



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1499677 E**

(51) Classificação Internacional:
C08L 67/02 (2006.01) **C08L 63/00** (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2003.04.29**

(30) Prioridade(s): **2002.04.29 US 376820**

(43) Data de publicação do pedido: **2005.01.26**

(45) Data e BPI da concessão: **2006.10.12**
012/2006

(73) Titular(es):

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 MARKET STREET WILMINGTON, DE 19805
US

(72) Inventor(es):

JAMES, MICHAEL MCKENNA **US**
WILLIAM, E. GARRISON **US**

(74) Mandatário:

ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES DE POLIÉSTER RESISTENTES À HIDRÓLISE E ARTIGOS E MÉTODOS RELACIONADOS**

(57) Resumo:

RESUMO

**"COMPOSIÇÕES DE POLIÉSTER RESISTENTES À HIDRÓLISE E ARTIGOS
E MÉTODOS RELACIONADOS"**

Composições poliméricas incluindo poliéster, componente de boro e componente epoxi. Artigos feitos a partir destas composições, particularmente artigos necessitando de excelentes propriedades de resistência à hidrólise.

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÕES DE POLIÉSTER RESISTENTES À HIDRÓLISE E ARTIGOS E MÉTODOS RELACIONADOS"

CAMPO DA INVENÇÃO

O campo da invenção refere-se a composições poliéster termoplásticas e em particular a composições poliéster termoplásticas resistentes à hidrólise e aplicações preparadas a partir dessas composições.

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

A necessidade de melhoramento dos requisitos para a resistência de poliésteres à hidrólise, especialmente aqueles requisitos propostos pela indústria automóvel, tem tornado cada vez mais importante a necessidade de providenciar composições poliéster termoplásticas tendo ainda melhor resistência à hidrólise quando comparado com as composições actualmente disponíveis ou aquelas descritas na técnica existente.

A resistência à hidrólise de poliésteres termoplásticos pode ser melhorada pela adição de um material epoxi. No entanto, quando incorporado nos elevados níveis necessários pelos actuais requisitos de resistência à

hidrólise, um material epoxi tem muitas vezes a desvantagem de aumento de viscosidade de fusão ou mesmo aumento da velocidade de aumento de viscosidade durante o processo de fusão, ambos os quais são prejudiciais ao desempenho nas operações de fabrico de massas de fusão como seja moldes de injeção.

O pedido de Patente Japonesa N° 09208816A publica uma composição contendo, *inter alia*, resina poliéster (particularmente do tipo tereftalato de etileno), um composto contendo pelo menos dois grupos epoxi e/ou uma resina epoxi e carvão preto. No entanto, esta referência não publica especificamente em qualquer dos exemplos a utilização tanto da resina epoxi como do composto epoxi, não publica as razões relativas de resina epoxi para composto epoxi, se se utilizarem ambos e não publica melhoramento de resistência à hidrólise quando são ambos utilizados.

A Patente U.S. N° 5.596.049 publica uma composição contendo, *inter alia*, poliéster linear e compostos epoxi difuncionais, em particular aqueles tendo pelo menos um dos epóxidos num anel ciclo-hexano. No entanto uma potencial desvantagem da utilização de epóxidos baseados em anel ciclo-hexano é a elevada volatilidade de tais epóxidos que estão actualmente disponíveis.

É desejável obter uma composição poliéster que tenha propriedades melhoradas de resistência à hidrólise

enquanto evitando as desvantagens anteriormente mencionadas.

Vários documentos de patente publicam a utilização de vários boratos em composições poliéster.

A Patente U.S. N° 4.713.407 publica uma composição incluindo, *inter alia*, tereftalato de polietileno 100 % peso, retardante de chama halogenado 10-25 % peso e borato de zinco 3-10 % peso. Está publicado que a composição poliéster é utilizada para moldes para partes de carros e aparelhos electrodomésticos e tem resistência à chama combinada com resistência ao calor, moldabilidade e boas propriedades mecânicas.

JP 09194699 A (Abstract) descreve uma composição de resina termoplástica incluindo uma composição incluindo, *inter alia*, tereftalato de polibutileno; uma composição incluindo, *inter alia*, fibras de vidro e uma composição incluindo, *inter alia*, borato de zinco. As vantagens publicadas são propriedades mecânicas melhoradas e pouca deformação, fornecendo artigos moldados tendo elevada precisão dimensional.

WO9634047 A1 publica uma composição retardante de chama incluindo poliéster, um composto oxalato e um composto inorgânico seleccionado entre um grupo incluindo boratos.

JP 08142510 A (Abstract) publica um material de revestimento para marcação a laser incluindo uma composição resina termoplástica a qual é preparada por mistura de borato 0,001-10 % peso com uma resina termoplástica. A vantagem publicada é que pode ser realizada uma marcação preta fina sem inibição do balanço entre a resistência a formação de sulcos, retardamento de chama e força de quebra dieléctrica.

JP 06025463 A (Abstract) publica um aditivo anti bloqueante de interior incluindo borato de alumínio, preferivelmente na forma de partículas tendo um diâmetro médio de partícula de 0,1-50 micra ou na forma lamelar cristalina. Um filme de resina, como seja um filme preparado a partir de tereftalato de polietileno pode conter este aditivo. As vantagens resultantes, está publicado, são propriedades excelentes de deslizamento e anti bloqueamento de interior.

No entanto, nenhum dos anteriores documentos de referência de patente publicando boratos está direccionado para melhorar resistência à hidrólise.

JP 07102153 A (Abstract) publica uma composição contendo uma resina termoplástica poliéster, uma resina epoxi, um agente de acoplamento silano e um filtro inorgânico. Num exemplo, está publicado que se misturaram uma mistura de tereftalato de polibutileno e resina epoxi novolak com capilar de borato de alumínio, a qual tem um

diâmetro de fibra de 0,5-1,0 micra e um comprimento de 10-20 micra. JP 62041967 A (Abstract) publica uma composição de resina retardante de chama incluindo poliéster, um composto epoxi muito especificamente modificado; agente auxiliar retardante de chama inorgânico e agente de reforço. O agente auxiliar retardante de chama inorgânico pode ser metaborato de bário. No entanto nenhum destes abstracts publica a utilização destas composições para aplicações resistentes à hidrólise.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A minha invenção inclui composições poliméricas incluindo poliéster, componente de boro incluindo pelo menos um sal borato incluindo borato de metal alcalino e componente epoxi. A minha invenção inclui também artigos preparados a partir de tais composições, preferivelmente artigos moldados nos quais é desejada resistência à hidrólise.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

As composições poliméricas da nossa invenção incluem (a) poliéster; (b) componente de boro incluindo pelo menos um sal borato incluindo borato de metal alcalino e (c) componente epoxi.

