que:

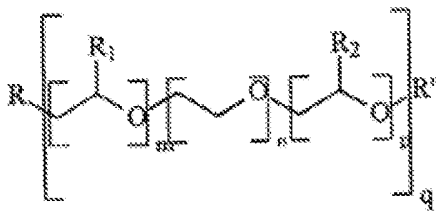
- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotínico, vinilftálico assim como ao grupo dos uretanos insaturados tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário ou ainda as suas misturas.

O processo de acordo com a invenção é também caracterizado por os polímeros pente serem compostos por:

(a) pelo menos um monómero aniónico e com função carboxílica ou dicarboxílica ou fosfórica ou fosfónica ou sulfónica ou sua mistura,

(b) pelo menos um monómero não iónico, o monómero não iónico sendo constituído de pelo menos um monómero de fórmula (I):



(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de

alquileno inferior ou igual a 150,

- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos uretanos insaturados tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

(c) eventualmente pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas

misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de pelo menos um monómero organofluorado ou organossililado, ou mistura de vários destes monómeros,

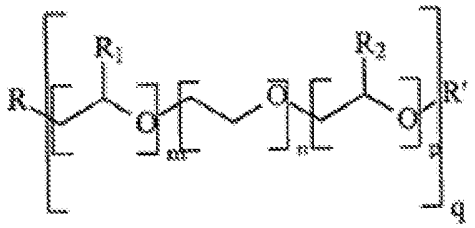
(d) eventualmente pelo menos um monómero possuindo pelo menos duas insaturações etilénicas, designado no resto do pedido como monómero reticulante

O processo de acordo com a invenção é também caracterizado por o referido polímero pente ser constituído por:

a) pelo menos um monómero aniónico com insaturação etilénica e com função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função monocarboxílica tais como o ácido acrílico ou metacrílico ou ainda os hemiésteres de diácidos tais como os monoésteres em $C_1$ a $C_4$ dos ácidos maleico ou itacónico, ou suas misturas, ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e função dicarboxílica tais como o ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda os anidridos de ácidos

carboxílicos, tais como o anidrido maleico ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função sulfónica tais como o ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, o metalilsulfonato de sódio, o ácido vinil sulfónico e o ácido estireno sulfónico ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfórica tais como o ácido vinil fosfórico, o fosfato de metacrilato de etileno glicol, o fosfato de metacrilato de propileno glicol, o fosfato de acrilato de etileno glicol, o fosfato de acrilato de propileno glicol e seus etoxilatos ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfónica tais como o ácido vinil fosfónico, ou suas misturas,

b) pelo menos um monómero com insaturação etilénica não iónica de fórmula (I):



(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

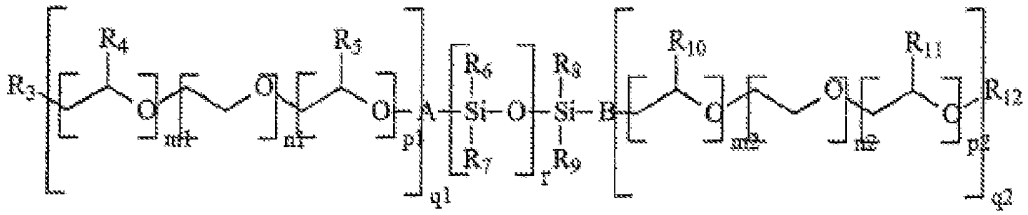
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,.

ou uma mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) eventualmente pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2- (dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto

ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de pelo menos um monómero organofluorado, ou ainda de pelo menos um monómero organossililado selecionado de modo preferencial de entre as moléculas de fórmulas (IIa) ou (IIb):

com a fórmula (IIa)



em que:

- $m_1$, $p_1$, $m_2$ e $p_2$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_1$ e $n_2$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_1$ e $q_2$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ e $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa um número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- $R_3$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, alliluretano, do mesmo modo para o

grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- $R_4$, $R_5$, $R_{10}$, e $R_{11}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_6$, $R_7$, $R_8$ e $R_9$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- $R_{12}$ representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono,
- A e B são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)

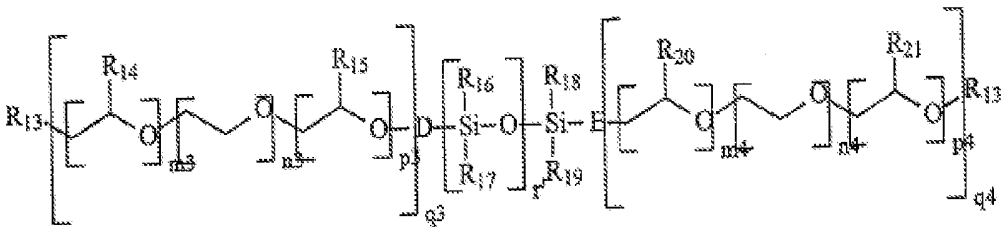
**$R\text{-}A\text{-}Si\ (OB)_3$**

em que:

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- A é um agrupamento eventualmente presente, que representa então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa um radical hidrocarboneto tendo 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

d) eventualmente pelo menos um monómero reticulante selecionado de um modo não limitativo no grupo constituído pelo dimetacrilato de etileno glicol, o trimetilolpropanotriacrilato, o acrilato de alil, os maleatos de alil, a metileno-bis-acrilamida, a metileno-bis-metacrilamida, o tetraliloxietano, os trialilcianuratos, os éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou outros, ou selecionado de entre as moléculas de fórmula (III):



(III)

em que:

- $m_3$, $p_3$, $m_4$ e $p_4$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_3$ e $n_4$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_3$ e $q_4$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ e $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa um número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- $R_{13}$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos uretanos insaturados tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo que ao grupo dos

éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- $R_{14}$, $R_{15}$, $R_{20}$ e $R_{21}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_{16}$, $R_{17}$, $R_{18}$ e $R_{19}$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquilo, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- D e E são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

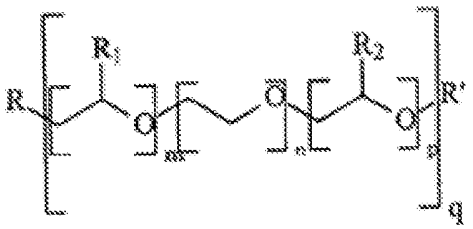
ou mistura de vários destes monómeros,

O processo de acordo com a invenção é também caracterizado por o referido polímero pente ser constituído por, expresso em peso:

a) de 2% a 95% e ainda mais particularmente de 5% a 90% de pelo menos um monómero aniónico com insaturação etilénica e com função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função monocarboxílica tais como o ácido acrílico ou metacrílico, ou ainda os hemiésteres de diácidos tais como os monoésteres em $C_1$ a $C_4$ dos ácidos maleico ou itacónico, ou suas misturas, ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e função dicarboxílica tais como o ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda os anidridos de ácidos carboxílicos, tais como o anidrido maleico ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função sulfónica tais como o ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, o metalilsulfonato de sódio, o ácido vinil sulfónico e o ácido estireno sulfónico ou então ainda

selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfórica tais como o ácido vinil fosfórico, o fosfato de metacrilato de etileno glicol, o fosfato de metacrilato de propileno glicol, o fosfato de acrilato de etileno glicol, o fosfato de acrilato de propileno glicol e seus etoxilatos ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfónica tais como o ácido vinil fosfónico, ou suas misturas,

b) de 2% a 95% e ainda mais particularmente de 5% a 90% de pelo menos um monómero com insaturação etilénica não iónica de fórmula (I):



(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos uretanos

insaturados tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

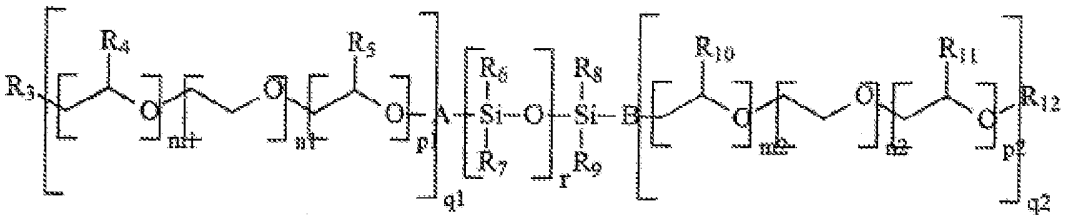
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) de 0% a 50% de pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2- (dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de

[3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de um monómero organofluorado, ou ainda de um monómero organossililado selecionado de modo preferencial de entre as moléculas de fórmulas (IIa) ou (IIb):

com fórmula (IIa)



em que:

- $m_1$, $p_1$, $m_2$ e $p_2$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_1$ e $n_2$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_1$ e $q_2$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1,)q_1 \leq 150$ e $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa um número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- $R_3$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_4$, $R_5$, $R_{10}$ e $R_{11}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_6$, $R_7$, $R_8$ e $R_9$, representam agrupamentos lineares ou

ramificados alquilo, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,

- $R_{12}$ representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono,
- A e B são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com a fórmula (IIb)

$$R\text{-}A\text{-}Si\ (OB)_3$$

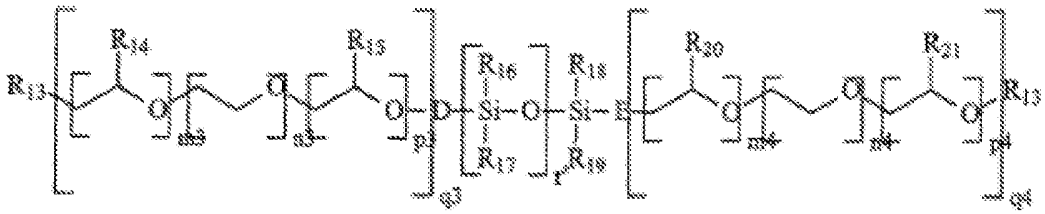
em que:

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- A é um agrupamento eventualmente presente, que representa então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

d) de 0% a 3% de pelo menos um monómero reticulante selecionado de um modo não limitativo no grupo constituído pelo dimetacrilato de etileno glicol, o trimetilolpropanotriacrilato, o acrilato de alilo, os maleatos de alilo, a metileno-bis-acrilamida, a metileno-bis-metacrilamida, o tetraliloxietano, os trialilcianuratos, os éteres alílicos obtidos a

partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou outros, ou selecionado de entre as moléculas de fórmula (III):



(III)

em que:

- $m_3$, $p_3$, $m_4$ e $p_4$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_3$ e $n_4$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_3$ e $q_4$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ e $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa um número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- $R_{13}$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos uretanos insaturados tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_{14}$, $R_{15}$, $R_{20}$ e $R_{21}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_{16}$, $R_{17}$, $R_{18}$ e $R_{19}$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua

mistura,

- D e E são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

o total das proporções dos constituintes a), b), c), e d) sendo igual a 100%.

O polímero usado de acordo com a invenção é obtido pelos processos conhecidos de copolimerização radicalar em solução, em emulsão direta ou inversa, em suspensão ou precipitação, nos solventes apropriados, em presença de sistemas catalíticos e de agentes de transferência conhecidos, ou ainda pelos processos de polimerização radicalar controlada tais como o método denominado Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), o método denominado Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), o método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou ainda o método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Este polímero obtido sob forma ácida e eventualmente destilado, pode ser igualmente parcialmente ou totalmente neutralizado por um ou vários agentes de neutralização dispondo de uma função neutralizante monovalente ou de uma função neutralizante polivalente, tais como, por exemplo, para a função monovalente, os selecionados no grupo constituído pelos catiões alcalinos, em particular o sódio, o potássio, o lítio, o amónio ou as aminas primárias, secundárias ou terciárias alifáticas e/ou cíclicas tais como, por exemplo, a estearilmina, os etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), a mono e dietilomina, a ciclohexilamina, a metilciclohexilamina, o amino metil propanol, a morfolina, ou ainda para a função polivalente, os selecionados no grupo constituído pelos catiões

divalentes alcalinoterrosos, em particular o magnésio e o cálcio, ou ainda o zinco, do mesmo modo que para os catiões trivalentes, dos quais em particular o alumínio, ou ainda por alguns catiões de valência mais elevada.