Poliéster

As composições da nossa invenção incluem pelo menos um poliéster.

O poliéster total inclui preferivelmente entre 20 e 99,5 por cento de peso da composição, mais preferivelmente entre 40 e 99 por cento de peso da composição e ainda mais preferivelmente entre 60 e 98 por cento de peso da composição. É claro que o poliéster total pode incluir o balanço da composição, depois das quantidades de componente epoxi, componente de boro e quaisquer outros componentes opcionais (não limitados àqueles discutidos em seguida) estão aqui contemplados.

Poliésteres preferidos incluem polímeros que são, na generalidade, produtos lineares saturados da condensação de glicóis e ácidos dicarboxílicos, ou seus derivados reactivos. Preferivelmente, poliésteres incluem produtos da condensação de ácidos dicarboxílicos aromáticos tendo 8 até 14 átomos de carbono e pelo menos um glicol seleccionado a partir de um grupo consistindo em neopentil glicol, ciclo-hexano dimetanol e glicóis alifáticos de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ m que n é um inteiro de 2 até 10. Podem ser substituídos até 50 por cento de moles de ácidos dicarboxílicos aromáticos por pelo menos um ácido dicarboxílico aromático tendo desde 8 até 14 átomos de carbono e/ou podem ser substituídos até 20 por cento de moles por um ácido dicarboxílico alifático tendo desde 2 até 12 átomos de carbono.

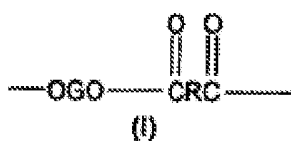
Pode ser obtido um poliéster de elevado peso molecular preferivelmente por polimerização no estado sólido de um poliéster de baixo peso molecular obtido por condensação de massa de fusão.

Poliésteres preferidos incluem tereftalato de polietileno; tereftalato de poli(1,4-butileno); tereftalato de 1,4-ciclo-hexileno dimetileno; co-polímero tereftalato de 1,4-ciclo-hexileno dimetileno/isoftalato e outros homopolímeros lineares ésteres derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos e glicóis. Ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos incluem ácidos tereftálico; isoftálico; dibenzóico; naftaleno-dicarboxílico incluindo os 1,5-, 2,6- e 2,7-naftaleno-dicarboxílico; ácido 4,4'-difenilenodicarboxílico; bis(p-carboxifenil) metano; ácido etileno-bis-p-benzóico; ácido 1,4-tetrametileno bis(p-oxibenzóico); ácido etileno bis(p-oxibenzóico) e ácido 1,3-trimetileno bis(p-oxibenzóico). Glicóis preferidos incluem aqueles selecionados a partir do grupo consistindo em 2,2-dimetil-1,3-propano diol; ciclo-hexano-dimetanol e glicóis alifáticos de fórmula geral $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ em que n é um inteiro de 2 até 10, e.g., etilenoglicol; 1,3-trimetilenoglicol; 1,4-tetrametilenoglicol; 1,6-hexametilenoglicol; 1,8-octametilenoglicol; 1,10-decametilenoglicol; 1,3-propilenoglicol e 1,4-butilenoglicol. Como indicado anteriormente, podem estar presentes até 20 por cento de moles de preferíveis ácidos adípico, sebácico, azelaico, dodecanodióico ou 1,4-ciclo-hexanodicarboxílico.

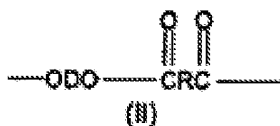
Mais preferivelmente poliésteres são baseados em homopolímeros de tereftalato de polietileno, homopolímeros de tereftalato de polibutileno, co-polímeros de tereftalato de polietileno/tereftalato de polibutileno, co-polímeros de tereftalato de polietileno, misturas de tereftalato de polietileno/tereftalato de polibutileno e/ou suas misturas, apesar de poderem ser também utilizados quaisquer outros poliésteres, tanto por si como em qualquer combinação com qualquer dos poliésteres descritos neste documento. Ainda mais preferidos como poliéster é o tereftalato de polibutileno que não foi polimerizado no estado sólido.

Poliésteres preferidos incluem também co-poliéster(es) (também aqui neste documento referidos como elastómeros co-poliéster ou polímeros co-poliésteres), os quais são agora descritos.

Numa forma de realização preferida o(s) elastómero(s) co-poliéster têm uma multiplicidade recorrente de unidades éster de cadeia longa e unidades éster de cadeia curta ligadas cabeça-com-cauda através de ligações éster, sendo as referidas unidades éster de cadeia longa representadas pela fórmula:



e as referidas unidades éster de cadeia curta representadas pela fórmula:



em que

G é um radical divalente permanecendo depois da remoção dos grupos hidroxilo terminais de um poli(óxido de alquilenoglicol tendo um peso molecular médio de 400-3500;

R é um radical divalente permanecendo depois da remoção de grupos carboxilo de um ácido dicarboxílico tendo um peso molecular inferior a cerca de 300;

D é um radical divalente permanecendo depois da remoção de grupos hidroxilo de um diol tendo um peso molecular inferior a cerca de 250;

em que o(s) referido(s) co-poliéteréster(es) contém(êm) deste 25 até 99 por cento de peso de unidades éster de cadeia curta.

Como aqui é utilizado, o termo "unidades éster de cadeia longa" como aplicado a unidades numa cadeia polimérica refere-se ao produto reaccional de um glicol de cadeia longa com um ácido di-carboxílico. Glicóis de cadeia longa adequados são poli(óxido de alquilenoglicóis tendo grupos hidroxilo terminais (ou o mais perto do terminal possível) e tendo um peso molecular de desde 400 até 3500, particu-

larmente desde 600 até 2300. Poli(óxido de alquilenoglicóis adequados incluem poli(óxido de tetrametilenglicol, poli(óxido de trimetilenglicol, poli(óxido de propilenglicol, poli(óxido de etilenglicol, glicóis de co-polímeros destes óxidos de alquilenoglicóis de co-polímeros em blocos como sejam poli(óxido de propilenglicol terminado por óxido de etileno. Podem ser utilizados misturas de dois ou mais destes glicóis.

O termo "unidades éster de cadeia curta" como aplicado a unidades numa cadeia de polímero dos co-poliésteres refere-se a compostos de baixo peso molecular ou unidades de cadeias poliméricas tendo pesos moleculares inferiores a cerca de 550. São preparados por reacção de um diol de baixo peso molecular ou uma mistura de dióis (PM inferior a cerca de 250) com um ácido dicarboxílico para formar unidades éster representadas pela Fórmula (II) anterior.