Cada agente de neutralização intervém, então, de acordo com as taxas de neutralização apropriadas de cada função de valência.

De acordo com uma outra variante, o polímero proveniente da reação de polimerização pode eventualmente antes ou após a reação de neutralização total ou parcial, ser tratado e separado em várias fases, de acordo com os processos estatísticos ou dinâmicos bem conhecidos do perito, por um ou vários solventes polares pertencendo nomeadamente ao grupo constituído por água, o metanol, o etanol, o propanol, o isopropanol, os butanóis, a acetona, o tetrahidrofurano ou suas misturas.

Uma das fases corresponde então ao copolímero usado de acordo com a invenção como agente permitindo a melhoria da resistência ao impacto nos materiais termoplásticos.

De acordo com uma outra variante o referido polímero pode ser seco.

Um outro objeto da invenção reside nas composições termoplásticas obtidas pelo processo de acordo com a invenção.

Um outro objeto da invenção reside em composições termoplásticas contendo:

(a) pelo menos uma resina termoplástica,

(b) pelo menos uma carga mineral ou carbonácea,

(c) eventualmente pelo menos um estabilizante térmico

e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um modificador de reologia e/ou um modificador de impacto de natureza orgânica,

(d) pelo menos um polímero pente, contendo pelo menos uma função óxido de polialquileno enxertado sobre pelo menos um monómero insaturado etilénico.

As composições termoplásticas de acordo com a invenção são assim caracterizadas por a resina termoplástica ser selecionada de entre as resinas halogenadas, tais como nomeadamente o PVC, o policloreto de vinil superclorado (PVCC), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), ou selecionada de entre as resinas estirénicas, tais como nomeadamente os copolímeros estireno-butadieno em alta taxa de estireno (HIPS), os copolímeros blocos de tipo Kraton™, as resinas do tipo estireno-acrilonitrila, as resinas acrilato-butadieno-estireno, os copolímeros estireno metilmetacrilato, ou selecionada de entre as resinas acrílicas, tais como nomeadamente o polimetacrilato de metilo, ou selecionada de entre as poliolefinas, tais como nomeadamente os polietilenos ou os polipropilenos, ou selecionada de entre as resinas policarbonatos, ou selecionada de entre as resinas poliésteres insaturadas, tais como nomeadamente os polietileno tereftalato e os polibutileno tereftalato, ou selecionada de entre as resinas poliuretanas, ou selecionada de entre as resinas poliamidas, ou as misturas destas resinas, e preferivelmente em que a resina termoplástica é selecionada de entre as resinas halogenadas, tais como nomeadamente o PVC, o policloreto de vinil superclorado (PVCC), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), ou as resinas acrílicas, tais como nomeadamente o polimetacrilato de metilo, ou selecionada de entre as resinas policarbonatos, ou selecionada de entre as resinas poliésteres insaturadas, tais como nomeadamente os polietileno tereftalato e os

polibutileno tereftalato, e muito preferivelmente em que esta resina termoplástica é PVC.

As composições termoplásticas de acordo com a invenção são também caracterizadas por a carga mineral ou carbonácea ser selecionada de entre o carbonato de cálcio natural ou sintético, as dolomitas, o caulino, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o tri-hidróxido de alumínio, a mica, o negro de fumo e a mistura destas cargas entre si, como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o tri-hidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio.

A carga mineral ou carbonácea é preferivelmente uma carga mineral selecionada de entre o carbonato de cálcio natural ou sintético, o talco e as misturas destas cargas.

A carga mineral ou carbonácea é muito preferivelmente uma carga mineral que é um carbonato de cálcio natural ou sintético ou suas misturas.

A carga mineral ou carbonácea é extremamente preferivelmente uma carga mineral que é um carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, a calcita, o giz ou suas misturas.

As composições termoplásticas de acordo com a invenção são também caracterizadas por o modificador de choque de natureza orgânica ser selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório, ou as poliolefinas cloradas, ou as borrachas estireno-butadieno (SBR), estireno-butadieno-estireno (SBS), os poliacetatos de

vinil, e suas misturas, e preferivelmente em que o modificador de choque orgânico é selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório ou as poliolefinas cloradas e suas misturas, e muito preferivelmente em que o modificador de choque orgânico é selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório de natureza acrílica, estirénica, butadiénica, e de modo extremamente preferencial em que o referido aditivo choque de tipo núcleo-envoltório possui um núcleo elastomérico à base de acrilato de butil ou possui um núcleo elastomérico à base de polibutadieno e um envoltório à base de polimetacrilato ou de poliestireno.

A requerente indica que o perito na técnica poderá adicionar, nas composições termoplásticas de acordo com a invenção, outros aditivos.

As composições termoplásticas de acordo com a invenção são também caracterizadas por conterem:

(a) de 0,1 a 99% em peso seco de pelo menos uma resina termoplástica, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

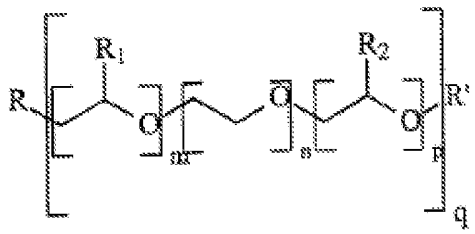
(b) de 0,1 a 90% em peso seco de pelo menos uma carga mineral ou carbonácea, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(c) de 0 a 20%, preferivelmente de 5 a 20% em peso seco de um estabilizante térmico e/ou de um estabilizante UV e/ou de um lubrificante e/ou de um modificador de reologia e/ou de um modificador de impacto de natureza orgânica, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(d) de 0,01 a 5%, preferivelmente de 0,1 a 3% em peso seco de um polímero pente constituído de pelo menos um monómero com insaturação etilénica sobre o qual é enxertado pelo menos uma função óxido de

polialquileno, em relação ao peso seco de carga mineral ou carbonácea.

As composições termoplásticas de acordo com a invenção são também caracterizadas por os polímeros pente conterem pelo menos um monómero de fórmula (I):



em que:

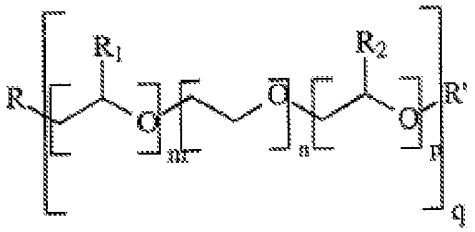
- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um

fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas.

As composições termoplásticas de acordo com a invenção são também caracterizadas por os polímeros pente serem compostos por:

(a) pelo menos um monómero aniónico e com função carboxílica ou dicarboxílica ou fosfórica ou fosfónica ou sulfónica ou sua mistura,

(b) pelo menos um monómero não iónico, sendo o monómero não iónico constituído por pelo menos um monómero de fórmula (I):



(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados

uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

(c) eventualmente pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de

[3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de pelo menos um monómero organofluorado ou organossililado, ou mistura de vários destes monómeros,

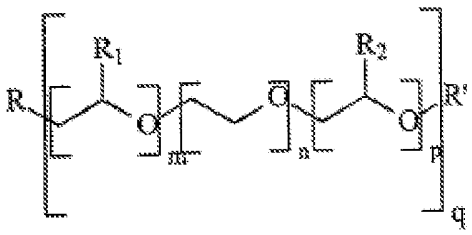
(d) eventualmente pelo menos um monómero possuindo pelo menos duas insaturações etilénicas, chamado na sequência do pedido monómero reticulante.

As composições termoplásticas de acordo com a invenção são também caracterizadas por o referido polímero pente ser constituído por:

a) pelo menos um monómero aniónico com insaturação etilénica e com função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função monocarboxílica tais como o ácido acrílico ou metacrílico ou ainda os hemiésteres de diácidos tais como os monoésteres em $C_1$ a $C_4$ dos ácidos maleico ou itacónico, ou suas misturas, ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e função dicarboxílica tais como o ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda os anidridos de ácidos carboxílicos, tais como o anidrido maleico ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função sulfónica tais como o ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, o metalilsulfonato de sódio, o ácido vinil sulfónico e o ácido estireno sulfónico ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfórica tais como o ácido vinil fosfórico, o fosfato de metacrilato de etileno glicol, o fosfato de metacrilato de propileno glicol, o fosfato de acrilato de etileno glicol, o fosfato de acrilato de propileno glicol e seus etoxilatos ou então ainda selecionado de entre

os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfónica tais como o ácido vinil fosfónico, ou suas misturas,

b) pelo menos um monómero com insaturação etilénica não iónico de fórmula (I):



(I)

em que:

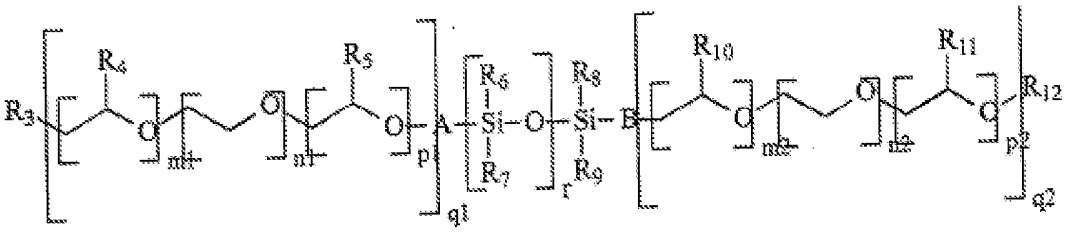
- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento

iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) eventualmente pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de pelo menos um monómero organofluorado, ou ainda de pelo menos um monómero organossililado selecionado de modo preferencial de entre as moléculas de fórmulas (IIa) ou (IIb):

com a fórmula (IIa)



em que:

- $m_1$, $p_1$, $m_2$ e $p_2$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_1$ e $n_2$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_1$ e $q_2$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ e $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa um número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- $R_3$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_4$, $R_5$, $R_{10}$ e $R_{11}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_6$, $R_7$, $R_8$ e $R_9$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- $R_{12}$ representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono,
- A e B são agrupamentos eventualmente presentes, que

representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com a fórmula (IIb)

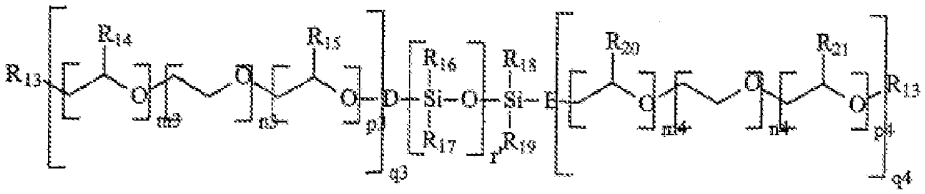
$R\text{-}A\text{-}Si\ (OB)_3$

em que:

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- A é um agrupamento eventualmente presente, que representa então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

d) eventualmente pelo menos um monómero reticulante selecionado de um modo não limitativo no grupo constituído pelo dimetacrilato de etileno glicol, o trimetilolpropanotriacrilato, o acrilato de alilo, os maleatos de alilo, a metileno-bis-acrilamida, a metileno-bis-metacrilamida, o tetraliloxietano, os trialilcianuratos, os éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou outros, ou selecionado de entre as moléculas de fórmula (III):



(III)

em que:

- $m_3$, $p_3$, $m_4$ e $p_4$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_3$ e $n_4$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_3$ e $q_4$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ e $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa um número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- $R_{13}$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_{14}$, $R_{15}$, $R_{20}$ e $R_{21}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_{16}$, $R_{17}$, $R_{18}$ e $R_{19}$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- D e E são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

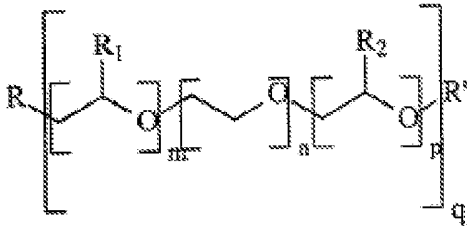
ou mistura de vários destes monómeros,

As composições termoplásticas de acordo com a invenção são também caracterizadas por o referido polímero pente ser constituído por, expresso em peso:

a) de 2% a 95% e ainda mais particularmente de 5% a 90% de pelo menos um monómero aniónico com insaturação etilénica e com função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função monocarboxílica tais como o ácido acrílico ou metacrílico, ou ainda os hemiésteres de diácidos tais como os monoésteres em $C_1$ a $C_4$ dos ácidos maleico ou itacónico, ou suas misturas, ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e função dicarboxílica tais como o ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda os anidridos de ácidos carboxílicos, tais como o anidrido maleico ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função sulfónica tais como o ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, o metalilsulfonato de sódio, o ácido vinil sulfónico e o ácido estireno sulfónico ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfórica tais como o ácido vinil fosfórico, o fosfato de metacrilato de etileno glicol, o fosfato de metacrilato de propileno glicol, o fosfato de acrilato de etileno glicol, o fosfato de acrilato de propileno glicol e seus etoxilatos ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfónica tais como o ácido vinil fosfónico, ou suas misturas,

b) de 2% a 95% e ainda mais particularmente de 5% a 90% de pelo menos um monómero com insaturação

etilénica não iónico de fórmula (I):



(I)

em que:

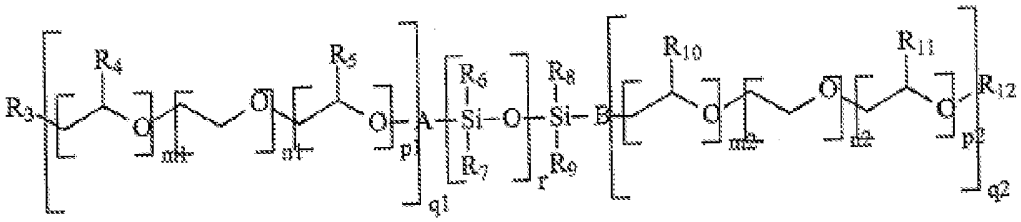
- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico,

ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) de 0% a 50% de pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2- (dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de um monómero organofluorado, ou ainda de um monómero organossililado selecionado de modo preferencial de entre as moléculas de fórmulas (IIa) ou (IIb):

com fórmula (IIa)



em que:

- $m_1$, $p_1$, $m_2$ e $p_2$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_1$ e $n_2$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_1$ e $q_2$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ e $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa um número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- $R_3$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_4$, $R_5$, $R_{10}$ e $R_{11}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_6$, $R_7$, $R_8$ e $R_9$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- $R_{12}$ representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40

átomos de carbono,

- A e B são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)

$R\text{-}A\text{-}Si\ (OB)_3$

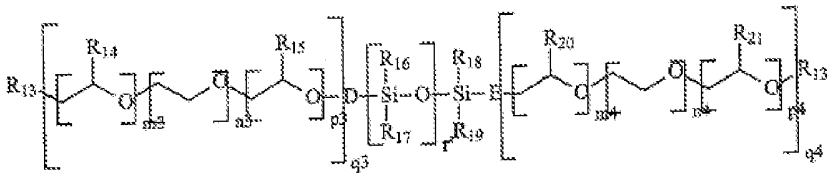
em que:

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- A é um agrupamento eventualmente presente, que representa então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

d) de 0% a 3% de pelo menos um monómero reticulante selecionado de um modo não limitativo no grupo constituído pelo dimetacrilato de etileno glicol, o trimetilolpropanotriacrilato, o acrilato de alilo, os maleatos de alilo, a metileno-bis-acrilamida, a metileno-bis-metacrilamida, o tetraliloxietano, os trialilcianuratos, os éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o

sorbitol, a sacarose ou outros, ou selecionado de entre as moléculas de fórmula (III):



(III)

em que:

- $m_3$, $p_3$, $m_4$ e $p_4$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_3$ e $n_4$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_3$ e $q_4$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ e $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa um número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- $R_{13}$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_{14}$, $R_{15}$, $R_{20}$ e $R_{21}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_{16}$, $R_{17}$, $R_{18}$ e $R_{19}$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua

mistura,

- D e E são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

o total das proporções dos constituintes a), b), c), e d) sendo igual a 100%.

O polímero usado de acordo com a invenção é obtido pelos processos de copolimerização radicalar em solução, em emulsão direta ou inversa, em suspensão ou precipitação nos solventes apropriados, em presença de sistemas catalíticos e de agentes de transferência conhecidos, ou ainda pelos processos de polimerização radicalar controlada tais como o método denominado Réversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), o método denominado Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), o método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou ainda o método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Este polímero obtido sob forma ácida e eventualmente destilado, pode ser igualmente parcialmente ou totalmente neutralizado por um ou vários agentes de neutralização dispondo de uma função neutralizante monovalente ou uma função neutralizante polivalente como por exemplo a função monovalente, as selecionadas no grupo constituído por catiões alcalinos, particularmente sódio, potássio, lítio, amónio, ou as aminas primárias, secundárias ou terciárias alifáticas e/ou cíclicas, como por exemplo a estearilmina, as etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), a mono e dietilomina, a ciclohexilamina, a metilciclohexilamina, o amino metil propanol, a morfolina, ou ainda por função

polivalentes os selecionados de entre o grupo consistindo de catiões divalentes alcalinoterrosos, particularmente o magnésio e o cálcio, ou ainda o zinco, do mesmo modo que catiões trivalentes, dos quais particularmente o alumínio, ou ainda por alguns catoões de valência mais elevada.

Cada agente de neutralização intervém então de acordo com as taxas de neutralização próprias de cada função de valência.

De acordo com outra variante, o polímero proveniente da reação de polimerização pode eventualmente antes ou após a reação de neutralização total ou parcial, ser tratado e separado em várias fases, de acordo com os processos estáticos ou dinâmicos conhecidos do perito na técnica, por um ou vários solventes polares pertencendo nomeadamente ao grupo constituído por água, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanóis, acetona, tetrahidrofurano, ou suas misturas.

Uma das fases corresponde então ao polímero usado de acordo com a invenção.

De acordo com uma outra variante, o referido polímero pode ser também seco.

O âmbito e o interesse da invenção serão melhor conhecidos graças aos exemplos seguintes.

**EXEMPLOS**

Nota preliminar: todos os carbonatos de cálcio descritos nos exemplos foram tratados a partir de compostos de tipo ácido gordo.

Em todos os exemplos, o peso molecular dos polímeros empregues é determinado de acordo com o método explicitado abaixo, por cromatografia de exclusão estéreo-química (CES).

1 mL da solução de polímero é colocada num frasco, que é em seguida evaporado em temperatura ambiente sob vácuo com bomba de pás. O soluto é retomado por 1 mL de eluente de CES, e o conjunto é em seguida injetado no aparelho de CES. O eluente de CES é uma solução de $NaHCO_3$: 0,05 mol/L, $NaNO_3$: 0,1 mol/L, trietilomina 0,02 mol/L, $NaN_3$ 0,03% em massa. A cadeia de CES contém uma bomba isocrática (Waters™ 515) cuja vazão é regulada a 0,5 mL/min, um forno contendo uma pré-coluna de tipo "Guard Column Ultrahydrogel Waters™" uma coluna linear de 7,8 mm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento de tipo "Ultrahydrogel Waters™", e um detetor refratométrico de tipo RI Waters ™ 410. O forno é levado à temperatura de 60°C e o refratômetro a 50°C. O programa de deteção e de tratamento do cromatograma é o SECential, fornecido pela "L.M.O. P.S. CNRS, Chemin do Canal, Vernaison, 69277". CES é escalonada em uma série de 5 padrões de poli (acrilato) de sódio, fornecido por Polymer Standards Service ™.

**EXEMPLO 1**

Este exemplo ilustra o processo de fabrico de materiais termoplásticos, contendo pelo menos uma resina PVC e de

carbonato de cálcio, material termoplástico em que se introduz:

- seja o polímero pente do qual utilização faz o objeto da presente invenção sob forma de pó seco resultante de uma etapa de trituração em meio aquoso de carbonato de cálcio em presença do referido polímero, e secagem da suspensão obtida, - seja um polímero da técnica anterior, sob forma de pó seco resultante de uma etapa de trituração em meio aquoso de carbonato de cálcio em presença de referido polímero, e secagem da suspensão obtida.

**Composição dos materiais termoplásticos**

Para cada um dos testes n° 1 a 10, as composições termoplásticas fabricadas empregam:

- uma resina PVC comercializada pela empresa ARKEMA™ sob o nome Lacovyl™ S110P
- dióxido de titânio comercializado pela empresa KRONOS™ sob o nome Kronos™ 2200
- um estabilizante térmico comercializado pela empresa BARLOCHER™ sob o nome One Pack Baeropan™
- um lubrificante comercializado pela empresa LAPASSE ADDITEVES CHEMICALS™ sob o nome Lacowax™ EP
- um aditivo modificador de choque orgânico de tipo núcleo-envoltório comercializado pela empresa ARKEMA™ sob o nome Durastrength™ 320
- carbonato de cálcio sob forma de pó cuja fabrico é explicitado mais à frente
- um polímero pente de acordo com a invenção ou um agente de trituração da técnica anterior, cuja natureza é explicitada mais à frente

As quantidades empregadas foram indicadas na tabela 1.

**Obtenção dos pós secos de carbonato de cálcio**

As suspensões aquosas de carbonato de cálcio obtidas por trituração com agentes de auxilio à trituração da técnica anterior ou um polímero pente de acordo com a invenção foram secadas sob forma de pó por meio de uma fonte de secador de tipo Niro Minor Mobile 2000 comercializado pela empresa NIRO™.

As características desta secagem são:

- temperatura de entrada do gás: 350°C
- temperatura de saída do gás: 102-105°C
- ventilação aberta a 99%
- Pressão de ar: 4 bars

**Fabrico das misturas secas de PVC**

Para cada um dos testes de n° 1 a 10, começa-se realizando a mistura dos diferentes constituintes que entram na composição dos materiais termoplásticos. Tais misturas são realizadas em um misturador de tipo Guedu™ de 5 litros de acordo com o ciclo seguinte:

- aquecimento a 50°C do misturador durante 30 minutos;
- introdução da resina PVC com um aumento da temperatura até 90°C
- adição dos componentes exceto carbonato de cálcio
- aumento da temperatura até 115°C e adição de carbonato de cálcio
- agitação durante 15 minutos depois descarga

**Extrusão das misturas secas de PVC**

Todas as misturas secas foram extrudidas com um sistema Thermoelectron Polylab™ equipado de um bi-parafuso e uma fileira plana (25 mm x 3 mm).

Os perfilados PVC são em seguida calibrados a 15°C em um banho de água e laminados sobre um sistema Yvroud. Os parâmetros de extrusão são:

- temperatura das 4 zonas: 170-180-190-195°C
- velocidade dos parafusos: 30 rpm

**Medida das resistências ao choque**

As medidas de resistência ao choque são realizadas de acordo com a norma British Standard BS 7413: 2003. As medidas foram tiradas em média sobre lotes de 10 amostras fabricadas com a máquina Diadisc™ 4200 comercializada pela empresa MUTRONIC™.

**Testes n° 1, 2 e 3**

**Estes testes ilustram a técnica anterior.**

Estes testes empregam uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio comercializada pela empresa OMYA™ sob o nome de Hydrocarb™ 95 T, obtida por trituração em meio húmido de carbonato de cálcio com um polímero acrílico da técnica anterior e do qual 55% em peso das partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método

previamente descrito.