Incluídos entre os dióis de baixo peso molecular, que reagem para formar unidades éster de cadeia curta, adequados para preparar poliésteres estão os compostos di-hidroxí acíclicos, alicíclicos e aromáticos. Compostos preferidos são dióis com 2-15 átomos de carbono como sejam os etileno, propileno, isobutileno, tetrametileno, 1,4-pentametileno, 2,2-dimetiltrimetileno, hexametileno e decametilenglicóis, di-hidroxíciclo-hexano, ciclo-hexano-dimetanol, resorcinol, hidroquinona, 1,5-di-hidroxinaftaleno, etc. Dióis especialmente preferidos são dióis alifáticos

contendo 2-8 átomos de carbono, o mais especialmente 1,4-butanodiol. Incluídos entre os bisfenóis que podem ser utilizados estão bis(*p*-hidroxi)difenilo, bis(*p*-hidroxifenil)metano e bis(*p*-hidroxifenil)propano. São também úteis derivados dos dióis que formam ésteres equivalentes (e.g. óxido de etileno ou carbonato de etileno podem ser utilizados em vez de etilenoglicol ou diacetato de resorcinol pode ser utilizado em vez de resorcinol).

O termo "dióis de baixo peso molecular" como utilizado aqui neste documento deve pressupor incluir tais derivados que formam ésteres equivalentes; providenciado, no entanto, que o requisito do peso molecular pertence ao diol e não aos seus derivados.

Os ácidos dicarboxílicos que reagem com os precedentes glicóis de cadeia longa e dióis de baixo peso molecular para produzir co-poliésteres são ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos de um peso molecular baixo, i.e., tendo um peso molecular inferior a cerca de 300. O termo "ácidos dicarboxílicos" como utilizado aqui neste documento inclui ácidos equivalentes de ácidos dicarboxílicos tendo dois grupos funcionais carboxilo que se comportam substancialmente como ácidos dicarboxílicos em reacções com glicóis e dióis na formação de polímeros co-poliésteres. Estes equivalentes incluem ésteres e derivados formados de ésteres como sejam os haletos ácidos e anidridos. O requisito do peso molecular pertence ao ácido e não aos seus equivalentes

éster ou derivados formados de ésteres. Estão, assim, incluídos um éster de um ácido dicarboxílico tendo um peso molecular superior a 300 ou um equivalente ácido de um ácido dicarboxílico tendo um peso molecular superior a 300, desde que o ácido tenha um peso molecular inferior a 300. Os ácidos dicarboxílicos podem conter quaisquer grupos substituintes ou combinações os quais não interfiram substancialmente com a formação do polímero co-poliéster e a utilização do polímero nas composições desta invenção.

O termo "ácidos dicarboxílicos alifáticos" como utilizado aqui neste documento, significa ácidos carboxílicos tendo dois grupos carboxilo, estando cada um ligado a um átomo de carbono saturado. Se o átomo de carbono ao qual o grupo carboxilo está ligado é saturado e está num anel, o ácido é cicloalifático. Muitas vezes os ácidos alifáticos ou cicloalifáticos tendo insaturação conjugada não podem ser utilizados devido à homopolimerização. No entanto, alguns ácidos insaturados como seja o ácido maleico podem ser utilizados.

O termo ácidos dicarboxílicos aromáticos como utilizado aqui neste documento, são ácidos carboxílicos tendo dois grupos carboxilo ligados a um átomo de carbono numa estrutura carbocíclica de anel aromático. Não é necessário que ambos os grupos funcionais carboxilos estejam ligados ao mesmo anel aromático e onde estiver presente mais do que um anel, eles podem ser ligados por radicais divalente alifáticos ou aromáticos como sejam -O- ou -SO₂-.

Ácidos alifáticos ou cicloalifáticos representativos que podem ser utilizados são ácido sebácico, ácido 1,3-ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido 4-ciclo-hexano-1,2-dicarboxílico, ácido 2-etilsubérico, ácido ciclopentano-dicarboxílico, ácido deca-hidro-1,5-naftileno-dicarboxílico, ácido 4,4'-biciclo-hexil dicarboxílico, ácido decahidro-2,6-naftileno-dicarboxílico, ácido 4,4'-metilenobis(ciclo-hexil)dicarboxílico, ácido 3,4-furano-dicarboxílico. Ácidos preferidos são ácidos ciclo-hexano-dicarboxílicos e ácido adípico.

Ácidos dicarboxílicos aromáticos representativos incluem ácidos ftálico, tereftálico e isoftálico, ácido bibenzóico, compostos dicarboxi substituídos com dois núcleos benzénicos, como sejam bis(*p*-carboxifenil)metano, ácido *p*-oxi-1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonildibenzóico e seus derivados substituídos em alquilo C₁-C₁₂ e no anel, como seja os derivados halo, alcoxi e arilo. Os ácidos hidroxilo como seja o ácido *p*-(beta-hidroxietoxi)benzóico podem também ser utilizados desde que esteja também presente um ácido dicarboxílico aromático.

Os ácidos dicarboxílicos aromáticos são uma classe preferida para preparação de polímeros co-poliéster úteis para esta invenção. Entre os ácidos aromáticos são preferidos aqueles com 8-16 átomos de carbono, particular-

mente o ácido tereftálico sozinho ou com uma mistura de ácidos ftálico e/ou isoftálico.

Os co-poliésteres contêm preferivelmente 25-99 por cento por peso de unidades éster de cadeia curta correspondendo à Fórmula (II) anterior, sendo as restantes unidades éster de cadeia longa correspondendo à Fórmula (I) anterior. Os co-poliésteres contêm mais preferivelmente 40-95 e ainda mais preferivelmente 60-90 por cento por peso de unidades éster de cadeia curta, sendo as restantes unidades éster de cadeia longa. Na generalidade, ao se aumentar as percentagens de unidades éster de cadeia curta no co-poliéster, o polímero fica com uma resistência à tensão e módulo superiores e diminui a velocidade de transmissão de vapor húmido. Mais preferivelmente, pelo menos cerca de 70 % dos grupos representados por R nas Fórmulas (I) e (II) anteriormente são radicais 1,4-fenileno e pelo menos cerca de 70 % dos grupos representados por D na Fórmula (II) anteriormente são radicais 1,4-butileno e a soma das percentagens dos grupos R os quais não são radicais 1,4-fenileno e grupos D que não são radicais 1,4-butileno não ultrapassam 30 %. Se se utilizar um segundo ácido dicarboxílico para se preparar o co-poliéster, o ácido isoftálico é o ácido de escolha e se se utilizar um segundo diol de baixo peso molecular, os dióis de escolha serão 1,4-butenodiol ou hexametilenglicol.

Pode ser utilizada uma composição ou mistura de dois ou mais elastómeros co-poliéster. Os elastómeros co-poliéster utilizados na composição não precisam de

aparecer numa base individual dentro dos valores aqui neste documento anteriormente apresentados para os elastómeros. No entanto, a composição de dois ou mais elastómeros co-poliéster deve ser conforme os valores aqui neste documento descritos para os co-poliésteres numa base de média pesada. Por exemplo, numa mistura que contenha quantidades iguais de dois elastómeros co-poliéster, um co-poliéster pode conter 60 por cento em peso de unidades éster de cadeia curta e o outro co-poliéster pode conter 30 por cento em peso de unidades éster de cadeia curta para uma média pesada de 45 por cento em peso de unidades éster de cadeia curta.

Preferivelmente, prepararam-se os elastómeros co-poliéster a partir de ésteres ou misturas de ésteres de ácido tereftálico e ácido isoftálico, 1,4-butanodiol e poli(éter de tetrametileno)glicol ou polióxido de propilenoglicol terminado com óxido de etileno ou são preparados a partir de ésteres de ácido tereftálico, e.g., tereftalato de dimetilo, 1,4-butanodiol e poli(óxido de etileno)glicol. Mais preferivelmente, prepararam-se os elastómeros co-poliéster a partir de ésteres de ácido tereftálico, e.g., tereftalato de dimetilo, 1,4-butanodiol e poli(éter de tetrametileno)glicol.

Os ácidos dicarboxílicos ou os seus derivados e o glicol polimérico são incorporados preferivelmente no produto final nas mesmas proporções molares como estão presente na mistura reaccional. A quantidade de diol de baixo peso molecular actualmente incorporada corresponde à diferença

entre as moles de diácido e glicol polimérico presente na mistura reaccional. Quando são utilizadas misturas de dióis de baixo peso molecular, as quantidades de cada diol incorporadas são maioritariamente uma função das quantidades dos dois presentes, dos seus pontos de ebulição e reactividade relativa. A quantidade total de glicol incorporado é ainda a diferença entre as moles de diácido e glicol polimérico.

Os elastómeros co-poliésteréster descritos aqui neste documento podem ser convenientemente preparados por uma reacção convencional de intercâmbio de ésteres. Um procedimento preferido envolve aquecimento do éster de um ácido aromático, e.g., éster dimetílico do ácido tereftálico, com o poli(óxido de alquilen)glicol e um excesso molar de um diol de baixo peso molecular, 1,4-butanodiol, na presença de um catalisador à temperatura de 150-160°C, seguido por retirar por destilação o metanol formado pela reacção de intercâmbio. Continuou-se o aquecimento até estar completa a evolução do metanol. Dependendo da temperatura, catalisador e excesso de glicol, esta polimerização fica completa dentro de poucos minutos até umas poucas horas. Este produto resulta na preparação de um pré-polímero de baixo peso molecular, o qual pode ser levado para um co-poliésteréster de mais elevado peso molecular pelo procedimento descrito em seguida. Tais pré-polímeros podem também ser preparados por numerosos processos de esterificação alternada ou intercâmbio de éster; por exemplo, o glicol de cadeia longa pode ser reagido com um homopolímero ou co-polímero éster de cadeia curta com elevado ou baixo peso molecular, na presença de um

catalisador até acontecer a randomização. O homopolímero ou co-polímero éster de cadeia curta pode ser preparado por intercâmbio de éster tanto a partir de ésteres dimetilo e dióis de baixo peso molecular como anteriormente, como a partir de ácidos livres com os acetados de diol. Em alternativa, o co-polímero éster de cadeia curta pode ser preparado por esterificação directa a partir de ácidos, anidridos ou cloretos de ácido apropriados, por exemplo com dióis ou por outros processos como sejam reacção dos ácidos com éteres cíclicos ou carbonatos. Obviamente, o pré-polímero pode também ser preparado realizando estes processos na presença de glicol de cadeia longa.

O pré-polímero resultante é em seguida levado para peso molecular superior por destilação do excesso do diol de cadeia curta. Este processo é conhecido como "poli-condensação". Durante esta destilação ocorre mais intercâmbio de éster para aumentar o peso molecular e para tornar aleatório o arranjo das unidades co-poliésteréster. Geralmente são obtidos os melhores resultados se esta destilação final ou poli-condensação se se realizar numa pressão inferior a 1mm e temperatura 240-260°C durante menos do que 2 horas na presença de anti-oxidantes como sejam 1,6-bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidróxifenol) propionamida]-hexano ou 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris[3,5-di-*terc*-butil-4-hidróxibenzil]benzeno. A maioria das técnicas de polimerização prática suporta-se no intercâmbio de éster para completar a reacção de polimerização. De forma a evitar excessivo tempo de espera a elevadas temperaturas com possibilidade de degradação térmica irreversível, é

vantajoso utilizar um catalisador para as reacções de intercâmbio de éster. Apesar de ser possível a utilização de uma grande variedade de catalisadores, são preferidos os titanatos orgânicos como seja o titanato de tetrabutilo utilizado sozinho ou em combinação com acetatos de magnésio ou cálcio. São também muito eficazes os titanatos complexos, como sejam os derivados de alcóxilos de metais alcalinos ou alcalino terrosos. Os titanatos inorgânicos, como sejam o titanato de lantânio, misturas de acetato de cálcio/trióxido de antimónio e alcóxidos de lítio e magnésio são exemplos de outros catalisadores que podem ser utilizados.

As polimerizações de intercâmbio de éster são geralmente realizadas em massa de fusão sem adição de solvente, mas podem ser utilizados solventes inertes para facilitar a remoção de componentes voláteis da massa a baixas temperaturas. Esta técnica é especialmente valiosa durante a preparação de pré-polímero, por exemplo, por esterificação directa. No entanto, certos dióis de baixo peso molecular, por exemplo, butanodiol, são retirados de forma conveniente durante a polimerização por destilação azeotrópica. Podem ser úteis para a preparação de polímeros específicos outras técnicas especiais de polimerização, por exemplo, polimerização interfacial de bisfenol com bishaletos de acilo e dióis lineares revestidos com bishaletos de acilo. Podem ser utilizados tanto métodos em várias preparações ou em contínuo para qualquer passo da preparação do polímero co-poliéster. A poli-condensação do pré-polímero pode ser também conseguida na fase sólida por

aquecimento de pré-polímero sólido finamente dividido sob vacuo ou numa corrente de gás inerte para retirar o diol de baixo peso molecular libertado. Acredita-se que este método tem a vantagem de reduzir a degradação por ser utilizado a temperaturas inferiores ao ponto de amaciamento do pré-polímero onde a velocidade de degradação é muito mais lenta relativamente à velocidade de polimerização. A principal desvantagem é o tempo elevado necessário para alcançar um dado grau de polimerização.