Os testes n° 1, 2 e 3 empregam respetivamente 8, 11 e 14 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Testes n° 4, 5 e 6**

**Estes testes ilustram a invenção.**

Estes testes empregam uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio da qual 55% em peso dos partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™, obtida por trituração de carbonato de cálcio com 0,7% em peso seco em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlado em água:

- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 8% de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Os testes n° 4, 5 e 6 empregam respetivamente 8, 11 e 14 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Testes n° 7 e 8**

**Estes testes ilustram a técnica anterior.**

Estes testes empregam uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio comercializada pela empresa OMYA™ sob o nome de Hydrocarb™ 120 T, obtida por trituração em meio húmido de

carbonato de cálcio com um polímero acrílico da técnica anterior e do qual 78% em peso dos partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Os testes n° 7 e 8 empregam respetivamente 8 e 11 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Testes n° 9 e 10**

**Estes testes ilustram a invenção.**

Estes testes empregam uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio do qual 78% em peso dos partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™, obtida por trituração em meio húmido de carbonato de cálcio com 1,0% em peso seco em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 8% de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Os testes n° 9 e 10 empregam respetivamente 8 e 11 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

Para cada um dos testes n° 1 a 10, as composições das formulações termoplásticas realizadas, assim como os valores das resistências ao impacto correspondentes são dados na tabela 1.

Tabela 1: composição das diferentes formulações termoplásticas e valores das resistências ao impacto correspondentes

| Teste n° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Arte anterior/ Invenção (AA/IN) | AA | AA | AA | IN | IN | IN | AA | AA | IN | IN |
| Lacovyl | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Kronos 2200 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| One Pack Baeropan | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Lacowax | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Durastrengt h | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Durastrengt h + 1% polímero* | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hydrocarb 95 T | 8 | 11 | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hydrocarb 95 T + 0,7% polímero* | 0 | 0 | 0 | 8 | 11 | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hydrocarb 120 T | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 11 | 0 | 0 |
| Hydrocarb 120 T + 1,0% polímero* | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 11 |
| Impacto ($kJ/m^2$) | 9,92 | 10,88 | 12,19 | 10,96 | 12,74 | 14,41 | 9,3 | 14,1 | 11,9 | 13,1 |
| Tipo desvio | 0,52 | 0,32 | 0,55 | 0,39 | 2,22 | 1,01 | 1,69 | 1,47 | 1,23 | 1,08 |

*polímero designa o polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol, e 8% em peso de ácido acrílico.

A quantidade constante de modificador de impacto orgânico (6 partes),

- a comparação entre os testes 1 e 4, 2 e 5, 3 e 6 no que se refere a um carbonato de cálcio do qual 55% em peso dos partículas têm um tamanho inferior a 1 µm de uma parte,
- e a comparação entre os testes 7 e 9, 8 e 10, no que se refere a um carbonato de cálcio do qual 78% em peso dos partículas têm um tamanho inferior a 1 µm de uma parte

demonstram que as resistências ao impacto são sempre superiores no caso do carbonato de cálcio que foi previamente triturado de acordo com a invenção em meio aquoso e em presença do polímero pente.

O suprimento do polímero pente, via o processo de trituração em meio húmido de carbonato de cálcio, permite portanto exacerbar a resistência ao impacto das resinas termoplásticos.

Por outro lado, verificou-se que o módulo de cada uma das composições termoplásticas é constante e igual a 1900 ± 100 MPa.

**EXEMPLO 2**

Este exemplo ilustra o processo de fabrico de materiais termoplásticos, contendo pelo menos uma resina PVC e de carbonato de cálcio, material termoplástico em que se introduz:

- seja o polímero pente do qual a utilização faz o objeto da presente invenção :
- sob a forma de pó seco resultante de uma etapa de trituração em meio aquoso de carbonato de cálcio em presença do referido polímero, e secagem da suspensão obtida,
- ou sob forma de pó seco resultante do mistura do referido polímero com um modificador de choque,

- ou ainda sob forma de pó seco introduzido em mistura na extrusora com os outros constituintes,
- seja um polímero da técnica anterior, sob forma de pó seco resultante de uma etapa de trituração em meio aquoso de carbonato de cálcio em presença de referido polímero, e secagem da suspensão obtida.

**Teste n° 11**

**Este teste ilustra a técnica anterior.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio comercializada pela empresa OMYA™ sob o nome de Hydrocarb™ 95 T, obtida por trituração de carbonato de cálcio com um polímero acrílico da técnica anterior e do qual 55% em peso das partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 5 partes de aditivo choque.

**Teste n° 12**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio do qual 55% em peso das partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™, obtida por trituração em meio húmido de carbonato de cálcio com 0,7% em peso seco em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 8% em peso de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 5 partes de aditivo choque.

**Teste nº 13**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio comercializada pela empresa OMYA™ sob o nome de Hydrocarb™ 95 T, obtida por trituração em meio húmido de carbonato de cálcio com um polímero acrílico da técnica anterior e do qual 55% em peso dos partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 5 partes de um mistura entre o aditivo choque e 1% em peso seco em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 8% em peso de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

**Teste n° 14**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio comercializada pela empresa OMY A™ sob o nome de Hydrocarb™ 95 T, obtida por trituração em meio húmido de carbonato de cálcio com um polímero acrílico da técnica anterior e do qual 55% em peso dos partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 5 partes de aditivo choque, assim como 0,05% em peso de um polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 8% em peso de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

O referido polímero pente sendo introduzido diretamente na extrusora sob forma de pó seco, com os outros constituintes.

Para os testes n° 11 a 14, as misturas secas foram extrudidas de acordo com o método descrito previamente, e as medidas de resistência ao impacto foram realizadas tal como indicado aqui.

Os resultados figuram na tabela 2, onde foram igualmente

relatados os resultados obtidos para o teste n° 1.

Tabela 2: Composição das diferentes formulações termoplásticas e valores dos resistências ao impacto correspondentes

| Teste n° | 1 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|
| Arte anterior/invenção (AA/IN) | AA | AA | IN | IN | IN |
| Lacovyl | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Kronos 2200 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| One Pack Baeropan | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Lacowax | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Durastrength | 6 | 5 | 5 | 0 | 5 |
| Durastrength + 1% polímero* | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 |
| Hydrocarb 95 T | 8 | 8 | 0 | 8 | 8 |
| Hydrocarb 95 T + 0,7% polímero* | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 |
| Polímero | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05*** |
| Impacto ($kJ/m^2$) | 9,92 | 9,1 | 10,2 | 9,8 | 10,5 |
| Tipo desvio | 0,52 | 0,5 | 0,4 | 0,45 | 0,5 |

*polímero designa o polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol, e 8% em peso de ácido acrílico.

** 0,05 indica que a porcentagem em peso seco de polímero pente em relação ao peso seco total de carbonato de cálcio

O teste n° 11, em comparação com o teste n° 1, ilustra a perda de resistência ao impacto induzida pela diminuição da quantidade de modificador de impacto.

O teste n° 12, demonstra que se pode remediar esta diminuição por adição do polímero pente, via o carbonato de cálcio triturado em meio húmido em presença do referido polímero. Não apenas a resistência ao impacto obtido é superior à da mesma composição incorporando a mesma quantidade de aditivo choque (5 partes de acordo com o teste n° 11), mas ela é também superior à obtida para uma

composição incorporando uma quantidade superior de modificador de impacto (6 partes de acordo com o teste n° 1).

Pode-se igualmente remediar esta diminuição da resistência ao impacto por adição do polímero pente em combinação sob forma de pó com o aditivo choque: este é o objeto do teste n° 13.

Por fim, o teste n° 14 demonstra que se pode remediar esta diminuição por incorporação do polímero pente sob forma de pó com os outros constituintes da composição.

Por outro lado, verificou-se que o módulo de cada uma das composições termoplásticas é constante e igual a 1900 ± 100 MPa. Não ocorre, portanto, degradação da rigidez se se tiver acesso ao processo de acordo com a invenção.

**EXEMPLO 3**

Este exemplo ilustra o processo de fabrico de materiais termoplásticos, contendo pelo menos uma resina PVC e de carbonato de cálcio, material termoplástico em que se introduz :

- seja o polímero pente do qual a utilização faz o objeto da presente invenção sob a forma de pó seco resultante de uma etapa de trituração em meio seco de carbonato de cálcio em presença do referido polímero,
- seja um polímero da técnica anterior, sob forma de pó seco resultante de uma etapa de trituração em meio seco de carbonato de cálcio em presença deste referido polímero.

**Teste n° 15**

**Este teste ilustra a técnica anterior.**

Este teste emprega carbonato de cálcio comercializado pela

empresa OMY A™ sob o nome de Hydrocarb™ 75 T, obtido por trituração em meio seco de carbonato de cálcio com 1 500 ppm de monopropileno glicol, e do qual 50% em peso dos partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™.
Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 16**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega carbonato de cálcio do qual 50% em peso das partículas têm um diâmetro inferior a 1 µm tal como medido por um aparelho de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado pela empresa MICROMERITICS™, obtido por trituração em meio seco de carbonato de cálcio com 1 500 ppm de monopropileno glicol, e 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 8% em peso de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

Para os testes n° 15 e 16, as misturas secas foram extrudidas de acordo com o método descrito previamente, e as medidas de resistência ao impacto foram realizadas tal como indicado no texto.

Os resultados figuram na tabela 3.

Tabela 3: Composição das diferentes formulações termoplásticas e valores das resistências ao impacto correspondentes

| Teste n° | 15 | 16 |
|---|---|---|
| Técnica anterior/invenção (AA/IN) | AA | AA |
| Lacovyl | 100 | 100 |
| Kronos 2200 | 5 | 5 |
| One Pack Baeropan | 2,5 | 2,5 |
| Lacowax | 0,05 | 0,05 |
| Durastrength | 6 | 6 |
| Hydrocarb 75 T | 8 | 0 |
| Hydrocarb 75 T + 0,7% polímero* | 0 | 8 |
| Impacto ($kJ/m^2$) | 9,0 | 9,8 |
| Tipo desvio | 0,3 | 0,5 |
| * polímero designa o polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol, e 8% em peso de ácido acrílico. | | |

Estes resultados demonstram que a adição do polímero pente acima citado na formulação termoplástica, via o carbonato de cálcio que foi permitido triturar em meio seco com a ajuda de monopropileno glicol, permite melhorar a resistência ao impacto da composição termoplástica obtida. Por outro lado, verificou-se que o módulo de cada uma das composições termoplásticas é constante e igual a 1900 ± 100 MPa. Não ocorrem, portanto diminuição a rigidez das composições termoplásticas.

**EXEMPLO 4**

Este exemplo ilustra o processo de fabrico de materiais termoplásticos, contendo pelo menos uma resina PVC e de carbonato de cálcio natural ou precipitado, material termoplástico em que se introduz:

- seja o polímero pente do qual a utilização faz o objeto da presente invenção sob forma de pó seco resultante da introdução do referido polímero em uma

suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural ou precipitado, e secagem da suspensão obtida,

- seja um polímero da técnica anterior, sob forma de pó seco resultante da introdução (caso de carbonato de cálcio precipitado) de um polímero da técnica anterior em uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural ou precipitado, e secagem da suspensão obtida.

**Teste n° 17**

**Este teste ilustra a técnica anterior.**

Este teste emprega um carbonato de cálcio precipitado comercializado pela empresa SOLV AY™ sob o nome de Socal™ 312 S, sob forma de uma dispersão aquosa realizada em presença de 0,7% em peso seco em relação ao peso seco de carbonato de cálcio de um polímero acrílico da técnica anterior.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 18**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega um carbonato de cálcio precipitado comercializado pela empresa SOLVAY™ sob o nome de Socal™ 312 S, sob forma de uma dispersão aquosa em que se acrescentou 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de :

- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno

glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 8% em peso de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 19**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega um carbonato de cálcio natural comercializado pela empresa OMYA™ sob o nome de Omyacarb™ 95 T, sob forma de uma dispersão aquosa em que se acrescentou 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:
- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 8% em peso de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

Os resultados figuram na tabela 4.