Componente de Boro

As composições poliméricas da nossa invenção incluem um componente de boro incluindo sal borato, incluindo borato de metal alcalino.

O componente de boro inclui preferivelmente entre 0,01 e 5 por cento em peso da composição, mais preferivelmente entre 0,02 e 0,3 por cento em peso da composição e ainda mais preferivelmente entre 0,03 e 0,1 por cento em peso da composição; outras gamas alternativas preferidas são entre 0,05 e 1 por cento em peso da composição e ainda mais preferivelmente entre 0,1 e 0,5 por cento em peso da composição.

Como aqui neste documento é utilizado, "sal borato" (ou simplesmente "borato") significa o sal de um ácido bórico. Existem ácidos bóricos diferentes, incluindo ácido metabórico (HBO_2), ácido ortobórico (H_3BO_3), ácido tetrabórico ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e ácido pentabórico (HB_5O_9). Cada um

destes ácidos pode ser convertido num sal por reacção com uma base. Podem ser utilizadas bases diferentes para preparar diferentes boratos. Estas incluem óxidos de metais hidratados como sejam hidróxido de sódio a qual origina boratos de sódio. Estes boratos podem ser anidros ou podem ser hidratados. Por exemplo, o tetraborato de sódio está disponível na forma anidra e também como o pentahidrato e o decahidrato.

Preferivelmente sais borato são boratos de metais alcalinos, sendo preferidos os sais com sódio, lítio e potássio e o tetraborato de sódio especialmente preferido.

Componente epoxi

As composições poliméricas da nossa invenção incluem um componente epoxi.

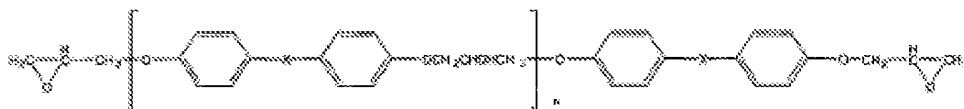
O componente epoxi inclui uma quantidade suficiente para providenciar preferivelmente 5 até 500 miliequivalentes (MEQ), mais preferivelmente 10 até 300 miliequivalentes (MEQ), mais preferivelmente 15 até 200 miliequivalentes (MEQ) e ainda mais preferivelmente 20 até 150 miliequivalentes (MEQ) da função epoxi total por kg do poliéster total na composição.

Por equivalentes aqui neste documento significa-se o número de "moles" de grupo funcional epoxi adicionadas.

Preferivelmente, o componente epoxi inclui um ou mais polímeros epoxi e/ou compostos epoxi.

Um polímero epoxi preferido é um polímero de condensação epoxi difenólico. Como aqui neste documento é utilizado, "polímero de condensação epoxi difenólico" significa um polímero de condensação tendo grupos funcionais epoxi, preferivelmente como grupos terminais e um grupo difenol dentro do polímero. Tais polímeros de condensação epoxi difenólicos são bem conhecidos para um especialista na técnica.

Um polímero de condensação epoxi difenólico é o seguinte:



em que $n = 1-16$; e

X é $-$; $-C(CH_3)_2-$; $-SO_2-$; $-C(CF_3)_2-$; $-CH_2-$; $-CO-$ ou $-CCH_3C_2H_5-$.

n representa uma média e portanto não necessita de ser um número inteiro; X pode ser o mesmo ao longo do polímero ou pode mudar ao longo do polímero. Preferivelmente, X é $-C(CH_3)_2-$.

Polímeros de condensação epoxi difenólicos preferidos incluem polímeros de condensação de epíclorohidrina com um composto difenólico. Também preferido é um produto

da condensação de 2,2-bis(*p*-glicidiloxifenil)propano com 2,2-bis(*p*-hidroxifenil)propano e isómeros semelhantes.

Polímeros de condensação epoxi difenólicos preferidos disponíveis comercialmente incluem as séries de resinas EPON® 1000 (1001F-1009F), disponíveis na Shell Chemical Co. Particularmente preferidos são EPON® 1001F, EPON® 1002F e EPON® 1009F.

Um composto epoxi preferido inclui um composto incluindo pelo menos dois grupos epoxi por molécula de composto, mais preferivelmente pelo menos três grupos epoxi por molécula de composto e mais preferivelmente pelo menos quatro grupos epoxi por molécula de composto. Ainda mais preferivelmente, este composto inclui entre dois e quatro grupos epoxi por molécula de composto. Os grupos epoxi deste composto incluem preferivelmente éteres glicidilo e ainda mais preferivelmente éteres glicidilo de compostos fenólicos. Este composto pode ser polimérico ou não-polimérico, sendo o preferido o não-polimérico. Uma forma de realização preferida disponível comercialmente é EPON® 1031 (disponível na Shell Chemical Co), a qual se acredita ser principalmente um éter tetraglicidilo de tetra(para-hidroxifenil) etano.

Outra forma de realização preferida do componente epoxi é o que irei referir como um "sistema epoxi". O sistema epoxi inclui (i) polímero de condensação epoxi difenólico ("primeira parte do sistema epoxi") e (ii) pelo menos um composto epoxi incluindo pelo menos dois grupos

epoxi por molécula de composto epoxi ("segunda parte do sistema epoxi").

A primeira parte do sistema epoxi inclui o polímero de condensação epoxi difenólico como descrito anteriormente, dos quais as formas de realização preferidas disponíveis comercialmente são as séries de resinas EPON® 1000. A segunda parte do sistema epoxi inclui os outros compostos epoxi preferidos, também descritos anteriormente, dos quais EPON® 1031 é uma forma de realização preferida disponível comercialmente.

O(s) composto(s) epoxi da segunda parte do sistema epoxi é/são diferentes dos polímeros de condensação epoxi difenólico utilizados na primeira parte do sistema epoxi e podem ser poliméricos ou não poliméricos.

Preferivelmente, o sistema epoxi inclui 5 até 500 miliequivalentes (MEQ) da função epoxi total por kg do poliéster total na composição.

Mais preferivelmente, o sistema epoxi inclui 10 até 300 miliequivalentes (MEQ) da função epoxi total por kg do poliéster total na composição.

Ainda mais preferivelmente, o sistema epoxi inclui 15 até 200 miliequivalentes (MEQ) da função epoxi total por kg do poliéster total na composição.

Ainda mais preferivelmente, o sistema epoxi inclui 20 até 150 miliequivalentes (MEQ) da função epoxi total por kg do poliéster total na composição.

No que respeita a qualquer das gamas anteriormente preferidas, a segunda parte do sistema epoxi providencia preferivelmente 1 até 99 % da função epoxi total, mais preferivelmente, 10 até 80 % da função epoxi total, mais preferivelmente, até 60 % da função epoxi total, ainda mais preferivelmente, 10 até 75 % da função epoxi total e o mais preferivelmente, 20 até 50 % da função epoxi total.