Tabela 4: Composição das diferentes formulações termoplásticas e valores das resistências ao impacto

correspondentes

| Teste n° | 17 | 18 | 1 | 19 |
|---|---|---|---|---|
| Técnica anterior/invenção (AA/IN) | AA | IN | AA | IN |
| Lacovyl | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Kronos 2200 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| One Pack Baeropan | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Lacowax | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Durastrength | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Socal 312 S | 8 | 0 | 0 | 0 |
| Socal 312 S + 0,7% polímero* | 0 | 8 | 0 | 0 |
| Hydrocarb 95 T | 0 | 0 | 8 | 0 |
| Hydrocarb 95 T + 0,7% polímero* | 0 | 0 | 0 | 8 |
| Impacto ($kJ/m^2$) | 11,0 | 12,0 | 9,92 | 10,9 |
| Tipo desvio | 0,8 | 0,5 | 0,52 | 0,6 |
| * polímero designa o polímero pente de peso molecular 35 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol, e 8% em peso de ácido acrílico. | | | | |

Estes resultados demonstram que a adição do polímero pente acima citado na formulação termoplástica, via o carbonato de cálcio natural ou precipitado, com o qual ele foi misturado em meio aquoso e depois seco, permite melhorar a resistência ao impacto da composição termoplástica obtida, em relação à mesma composição mas não contendo o polímero pente.

Por outro lado, verificou-se que o módulo de cada uma das composições termoplásticas é constante e igual a 1900 ± 100 MPa. Não ocorre portanto diminuição da rigidez das composições termoplásticas.

**EXEMPLO 5**

Este exemplo ilustra o processo de fabrico de materiais termoplásticos, contendo pelo menos uma resina PVC e de carbonato de cálcio natural, material termoplástico em que se introduz :

- seja o polímero pente do qual a utilização faz o objeto da presente invenção sob forma de pó seco resultante da introdução do referido polímero em uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio naturas que foi triturado previamente com um agente de auxílio à trituração do tipo poliacrílico da técnica anterior, e secagem da suspensão obtida (testes 22 à 28),
- seja o polímero pente do qual a utilização faz o objeto da presente invenção sob forma de pó seco resultante de introdução do referido polímero durante uma etapa de dispersão aquosa de carbonato de cálcio natural (teste 21),
- seja um polímero da técnica anterior, sob forma de pó seco resultante da introdução de um polímero da técnica anterior em uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural ou precipitado, e secagem da suspensão obtido (teste 20).

**Teste n° 20**

**Este teste ilustra a técnica anterior.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturada e com 0,7% em peso seco de um homopolímero do ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 21**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que é dispersa com 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 58 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 80% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 13,6% em peso de ácido acrílico,
- 4,9% em peso de ácido metacrílico,
- 1,5% em peso de hemimaleato de butoxipolioxipropileno comportando 19 motivos de oxipropileno,

totalmente neutralizado pelo potássio.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 22**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturada com 0,7% em peso seco de um homopolímero de ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio.
Em seguida introduziu-se a referida suspensão 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 107 700 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 91,5% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 5 000 g/mol,

- 6% em peso de fosfato de metacrilato de etileno glicol,
- 1,8% em peso de ácido metacrílico,
- 0,7% em peso de hemimaleato de butoxipolioxipropileno comportando 19 motivos de oxipropileno,

dos quais 80% em moles dos sítios carboxílicos foram neutralizados por sódio. A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.
Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste nº 23**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturado e com 0,7% em peso seco de um homopolímero de ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio.

Em seguida introduziu-se a referida suspensão 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 200 950 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 82,5% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 5 000 g/mol,
- 6% em peso de fosfato de metacrilato de etileno glicol,
- 1,6% em peso de ácido metacrílico,
- 9,2% em peso de metacrilato de metilo,
- 0,7% em peso de hemimaleato de butoxi polioxipropileno comportando 19 motivos de oxipropileno,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.
Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 24**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturada e com 0,7% em peso seco de um homopolímero de ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio.

Em seguida introduziu-se a referida suspensão 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 54 650 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 78,2% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 5 000 g/mol,
- 15% em peso de ácido acrílico,
- 1,5% em peso de ácido metacrílico,
- 4,6% em peso de metacrilato de estearil,
- 0,7% em peso de hemimaleato de butoxi polioxipropileno comportando 19 motivos de oxipropileno,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 25**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturado e com 0,7% em peso seco de um homopolímero de l'ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio.

Em seguida introduziu-se a referida suspensão 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 101 650 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de :

- 80,7% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 5 000 g/mol,
- 8,1% em peso de ácido acrílico,
- 1,6% em peso de ácido metacrílico,
- 9% em peso de metacrilato de tristitilfenol tendo 40 motivos de oxide de etileno,
- 0,6% em peso de hemimaleato de butoxipolioxipropileno comportando 19 motivos de oxipropileno,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.
Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 26**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturado e com 0,7% em peso seco de um homopolímero de ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de

cálcio.
Em seguida introduziu-se a referida suspensão 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 91 500 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 86,6% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 5 000 g/mol,
- 6,0% em peso de ácido acrílico,
- 1,7% em peso de ácido metacrílico,
- 5% em peso de um monómero sililado comercializado pela empresa DEGUS S A™ sob o nome de Dynasylan™ Memo,
- 0,6% em peso de hemimaleato de butoxipolioxipropileno comportando 19 motivos de oxipropileno,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 27**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturado e com 0,7% em peso seco de um homopolímero de l'ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio.

Em seguida introduziu-se na referida suspensão 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 101 650 g/mol, obtido por

um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 81,7% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 5 000 g/mol,
- 6,0% em peso de ácido acrílico,
- 1,6% em peso de ácido metacrílico,
- 10% em peso de cloreto de metacriloiloxi etiltrimetilomónio,
- 0,7% em peso de hemimaleato de butoxipolioxipropileno comportando 19 motivos de oxipropileno,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Teste n° 28**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturada e com 0,7% em peso seco de um homopolímero de ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio.

Em seguida introduziu-se na referida suspensão 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 21 100 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de:

- 78,9% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 2 000 g/mol,
- 18,2% em peso de ácido metacrílico,

- 2,9% em peso de hemimaleato de butoxi polioxipropileno comportando 19 motivos de oxipropileno,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 8 partes do pó seco obtido e 6 partes de aditivo choque.

**Os resultados figuram na tabela 5.**

Tabela 5: Composição das diferentes formulações termoplásticas e valores das resistências ao impacto correspondentes

| Teste n° | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Técnica anterior/invenção (AA/IN) | AA | IN | IN | IN | IN | IN | IN | IN | IN |
| Lacovyl | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Kronos 2200 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| One Pack Baeropan | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Lacowax | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Durastrength | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| $CaCO_3$ triturado com 0,7% de polímero da técnica anterior | 16 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $CaCO_3$ dispersado com 0,7% de polímero da invenção | 0 | 16 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $CaCO_3$ triturado com 0,7% de polímero da técnica anterior depois adição de 0,7% de polímero de acordo com a invenção | 0 | 0 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| Impacto ($kJ/m^2$) | 19,9 | 21,3 | 20,1 | 19,9 | 20,5 | 20,6 | 19,9 | 20,4 | 19,9 |

Estes resultados demonstram que a adição do polímero pente acima citado na formulação termoplástica, via o carbonato de cálcio natural com o qual ele foi adicionado ou que foi deixado dispersar em meio aquoso, depois seco, permite:

- obter para a formulação de acordo com a invenção uma

resistência ao impacto pelo menos igual a obtida para a formulação da técnica anterior,

- e aumentar a parte de carbonato de cálcio na composição de acordo com a invenção.

**EXEMPLO 6**

Este exemplo ilustra o processo de fabrico de materiais termoplásticos, contendo pelo menos uma resina polietileno e carbonato de cálcio natural, material termoplástico em que se introduz:

- seja o polímero pente do qual a utilização faz o objeto da presente invenção sob forma de pó seco resultante da introdução do referido polímero em uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural que foi triturado previamente com o referido polímero, depois secagem da referida suspensão
- seja um polímero da técnica anterior, sob forma de pó seco resultante da introdução de um polímero em uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural que foi triturado previamente com o referido polímero, depois secagem da referida suspensão.

Para os testes 29 e 30, são feitas películas de polietileno carregadas, por extrusão da resina em presença de carbonato de cálcio triturado com o polímero de acordo com a invenção ou de acordo com a técnica anterior.

A resina é uma resina de baixa densidade linear (LLDPE) de índice de fluidez igual a 1 (ou MFI, de acordo com a nomeação bem conhecida do perito na arte ) e de densidade igual a 0,92 g/cm$^3$.

Os parâmetros da extrusão são:

- velocidade de 70 rpm,
- pressão de 300 bars,

- temperatura de 200°C.

Obtém-se assim as películas tendo uma espessura de 45 µm.

**Teste n° 29**

**Este teste ilustra a técnica anterior.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que foi triturada e com 0,7% em peso seco de um homopolímero de ácido acrílico, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 14% em peso seco de carbonato de cálcio em relação ao peso seco de resina polietileno.

**Teste n° 30**

**Este teste ilustra a invenção.**

Este teste emprega uma suspensão aquosa de um carbonato de cálcio que é uma calcita de Orgon (França), que é dispersa com 0,7% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um polímero pente de peso molecular 58 000 g/mol, obtido por um processo de polimerização radicalar controlada em água de :

- 92% em peso de metacrilato de metóxi polietileno glicol de peso molecular 5 000 g/mol,
- 8% em peso de ácido acrílico,

totalmente neutralizado pela soda.

A referida suspensão foi seca de acordo com o método previamente descrito.

Este teste emprega 14% em peso seco de carbonato de cálcio em relação ao peso seco de resina polietileno.

Para os testes n° 29 e 30, determina-se a resistência ao impacto das películas obtidas pelo teste denominado "dart drop" bem conhecido do perito na arte, realizado de acordo com a norma ASTM D 1709/A.

Obtém-se um valor de 206 gramas para o teste n° 29 e um valor de 216 gramas para o teste n° 30. Isto demonstra, portanto, bem que a realização do polímero de acordo com a invenção melhora a resistência ao impacto da película de polietileno carregada de acordo com a presente invenção.

Lisboa, 28 de Novembro de 2012

# REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabrico de um material termoplástico contendo:

(a) pelo menos uma resina termoplástica,

(b) pelo menos uma carga mineral ou carbonácea,

(c) eventualmente pelo menos um outro aditivo selecionado de entre um estabilizante térmico e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um modificador de reologia e/ou um modificador de impacto de natureza orgânica,

é caracterizado por ser introduzido na composição precipitada pelo menos, um polímero pente, contendo pelo menos uma função óxido de polialquileno enxertado sobre pelo menos um monómero insaturado etilénico.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido polímero pente ser introduzido:

1. sob forma de pó seco, resultante das etapas de:

- trituração e/ou dispersão em meio aquoso da carga mineral ou carbonácea em presença do referido polímero, e eventualmente em presença de pelo menos um outro agente de trituração em via úmida e/ou de pelo menos um outro agente dispersante,
- secagem da dispersão e/ou da suspensão aquosa de matéria material ou carbonácea obtida, com introdução eventual do referido polímero, tratamento depois eventualmente classificação do pó obtido.

2. e/ou sob forma de pó seco, resultante das etapas de:

- trituração a seco da carga mineral ou carbonácea em presença do referido polímero, e eventualmente em presença de pelo menos um outro agente de trituração a seco,
- tratamento seguido de classificação eventual do pó obtido,

3. e/ou sob a forma de pó seco, resultante das etapas de:
- introdução do referido polímero em uma dispersão e/ou em uma suspensão aquosa contendo a carga mineral ou carbonácea,
- secagem da dispersão e/ou da suspensão aquosa de matéria material ou carbonácea obtida, com introdução eventual do referido polímero, tratamento depois eventualmente classificação do pó obtido,

4. e/ou sob forma de pó seco misturado com os outros constituintes a), b) e c),

5. e/ou sob forma de pó seco resultante das etapas de:
- introdução do referido polímero em uma suspensão e/ou uma emulsão de pelo menos um aditivo selecionado de entre um estabilizante térmico e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um modificador de reologia e/ou um modificador de impacto de natureza orgânica,
- secagem da suspensão e/ou da emulsão obtida em presença eventual do referido polímero, depois eventualmente classificação do pó obtido.

3. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por a resina termoplástica ser selecionada de entre as resinas halogenadas, e preferivelmente o PVC, o policloreto de vinil superclorado (PVCC), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), ou selecionada entre as resinas estirénicas, e preferivelmente os copolímeros estireno-butadieno em alta taxa de estireno (HIPS), os copolímeros blocos de tipo Kraton™, as resinas do tipo estireno-acrilonitrila, as resinas acrilato-butadieno-estireno, os copolímeros estireno metilmetacrilato, ou selecionada de entre as resinas acrílicas, e preferivelmente o polimetacrilato de metilo, ou selecionada entre as poliolefinas, e preferivelmente os polietilenos ou os polipropilenos, ou selecionada de entre as resinas

policarbonatos, ou selecionada de entre as resinas poliésteres insaturadas, e preferivelmente os polietileno tereftalato e os polibutileno tereftalato, ou selecionada de entre as resinas poliuretanas, ou selecionada de entre as resinas poliamidas, ou as misturas destas resinas, e preferivelmente em que a resina termoplástica é selecionada de entre as resinas halogenadas, e preferivelmente o PVC, o policloreto de vinil superclorado (PVCC), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), ou as resinas acrílicas, e preferivelmente o polimetacrilato de metilo, ou selecionada de entre as resinas policarbonatos, ou selecionada de entre as resinas poliésteres insaturadas, e preferivelmente os polietileno tereftalato e os polibutileno tereftalato, e muito preferivelmente em que esta resina termoplástica é PVC.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado por a carga mineral ou carbonácea ser selecionada de entre o carbonato de cálcio natural ou sintético, os dolomitas, o caulino, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o tri-hidróxido de alumínio, a mica, o negro de fumo e a mistura destas cargas entre si, como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o tri-hidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, preferivelmente em que a carga mineral ou carbonácea é uma carga mineral selecionada de entre o carbonato de cálcio natural ou sintético, o talco e as misturas destas cargas, muito preferivelmente em que a carga mineral ou carbonácea é uma carga mineral que é um carbonato de cálcio natural ou sintético ou suas misturas, extremamente preferivelmente em que a carga mineral ou carbonácea é uma carga mineral que é

um carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, a calcita, o giz ou suas misturas.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado por o modificador de choque de natureza orgânica ser selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório, ou as poliolefinas cloradas, ou as borrachas estireno-butadieno (SBR), estireno-butadieno-estireno (SBS), os poliacetatos de vinil, e suas misturas, e preferivelmente em que o modificador de choque orgânico é selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório ou as poliolefinas cloradas e suas misturas, e muito preferivelmente em que o modificador de choque orgânico é selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório de natureza acrílica, estirénica, butadiênica, e de modo extremamente preferencial em que o referido aditivo choque de tipo núcleo-envoltório possui um núcleo elastomérico à base de acrilato de butila ou possui um núcleo elastomérico à base de polibutadieno e um envoltório à base de polimetacrilato ou de poliestireno.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado por se empregar:

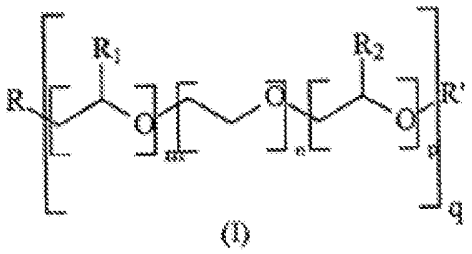
(a) de 0,1 a 99% em peso seco de pelo menos uma resina termoplástica, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(b) de 0,1 a 90% em peso seco de pelo menos uma carga mineral ou carbonácea, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(c) de 0 a 20%, preferivelmente de 5 a 20% em peso seco de um estabilizante térmico e/ou de um estabilizante UV e/ou de um lubrificante e/ou de um modificador de reologia e/ou de um modificador de impacto de natureza orgânica, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(d) de 0,01 a 5%, preferivelmente 0,1 a 3%, em peso seco de um polímero pente constituído de pelo menos um monómero com insaturação etilénica sobre o qual é enxertado pelo menos uma função óxido de polialquileno, em relação ao peso seco de carga mineral ou carbonácea.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado por os polímeros pente conterem pelo menos um monómero de fórmula (I):



(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,

- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,

- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,

- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para

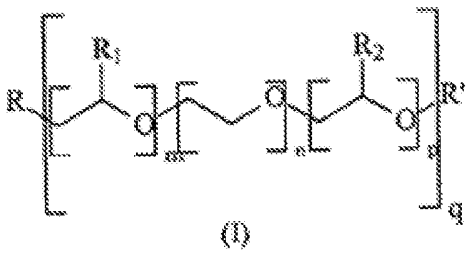
o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas.

8. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado por os polímeros pente serem compostos por:

(a) pelo menos um monómero aniónico e com função carboxílica ou dicarboxílica ou fosfórica ou fosfónica ou sulfónica ou sua mistura,

(b) pelo menos um monómero não iónico, o monómero não iónico sendo constituído de pelo menos um monómero de fórmula (I):



(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,

- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,

- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq$

$(m+n+p)q \leq 120$

- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

(c) eventualmente pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um

monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de pelo menos um monómero organofluorado ou organossililado, ou mistura de vários destes monómeros,

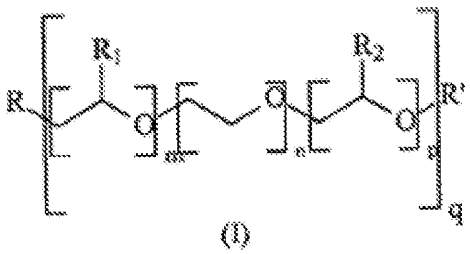
(d) eventualmente pelo menos um monómero possuindo pelo menos duas insaturações etilénicas,

9. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado por o referido polímero pente ser constituído por:

a) pelo menos um monómero aniónico com insaturação etilénica e com função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função monocarboxílica tais como o ácido acrílico ou metacrílico ou ainda os hemiésteres de diácidos tais como os monoésteres em $C_1$ a $C_4$ dos ácidos maleico ou itacónico, ou suas misturas, ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e função dicarboxílica tais como o ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda os anidridos de ácidos carboxílicos, tais como o anidrido maleico ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função sulfónica tais como o ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, o metalilsulfonato de sódio, o ácido vinil sulfónico e o ácido estireno sulfónico ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfórica tais como o ácido vinil fosfórico, o

fosfato de metacrilato de etileno glicol, o fosfato de metacrilato de propileno glicol, o fosfato de acrilato de etileno glicol, o fosfato de acrilato de propileno glicol e seus etoxilatos ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfónica tais como o ácido vinil fosfónico, ou suas misturas,

b) pelo menos um monómero com insaturação etilénica não iónica de fórmula (I):



(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,

- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,

- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para

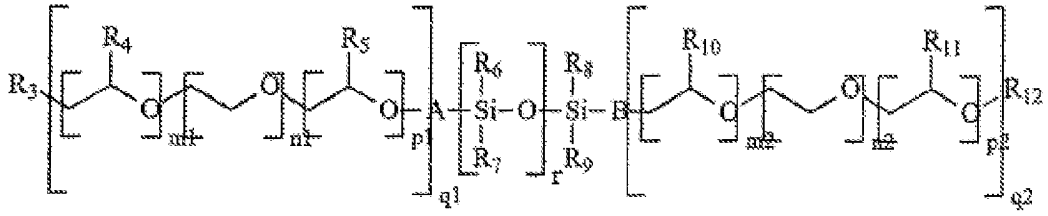
o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) eventualmente pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2- (dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de pelo menos um monómero organofluorado, ou ainda de pelo menos um monómero organossililado selecionado de modo preferencial de entre as moléculas de fórmulas (IIa) ou (IIb):

com a fórmula (IIa)



em que:

- $m_1$, $p_1$, $m_2$ e $p_2$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,

- $n_1$ e $n_2$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,

- $q_1$ e $q_2$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ e $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,

- r representa um número tal como $1 \leq r \leq 200$,

- $R_3$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- $R_4$, $R_5$, $R_{10}$, e $R_{11}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,

- $R_6$, $R_7$, $R_8$ e $R_9$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,

- $R_{12}$ representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono,

- A e B são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)

$$R\text{-}A\text{-}Si\ (OB)_3$$

em que:

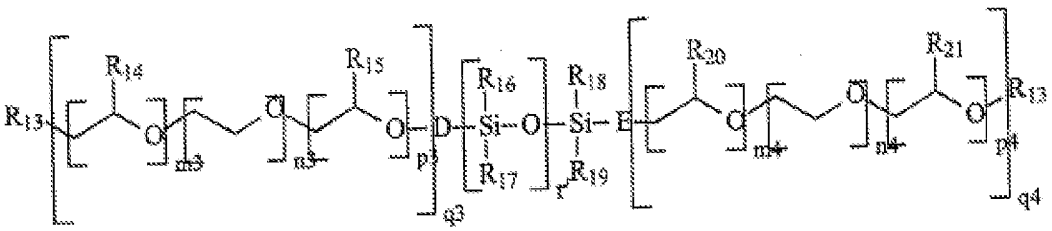
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- A é um agrupamento eventualmente presente, que representa então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

- B representa um radical hidrocarboneto tendo 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

d) eventualmente pelo menos um monómero reticulante selecionado de um modo não limitativo no grupo constituído pelo dimetacrilato de etileno glicol, o trimetilolpropanotriacrilato, o acrilato de alilo, os maleatos de alilo, a metileno-bis-acrilamida, a metileno-bis-metacrilamida, o tetraliloxietano, os trialilcianuratos, os éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou outros, ou selecionado de entre as moléculas de fórmula (III):



(III)

em que:

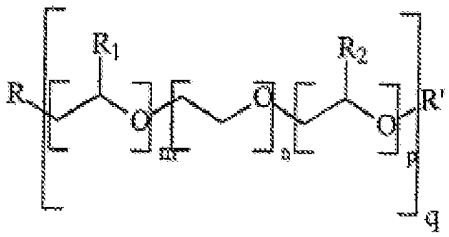
- $m_3$, $p_3$, $m_4$ e $p_4$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_3$ e $n_4$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_3$ e $q_4$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ e $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa um número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- $R_{13}$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo que ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_{14}$, $R_{15}$, $R_{20}$ e $R_{21}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_{16}$, $R_{17}$, $R_{18}$ e $R_{19}$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- D e E são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

10. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado por o referido polímero pente ser constituído por, expresso em peso:

a) de 2% a 95% e ainda mais particularmente de 5% a 90% de pelo menos um monómero aniónico com insaturação etilénica e com função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função monocarboxílica tais como o ácido acrílico ou metacrílico, ou ainda os hemiésteres de diácidos tais como os monoésteres em $C_1$ a $C_4$ dos ácidos maleico ou itacónico, ou suas misturas, ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e função dicarboxílica tais como o ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda os anidridos de ácidos carboxílicos, tais como o anidrido maleico ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função sulfónica tais como o ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, o metalilsulfonato de sódio, o ácido vinil sulfónico e o ácido estireno sulfónico ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfórica tais como o ácido vinil fosfórico, o fosfato de metacrilato de etileno glicol, o fosfato de metacrilato de propileno glicol, o fosfato de acrilato de etileno glicol, o fosfato de acrilato de propileno glicol e seus etoxilatos ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfónica tais como o ácido vinil fosfónico, ou suas misturas,

b) de 2% a 95% e ainda mais particularmente de 5% a 90% de pelo menos um monómero com insaturação etilénica não iónica de fórmula (I):