Componentes Opcionais

Podem ser adicionados aditivos convencionais às composições poliméricas da nossa invenção. Por exemplo, pode ser adicionado um retardante de chama e um retardante de chama sinérgico com o propósito de melhorar o retardamento da chama e podem ser adicionados um oxidante e estabilizador de calor com o propósito de melhorar a resistência ao calor e evitar a descoloração. Outros aditivos incluem excipientes, excipientes inertes, agentes de reforço, modificadores de impacto, modificadores de viscosidade, agentes de formação de núcleos, tintas e corantes, lubrificantes, plastificante, agentes para libertação do molde e estabilizadores de UV.

As composições poliméricas da nossa invenção podem ser obtidas por mistura de todos os materiais compo-

nentes utilizando qualquer método de mistura. Na generalidade estes componentes da mistura são preferivelmente tornados o máximo possível homogéneos. Como um exemplo específico, todos os materiais componentes são misturados até à homogeneidade utilizando um agitador como seja um misturador, amassador, misturador Banbury, prensa de rolo, etc. para se obter uma composição de resina. Em alternativa, parte do material pode ser misturado num misturador e o resto dos materiais podem ser em seguida adicionados e mais misturados até à homogeneidade. Em alternativa, os materiais podem ser misturados a seco antecipadamente e em seguida utiliza-se uma prensa aquecida para fundir e amassar até à homogeneidade e em seguida prensar numa forma de fios, seguido por corte num tamanho desejável para se tornar granulados.

As composições poliméricas da nossa invenção podem ser utilizadas sozinhas como pastilhas moldáveis ou misturadas com outros polímeros. As pastilhas podem ser utilizadas para produzir fibras, filmes e revestimentos bem como artigos de injeção moldada ou prensada, particularmente para utilização final de aplicações onde se deseja resistência a hidrólise, por exemplo, tubagens, bainha de cabos, partes de aplicação de moldadas e partes de interior de automóveis moldadas, bainha de fios, tubagens de fibras soltas para cabos de fibras ópticas e partes moldadas utilizadas em ambientes de utilização de elevada humidade.

A moldagem das composições poliméricas da nossa invenção em artigos pode ser realizada de acordo com

métodos conhecidos pelos especialistas na técnica. Os métodos de moldagem utilizados geralmente preferidos são por exemplo moldagem por injeção, moldagem por prensagem, moldagem à pressão, moldagem por espuma, moldagem por sopro, moldagem por vácuo, moldagem por sopro de injeção, moldagem de rotação, moldagem de calendário e moldagem de solução moldável.

EXEMPLOS

Os seguintes Exemplos 1-11 ilustram formas de realização preferidas da nossa invenção. A nossa invenção não está limitada a estes Exemplos.

EXEMPLOS 1-4

Cada composição utilizada nos Exemplos 1-4 continha o seguinte, estando todas as percentagens em percentagem de peso (a não ser que seja indicado em contrário) como se apresenta em seguida nas tabelas:

1. a perfazer, tereftalato de polibutileno (PBT) preparado a partir de PBT feito por polimerização normalizada para uma viscosidade inerente de 0,60. Em seguida polimerizou-se no estado sólido este PBT para uma viscosidade inerente de 1,25. Todas as viscosidades inerentes são realizadas a 19 graus C e a uma concentração de 0,40 g PBT/100 mL de solução em 1:1 por peso de ácido trifluoracético:diclorometano .

2. 0,5 % 0,5 %, tetraestearato de pentaeritritol (disponível na Henkel, Inc.).

3. 0,3 %, Irganox® 1010 (disponível na Ciba-Geigy).

4. A não ser quando referido em contrário, 2,3 %, EPON® 1001F (disponível da Shell Chemical Co.)- um produto de condensação de epiclorohidrina/bisfenilfenol A tendo um peso equivalente médio de epoxi (EEW) de 538. O Exemplo 4 utilizou também EPON® 1031 (disponível da Shell Chemical Co.) o qual se acredita ser principalmente um éter tetraglicídilo de tetra (parahidroxifenil) etano e ter um peso equivalente médio de epoxi de 212.

5. Indicado nas tabelas, tetraborato de sódio, pó anidro (disponível da Sigma-Aldrich).

Prepararam-se as composições poliéster por mistura a seco de todos os ingredientes num saco de plástico e em seguida compôs-se a mistura numa prensa de duplo fuso 28/30 mm Werner e Pfleiderer, colocada na configuração bilobal de 30 mm com extracção sob vácuo e utilizando um desenho de fuso moderadamente trabalhoso. Colocaram-se as temperaturas do barril a 270 graus C e velocidade de fuso foi de 250 RPM: A velocidade de prensa foi de 20 até 30 lbs/h e a temperatura de fusão foi de 290 até 295 graus C.

A massa fundida saía por uma fieira de dois furos e era cortada em pastilhas. Secaram-se as pastilhas durante cerca de 16 horas num forno excicador de circulação de ar e

moldaram-se para barras de teste de tensão com espessura de 1/8" ASTM D638 Tipo 1 e barras "Flex" com espessura de 1/8" por 1/2" de largura numa máquina Van Dorn de moldar por injeção com parafuso móvel de 6 onças utilizando uma temperatura de barril a 270 graus C e velocidade de fuso 60 RPM, temperatura de molde 80 graus C e um ciclo total de 30-35 segundos.

Testaram-se as propriedades de tensão de acordo com ASTM D 638 numa velocidade de embolo de 2,0 polegadas/minuto. Mediu-se o alongamento utilizando um extensímetro, exceptuando nas situações em que se excedia a gama do extensímetro (cerca de 5 %), utilizaram-se compassos.

Fez-se o teste Izod ao impacto de acordo com ASTM D 256, utilizando barras de teste com 1/8" de espessura x 1/2" largura.

Determinou-se a resistência a hidrólise por exposição das barras de extensão durante 100 horas a vapor utilizando uma panela de pressão à temperatura de 121 graus C, o que resultou numa pressão de 14,7 psi gage. As tabelas em seguida referem-se a este teste como o "PCT" ou "teste de panela de pressão". Em seguida mantiveram-se as barras expostas em condições ambientais durante pelo menos 16 horas e determinaram-se as propriedades de tensão como anteriormente. Compararam-se os resultados com aqueles "como moldados" para calcular a % de retenção da resistência à tensão e elongação.

Determinou-se a viscosidade de massa fundida e estabilidade da viscosidade em amostras de resina que se secaram durante pelo menos 16 horas à temperatura de 110 graus C num forno de vácuo com purga de azoto. Utilizou-se para este propósito um reómetro de velocidade constante Kayeness Galaxy V; Model 8052. O orifício tinha 0,040" de diâmetro x 0,800" de comprimento. Realizaram-se os testes à temperatura de 260 graus C e uma velocidade de cisalhamento de 1216 seg^{-1} . Mediram-se viscosidades 5 minutos (=tempo de espera (HUT)) depois de se ter introduzido a resina no barril do reómetro e também aos tempos 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Calculou-se a estabilidade de viscosidade como a razão de viscosidade de massa fundida depois de 20, 25 e 30 minutos para a medida depois de 5 minutos.

Realizou-se um exemplo comparativo, não contendo borato de sódio, no que respeita aos Exemplos 1-4. Apresentam-se os resultados médios de cinco de tais ensaios na tabela 1 em seguida. Como para todos os Exemplos 1-4, utilizou-se 2,3 % EPON® 1001F (2,0 % para o Ex. 4.3 e Ex. 4.4) em combinação com o componente de boro, para melhorar a resistência à hidrólise. Se não se incluir EPON® 1001F, as barras de teste são demasiadamente frágeis para serem testadas depois de 100 horas no teste de panela de pressão (PCT).

EXEMPLO 1

Nos Exemplos 1.1-1.5, incluídos na Tabela 1 em seguida, utilizou-se o tetraborato de sódio anidro em pó como recebido.

TABELA 1

EXEMPLO	COMPARATIVO	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
% Borato de Na em pó	0,0	3,0	1,0	0,3	0,5	0,7
RESISTÊNCIA À TENSÃO KPSI:						
INICIAL	8,85	6,32	6,51	7,11	7,17	6,26
100 HRS PCT	2,06	3,54	3,71	1,58	3,77	3,60
% RETENÇÃO	23,3	56,0	57,0	22,2	52,6	57,5
% ELONGAÇÃO:						
INICIAL	58,00	2,00	6,60	1,95	2,36	2,24
100 HRS PCT	0,64	2,27	2,44	0,54	1,37	1,28
% RETENÇÃO	1,1	113,5	37,0	27,7	58,1	57,1
TESTE IZOD	0,73	0,73	0,66	0,68	0,54	0,61
VISC. MASSA FUND. Pa.sec: (260°C, 1216 seg ⁻¹)						
5 min HUT	201	292	293	203	222	230
10 min	174	328	282	190	212	221
15 min	158	395	282	184	209	219
20 min	148	459	301	181	214	225
25 min	143	597	336	184	236	245
30 min	140	743	427	195	282	303
RAZÃO 20 MIN/5 MIN	0,74	1,57	1,03	0,89	0,96	0,98
RAZÃO 25 MIN/5 MIN	0,71	2,04	1,15	0,91	1,06	1,07
RAZÃO 30 MIN/5 MIN	0,70	2,54	1,46	0,96	1,27	1,32

EXEMPLO 2

Para estes Exemplos 2.1-2.5, incluídos na Tabela 2 em seguida, utilizou-se o tetraborato de sódio em pó micronizado para um tamanho médio de partícula de 3 a 4 micra por múltiplas passagens através de um moinho de jacto.

TABELA 2

EXEMPLO	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
% BORATO de Na MICRONIZADO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10
RESISTÊNCIA À TENSÃO KPSI:					
INICIAL	8,11	8,41	8,42	8,60	8,57
100 HRS PCT	4,66	6,37	4,62	4,85	5,58
% RETENÇÃO	57,5	75,7	54,9	56,4	65,1
% ELONGAÇÃO:					
INICIAL	3,5	62,0	33,0	48,0	61,0
100 HRS PCT	1,39	2,26	1,49	1,40	1,66
% RETENÇÃO	40,3	3,6	4,5	2,9	2,7
TESTE IZOD	0,76	1,29	1,21	0,87	0,86
VISC. MASSA FUND. Pa.sec: (260°C, 1216 seg ⁻¹)					
5 min HUT	225	264	277	248	262
10 min	214	254	268	245	268
15 min	220	252	280	256	284
20 min	247	262	322	283	300
25 min	282	294	368	337	336
30 min	338	372	405	414	407
RAZÃO 20 MIN/5 MIN	1,10	0,99	1,16	1,14	1,15
RAZÃO 25 MIN/5 MIN	1,25	1,11	1,33	1,36	1,28
RAZÃO 30 MIN/5 MIN	1,50	1,41	1,46	1,67	1,55

EXEMPLO 3

De forma a facilitar o manuseamento e obter mais distribuição regular do tetraborato de sódio micronizado, transformou-se para um concentrado a 5 % em PBT e utilizou-se este concentrado nos Exemplos 3.1-3.6, como se apresenta na Tabela 3 em seguida.

TABELA 3

EXEMPLO	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
% CONCENTRADO	0,20	0,60	1,00	2,00	1,00	2,00
(% BORATO de SÓDIO)	0,010	0,030	0,050	0,100	0,050	0,100
RESISTÊNCIA À TENSÃO KPSI:						
INICIAL	8,78	8,76	8,69	8,28	8,76	8,76
100 HRS PCT	2,18	4,36	4,68	5,74	3,29	5,81
% RETENÇÃO	24,8	49,8	53,9	69,3	37,6	66,3
% ELONGAÇÃO:						
INICIAL	23	54	31	28	26	47
100 HRS PCT	0,55	1,40	1,49	2,23	1,33	2,33
% RETENÇÃO	2,4	2,6	4,8	8,0	5,1	5,0
TESTE IZOD	0,64	0,61	0,63	0,64	0,61	0,70
VISC. MASSA FUND. Pa.sec: (260°C, 1216 seg ⁻¹)						
5 min HUT	205	216	233	234	209	234
10 min	188	206	230	275	206	234
15 min	181	216	255	304	205	246
20 min	181	232	270	326	213	277
25 min	191	247	294	395	234	309
30 min	199	296	370	491	290	371
RAZÃO 20 MIN/5 MIN	0,88	1,07	1,16	1,39	1,02	1,18
RAZÃO 25 MIN/5 MIN	0,93	1,14	1,26	1,69	1,12	1,32
RAZÃO 30 MIN/5 MIN	0,97	1,37	1,59	2,10	1,39	1,59

EXEMPLO 4

As composições utilizadas para o Exemplo 4, como se mostra em seguida na Tabela 4, são semelhantes àqueles do Exemplo 3, excepto que no Ex. 4.3 e 4.4 reduziu-se o nível de EPON® 1001F para 2,0 % e adicionou-se 1,0 % de EPON® 1031. Referindo à Tabela 4, *inter alia*, o EPON® 1031 adicionado,

melhorou substancialmente a resistência à tensão e alongação depois de 100 no PCT. Esta mudança também diminuiu, de alguma forma, a estabilidade de viscosidade da massa fundida, apesar de seguramente não para um tal grau que o processamento subsequente seria substancialmente afectado.