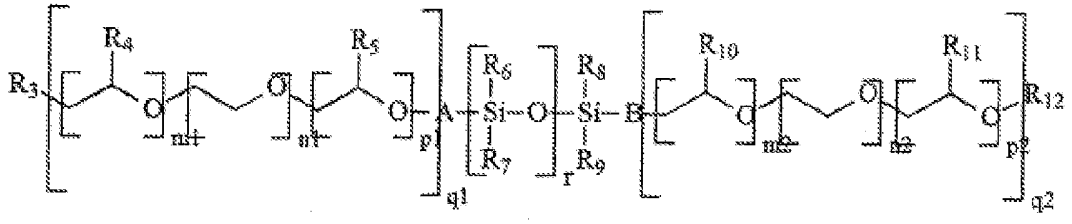


(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4

átomos de carbono,
ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),
c) de 0% a 50% de pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2- (dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de um monómero organofluorado, ou ainda de um monómero organossililado selecionado de modo preferencial de entre as moléculas de fórmulas (IIa) ou (IIb):
com a fórmula (IIa)



em que:
- $m_1$, $p_1$, $m_2$ e $p_2$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_1$ e $n_2$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_1$ e $q_2$ representam um número inteiro pelo menos igual a

1 e tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1,)q_1 \leq 150$ e $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,

- r representa um número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- $R_3$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_4$, $R_5$, $R_{10}$ e $R_{11}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_6$, $R_7$, $R_8$ e $R_9$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- $R_{12}$ representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono,
- A e B são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)

$$R\text{-}A\text{-}Si(OB)_3$$

em que:

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas

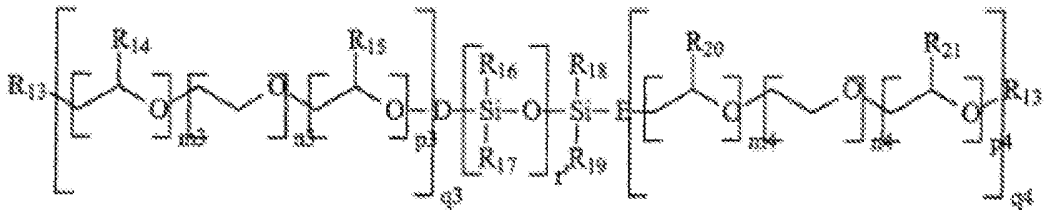
etilenicamente insaturadas,

- A é um agrupamento eventualmente presente, que representa então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

- B representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

d) de 0% a 3% de pelo menos um monómero reticulante selecionado de um modo não limitativo no grupo constituído pelo dimetacrilato de etileno glicol, o trimetilolpropanotriacrilato, o acrilato de alilo, os maleatos de alilo, a metileno-bis-acrilamida, a metileno-bis-metacrilamida, o tetraliloxietano, os trialilcianuratos, os éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou outros, ou selecionado de entre as moléculas de fórmula (III):



(III)

em que:

- $m_3$, $p_3$, $m_4$ e $p_4$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,

- $n_3$ e $n_4$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,

- $q_3$ e $q_4$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ e $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,

- r' representa um número tal como $1 \leq r' \leq 200$,

- $R_{13}$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico,

metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- $R_{14}$, $R_{15}$, $R_{20}$ e $R_{21}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_{16}$, $R_{17}$, $R_{18}$ e $R_{19}$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- D e E são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,
sendo o total das proporções dos constituintes a), b), c), e d) igual a 100%.

11. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado por o polímero pente ser obtido pelos processos de copolimerização radicalar em solução, em emulsão direta ou inversa, em suspensão ou precipitação, ou ainda pelos processos de polimerização radicalar controlada tais como o método denominado Réversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), o método denominado Atom. Transfer Radical Polymerization (ATRP), o método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou ainda o método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado por o polímero pente obtido sob forma ácido e eventualmente destilado, poder ser igualmente parcialmente ou totalmente neutralizado por um ou vários agentes de neutralização dispondo de uma função

neutralizante monovalente ou de uma função neutralizante polivalente, selecionados no que se refere a função monovalente no grupo constituído pelos catiões alcalinos, em particular o sódio, o potássio, o lítio, o amónio ou as aminas primárias, secundárias ou terciárias alifáticas e/ou cíclicas tais como, por exemplo, a estearilmina, os etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), a mono e dietilomina, a ciclohexilamina, a metilciclohexilamina, o amino metil propanol, a morfolina, e selecionados no que se refere à função polivalente no grupo constituído pelos catiões divalentes alcalinoterrosos, em particular o magnésio e o cálcio, ou ainda o zinco, do mesmo modo que para os catiões trivalentes, dos quais em particular o alumínio.

13. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado por o polímero pente proveniente da reação de polimerização poder eventualmente antes ou após a reação de neutralização total ou parcial, ser tratado e separado em várias fases, de acordo com os processos estatísticos ou dinâmicos, por um ou vários solventes polares pertencendo nomeadamente ao grupo constituído por água, o metanol, o etanol, o propanol, o isopropanol, os butanóis, a acetona, o tetrahidrofurano ou suas misturas.

14. Composições termoplásticas caracterizadas por serem obtidas pelo processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 13.

15. Composições termoplásticas caracterizadas por conterem:

(a) pelo menos uma resina termoplástica,

(b) pelo menos uma carga mineral ou carbonácea,

(c) eventualmente pelo menos um estabilizante térmico e/ou um estabilizante UV e/ou um lubrificante e/ou um modificador de reologia e/ou um modificador de

impacto de natureza orgânica,

(d) pelo menos um polímero pente, contendo pelo menos uma função óxido de polialquileno enxertado sobre pelo menos um monómero insaturado etilénico.

16. Composições termoplásticas de acordo com a reivindicação 15, caracterizadas por a resina termoplástica ser selecionada entre as resinas halogenadas, e preferivelmente o PVC, o policloreto de vinil superclorado (PVCC), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), ou selecionada de entre as resinas estirénicas, e preferivelmente os copolímeros estireno-butadieno em alta taxa de estireno (HIPS), os copolímeros blocos de tipo Kraton™, as resinas do tipo estireno-acrilonitrila, as resinas acrilato-butadieno-estireno, os copolímeros estireno metilmetacrilato, ou selecionada de entre as resinas acrílicas, e preferivelmente o polimetacrilato de metilo, ou selecionada de entre as poliolefinas, e preferivelmente os polietilenos ou os polipropilenos, ou selecionada de entre as resinas policarbonatos, ou selecionada de entre as resinas poliésteres insaturadas, e preferivelmente os polietileno tereftalato e os polibutileno tereftalato, ou selecionada de entre as resinas poliuretanas, ou selecionada de entre as resinas poliamidas, ou as misturas destas resinas, e preferivelmente em que a resina termoplástica é selecionada de entre as resinas halogenadas, e preferivelmente o PVC, o policloreto de vinil superclorado (PVCC), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), ou as resinas acrílicas, e preferivelmente o polimetacrilato de metilo, ou selecionada de entre as resinas policarbonatos, ou selecionada de entre as resinas poliésteres insaturadas, e preferivelmente os polietileno tereftalato e os polibutileno tereftalato, e muito preferivelmente em que esta resina termoplástica é PVC.

17. Composições termoplásticas de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por a carga mineral ou carbonácea ser selecionada de entre o carbonato de cálcio natural ou sintético, as dolomitas, o caulino, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o tri-hidróxido de alumínio, a mica, o negro de fumo e a mistura destas cargas entre si, como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o tri-hidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, preferivelmente em que a carga mineral ou carbonácea é uma carga mineral selecionada de entre o carbonato de cálcio natural ou sintético, o talco e as misturas destas cargas, muito preferivelmente em que a carga mineral ou carbonácea é uma carga mineral que é um carbonato de cálcio natural ou sintético ou suas misturas, extremamente preferivelmente em que a carga mineral ou carbonácea é uma carga mineral que é um carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, a calcita, o giz ou suas misturas.

18. Composições termoplásticas de acordo com uma das reivindicações de 15 a 17, caracterizadas por o modificador de choque de natureza orgânica ser selecionado de entre os aditivos choques do tipo núcleo-envoltório, ou as poliolefinas cloradas, ou as borrachas estireno-butadieno (SBR), estireno-butadieno-estireno (SBS), os poliacetatos de vinil, e suas misturas, e preferivelmente em que o modificador de choque orgânico é selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório ou as poliolefinas cloradas e suas misturas, e muito preferivelmente em que o modificador de choque orgânico é selecionado de entre os aditivos choque do tipo núcleo-envoltório de natureza acrílica, estirénica, butadiênica, e

de modo extremamente preferencial em que o referido aditivo choque de tipo núcleo-envoltório possui um núcleo elastomérico a base de acrilato de butila ou possui um núcleo elastomérico a base de polibutadieno e um envoltório a base de polimetacrilato ou de poliestireno.

19. Composições termoplásticas de acordo com uma das reivindicações de 15 a 18, caracterizadas por conterem:

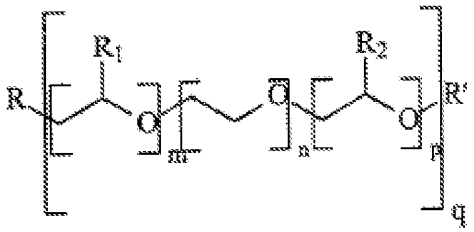
(a) de 0,1 a 99% em peso seco de pelo menos uma resina termoplástica, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(b) de 0,1 a 90% em peso seco de pelo menos uma carga mineral ou carbonácea, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(c) de 0 a 20%, preferivelmente de 5 a 20% em peso seco de um estabilizante térmico e/ou de um estabilizante UV e/ou de um lubrificante e/ou de um modificador de reologia e/ou de um modificador de impacto de natureza orgânica, em relação ao peso total da formulação termoplástica,

(d) de 0,01 a 5%, preferivelmente 0,1 a 3% em peso seco de um polímero pente constituído de pelo menos um monómero com insaturação etilénica sobre o qual é enxertado pelo menos uma função óxido de polialquileno, em relação ao peso seco de carga mineral ou carbonácea.

20. Composições termoplásticas de acordo com uma das reivindicações de 15 a 19, caracterizadas por os polímeros pente conterem pelo menos um monómero de fórmula (I):



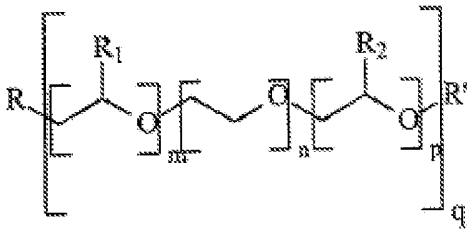
em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas.

21. Composições termoplásticas de acordo com uma das reivindicações 15 a 20, caracterizadas por os polímeros pente serem compostos por:

(a) pelo menos um monómero aniónico e com função carboxílica ou dicarboxílica ou fosfórico ou fosfónico ou sulfónico ou sua mistura,

(b) pelo menos um monómero não iónico, o monómero não iónico sendo constituído de pelo menos um monómero de fórmula (I):



(I)

em que:

- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico

ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

(c) eventualmente pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de pelo menos um monómero organofluorado ou organossililado, ou mistura de vários destes monómeros,

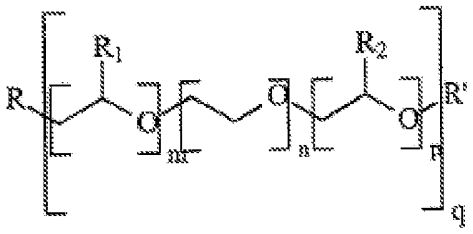
(d) eventualmente pelo menos um monómero possuindo pelo menos duas insaturações etilénicas,

22. Composições termoplásticas de acordo com uma das reivindicações de 15 a 21, caracterizadas por o referido

polímero pente ser constituído por:

a) pelo menos um monómero aniónico com insaturação etilénica e com função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função monocarboxílica tais como o ácido acrílico ou metacrílico ou ainda os hemiésteres de diácidos tais como os monoésteres em $C_1$ a $C_4$ dos ácidos maleico ou itacónico, ou suas misturas, ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e função dicarboxílica tais como o ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda os anidridos de ácidos carboxílicos, tais como o anidrido maleico ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função sulfónica tais como o ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, o metalilsulfonato de sódio, o ácido vinil sulfónico e o ácido estireno sulfónico ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfórica tais como o ácido vinil fosfórico, o fosfato de metacrilato de etileno glicol, o fosfato de metacrilato de propileno glicol, o fosfato de acrilato de etileno glicol, o fosfato de acrilato de propileno glicol e seus etoxilatos ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfónica tais como o ácido vinil fosfónico, ou suas misturas,

b) pelo menos um monómero com insaturação etilénica não iónico de fórmula (I):



(I)

em que:

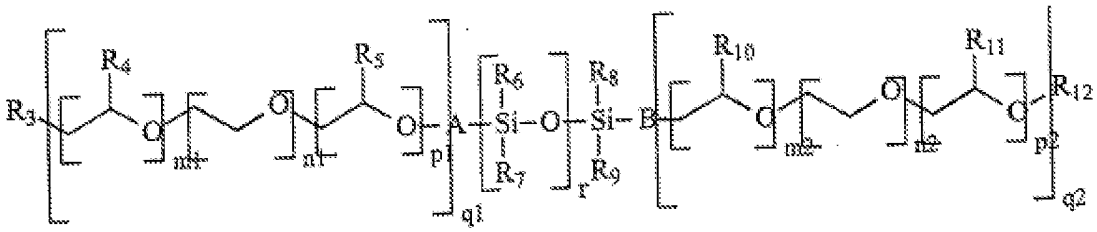
- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) eventualmente pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos

ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de pelo menos um monómero organofluorado, ou ainda de pelo menos um monómero organossililado selecionado de modo preferencial de entre as moléculas de fórmulas (IIa) ou (IIb):

com a fórmula (IIa)



em que:

- $m_1$, $p_1$, $m_2$ e $p_2$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_1$ e $n_2$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_1$ e $q_2$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ e $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa um número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- $R_3$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por

exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- $R_4$, $R_5$, $R_{10}$ e $R_{11}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_6$, $R_7$, $R_8$ e $R_9$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- $R_{12}$ representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono,
- A e B são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com a fórmula (IIb)

$$R\text{-}A\text{-}Si(OB)_3$$

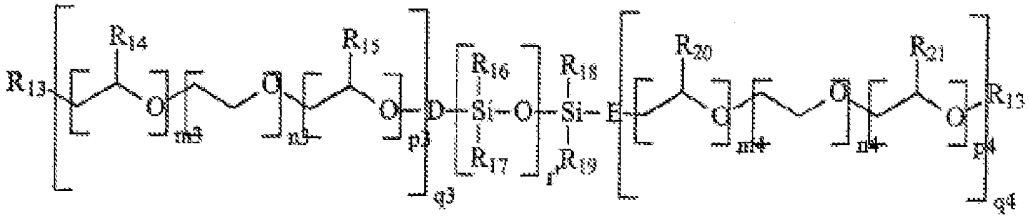
em que:

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para os grupos dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- A é um agrupamento eventualmente presente, que representa então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

d) eventualmente pelo menos um monómero reticulante

selecionado de um modo não limitativo no grupo constituído pelo dimetacrilato de etileno glicol, o trimetilolpropanotriacrilato, o acrilato de alilo, os maleatos de alilo, a metileno-bis-acrilamida, a metileno-bis-metacrilamida, o tetraliloxietano, os trialilcianuratos, os éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou outros, ou selecionado de entre as moléculas de fórmula (III):



(III)

em que:

- $m_3$, $p_3$, $m_4$ e $p_4$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_3$ e $n_4$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_3$ e $q_4$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ e $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa um número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- $R_{13}$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,

- $R_{14}$, $R_{15}$, $R_{20}$ e $R_{21}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_{16}$, $R_{17}$, $R_{18}$ e $R_{19}$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- D e E são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

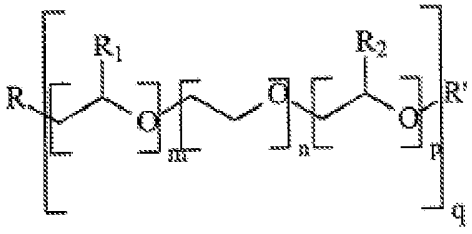
ou mistura de vários destes monómeros,

23. Composições termoplásticas de acordo com uma das reivindicações de 15 a 22, caracterizadas por o referido polímero pente ser constituído por, expresso em peso:

a) de 2% a 95% e ainda mais particularmente de 5% a 90% de pelo menos um monómero aniónico com insaturação etilénica e com função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função monocarboxílica tais como o ácido acrílico ou metacrílico, ou ainda os hemiésteres de diácidos tais como os monoésteres em $C_1$ a $C_4$ dos ácidos maleico ou itacónico, ou suas misturas, ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e função dicarboxílica tais como o ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda os anidridos de ácidos carboxílicos, tais como o anidrido maleico ou selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função sulfónica tais como o ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, o metalilsulfonato de sódio, o ácido vinil sulfónico e o ácido estireno sulfónico ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfórica tais como o ácido vinil fosfórico, o fosfato de metacrilato de etileno glicol, o fosfato de metacrilato de propileno glicol, o fosfato de acrilato de etileno glicol, o fosfato de acrilato de

propileno glicol e seus etoxilatos ou então ainda selecionado de entre os monómeros com insaturação etilénica e com função fosfónica tais como o ácido vinil fosfónico, ou suas misturas,

b) de 2% a 95% e ainda mais particularmente de 5% a 90% de pelo menos um monómero com insaturação etilénica não iónico de fórmula (I):



(I)

em que:

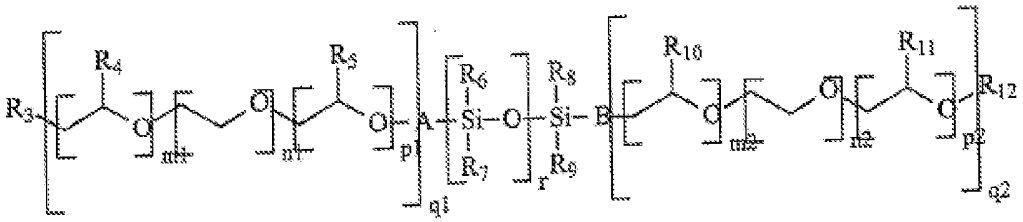
- m e p representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- n representa um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, e preferivelmente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- $R_1$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_2$ representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto

tendo de 1 a 40 átomos de carbono, ou um agrupamento iónico ou ionizável tal como um fosfato, um fosfonato, um sulfato, um sulfonato, um carboxílico, ou ainda uma amina primária, secundária ou terciária, ou um amónio quaternário, ou ainda suas misturas, e representa preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) de 0% a 50% de pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou seus derivados tais como a N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida ou a N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, e suas misturas, ou então ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquil, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], ou o acrilato de N-[2- (dimetilamino) etil], os vinílicos tais como o acetato de vinil, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e seus derivados, ou de pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloilóxi) etil] trimetil amónio, o cloreto de [3-(acrilamido) propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amónio, ou ainda de um monómero organofluorado, ou ainda de um monómero organossililado selecionado de modo preferencial de entre as moléculas de fórmulas (IIa) ou (IIb):

com fórmula (IIa)



em que:

- $m_1$, $p_1$, $m_2$ e $p_2$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_1$ e $n_2$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_1$ e $q_2$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ e $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,

r representa um número tal como $1 \leq r \leq 200$,

- $R_3$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_4$, $R_5$, $R_{10}$ e $R_{11}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_6$, $R_7$, $R_8$ e $R_9$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- $R_{12}$ representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 40 átomos de carbono,
- A e B são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)

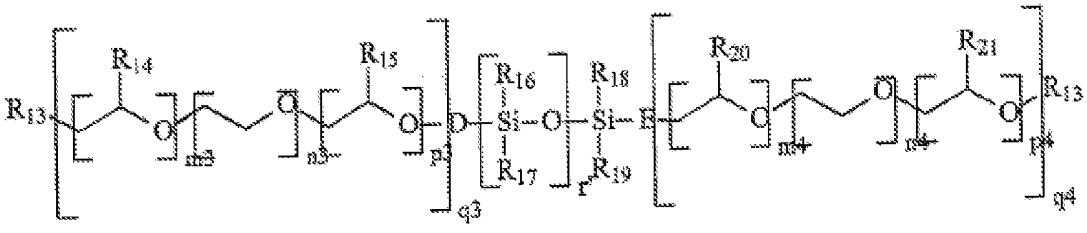
$$R\text{-}A\text{-}Si(OB)_3$$

em que:

- R representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- A é um agrupamento eventualmente presente, que representa então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

ou mistura de vários destes monómeros,

d) de 0% a 3% de pelo menos um monómero reticulante selecionado de um modo não limitativo no grupo constituído pelo dimetacrilato de etileno glicol, o trimetilolpropanotriacrilato, o acrilato de alilo, os maleatos de alilo, a metileno-bis-acrilamida, a metileno-bis-metacrilamida, o tetraliloxietano, os trialilcianuratos, os éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou outros, ou selecionado de entre as moléculas de fórmula (III):



(III)

em que:
- $m_3$, $p_3$, $m_4$ e $p_4$ representam um número de motivos de óxido de alquileno inferior ou igual a 150,
- $n_3$ e $n_4$ representam um número de motivos de óxido de etileno inferior ou igual a 150,
- $q_3$ e $q_4$ representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ e $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa um número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- $R_{13}$ representa um radical contendo uma função insaturada polimerizável, pertencendo preferivelmente ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, os acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano, aliluretano, do mesmo modo para o grupo dos éteres alílicos ou vinílicos substituídos ou não, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas,
- $R_{14}$, $R_{15}$, $R_{20}$ e $R_{21}$, representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo,
- $R_{16}$, $R_{17}$, $R_{18}$ e $R_{19}$, representam agrupamentos lineares ou ramificados alquil, ou aril, ou alquilaril, ou arilalquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou sua mistura,
- D e E são agrupamentos eventualmente presentes, que representam então um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 4 átomos de carbono,
ou mistura de vários destes monómeros,
sendo o total das proporções dos constituintes a), b), c), e d) igual a 100%.

24. Composições termoplásticas de acordo com uma das reivindicações de 15 a 23, caracterizadas por o polímero pente ser obtido pelos processos de copolimerização radicalar em solução, em emulsão direta ou inversa, em

suspensão ou precipitação, ou ainda pelos processos de polimerização radicalar controlada tais como o método denominado Réversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), o método denominado Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), o método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou ainda o método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

25. Composições termoplásticas de acordo com uma das reivindicações de 15 a 23, caracterizadas por o polímero pente obtido sob forma de ácido e eventualmente destilado, pode ser igualmente parcialmente ou totalmente neutralizado por um ou vários agentes de neutralização dispondo de uma função neutralizante monovalente ou de uma função neutralizante polivalente, e selecionados pela função monovalente no grupo constituído pelos catiões alcalinos, em particular o sódio, o potássio, o lítio, o amónio ou as aminas primárias, secundárias ou terciárias alifáticas e/ou cíclicas tais como a estearilmina, os etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), a mono e dietilomina, a ciclohexilamina, o metilciclohexilamina, o amino metil propanol, a morfolina, e selecionados pela função polivalente no grupo constituído pelos catiões divalentes alcalinoterrosos, em particular o magnésio e o cálcio, ou ainda o zinco, do mesmo modo que para os catiões trivalentes, dos quais em particular o alumínio.

Lisboa, 28 de Novembro de 2012