TABELA 4

EXEMPLO	Ex. 4.1	Ex.4.2	Ex.4.3	Ex.4.4
% CONCENTRADO	1,00	2,00	2,00	1,00
(% BORATO de SÓDIO)	0,050	0,100	0,100	0,050
% EPON® 1001F	2,30	2,30	2,00	2,00
% EPON® 1031	0,00	0,00	1,00	1,00
RESISTÊNCIA À TENSÃO KPSI:				
INICIAL	8,76	8,76	8,72	8,74
100 HRS PCT	3,29	5,81	6,99	6,95
% RETENÇÃO	37,6	66,3	80,2	79,5
% ELONGAÇÃO:				
INICIAL	26	47	72	38
100 HRS PCT	1,33	2,33	5,60	5,40
% RETENÇÃO	5,1	5,0	7,8	14,2
TESTE IZOD	0,61	0,70	0,69	0,70
VISC. MASSA FUND. Pa.sec:				
(260°C, 1216 seg ⁻¹)				
5 min HUT	209	234	243	225
10 min	206	234	259	223
15 min	205	246	317	241
20 min	213	277	376	271
25 min	234	309	491	305
30 min	290	371	551	407
RAZÃO 20 MIN/5 MIN	1,02	1,18	1,55	1,20
RAZÃO 25 MIN/5 MIN	1,12	1,32	2,02	1,36
RAZÃO 30 MIN/5 MIN	1,39	1,59	2,27	1,81

EXEMPLOS 5-11

Os materiais utilizados nos Exemplos 5-11 foram:

PBT: tereftalato de polibutileno termoplástico tendo um peso médio de peso molecular de 50.000 e uma viscosidade intrínseca de 1,07 dl/g (0,4 g/100 mL 50/50 dicloro-metano/ácido trifluoracético à temperatura de 19°C).

PEE A: co-poliéster segmentado contendo 38 % de peso de 1,4-tereftalato de butileno e 11 % de peso de isoftalato de 1,4-butileno em unidades éster de cadeia curta e unidades éster de cadeia longa derivadas de ésteres tereftalato e isoftalato de poli(éter de tetrametileno)glicol, tendo um número médio de peso molecular de cerca de 1.000. PEE A tem uma dureza Shore D de 40 D.

PEE B: co-poliéster segmentado contendo 45 % de peso de 1,4-tereftalato de butileno em unidades éster de cadeia curta e unidades éster de cadeia longa derivadas de poli(éter de tetrametileno)glicol, tendo um número médio de peso molecular de cerca de 1.400. PEE B tem uma dureza Shore D de 45 D.

PEE C: co-poliéster segmentado contendo 70 % de peso de 1,4-tereftalato de butileno em unidades éster de

cadeia curta e unidades éster de cadeia longa derivadas de poli(éter de tetrametileno)glicol, tendo um número médio de peso molecular de cerca de 1.000. PEE B tem uma dureza Shore D de 63 D.

CB: concentrado de 25 % de carbono negro em PEE A.

Epoxi:

Utilizaram-se quatro graus diferentes de epóxidos EPON®. Estes são todos éteres epóxidos glicídilo diferentes, mas eles diferem na estrutura química e no peso equivalente de epóxido. Acredita-se que o EPON® 1009F tem um peso equivalente de epóxido de 3050; acredita-se que o EPON® 1002F tem um peso equivalente de epóxido de 650; acredita-se que o EPON® 1001F tem um peso equivalente de epóxido de 538 e acredita-se que o EPON® 1031 tem um peso equivalente de epóxido de 212. Na generalidade, num peso equivalente de epóxido inferior existe uma maior funcionalidade de epóxido numa base de peso. Estes epóxidos EPON® estão todos disponíveis na Shell.

Boratos:

Tetraborato de sódio anidro (disponível na VWR Scientific Products, West Chester, PA).

Deca-hidrato de Borato de Sódio "20 Mule Team Borax" (obtida na mercearia local da cadeia Acme, Wilming-
gton, DE)

Tetra-hidrato de Tetraborato de Potássio (dispo-
nível na Sigma, St. Louis, MO)

Tetraborato de Lítio (disponível na Sigma)

Metaborato de Lítio (disponível na Sigma)

Pentaborato de Potássio (de um frasco do labora-
tório, fonte desconhecida)

Borato de magnésio (disponível na Bodman, Aston,
PA)

Borato de Alumínio (disponível na Bodman)

Tetraborato de Cálcio (disponível na Bodman)

Recebeu-se o tetraborato de sódio anidro em forma
de granulado com um tamanho médio de partícula de cerca de
1 mm e micronizou-se num moinho a jacto Vortac, modelo E12
com um parafuso sem fim de pó para se obter tetraborato de
sódio anidro com um tamanho de partícula médio de 6 μm , o
qual se utilizou na maioria dos Exemplos. Os outros

compostos de borato que se utilizaram nos Exemplos como um particulato mais fino e moeram-se ainda mais para se obter um tamanho de partícula mais pequeno com um almofariz e um pilão.

Prepararam-se misturas de polímeros misturando primeiro os ingredientes nas suas proporções apropriadas num vaso adequado como seja um tambor ou um saco de plástico. Em seguida misturou-se a massa fundida numa prensa de duplo fuso 30 mm Werner e Pfleiderer com uma temperatura no barril de 240° C e uma temperatura de fusão do polímero de 265° C à saída da prensa. Neutralizou-se o material composto à saída da fieira com água, removeu-se a água superficial por ar comprimido e cortou-se em pastilhas. Secou-se completamente o produto num forno de vácuo e em seguida moldou-se em barras de microtensão numa máquina Van Dorn de 6 onças (170 g) com temperatura de bico de 250°C e temperatura de molde de 30°C.

Determinaram-se as propriedades de tensão incluindo a resistência à tensão e alongação na quebra em barras de teste de microtubos moldados por injeção de acordo com ASTM D412, com uma velocidade de teste de 50 cm/min.

Realizou-se o teste de estabilidade de hidrólise colocando as amostras moldadas em teste num "Bamstead

Laboratory Sterilizer". Operou-se o esterilizador à temperatura de 125°C e pressão de vapor de água de 18 psi (124 Kpa) acima da pressão atmosférica. Expuseram-se tipicamente as amostras a estas condições por períodos de tempo de até 8 dias (192 horas) ou mais (288 horas). Depois deste tempo, retiraram-se as amostras do autoclave, deixaram-se arrefecer e testaram-se as propriedades de tensão. Para comparação, também se determinaram as propriedades de tensão em amostras antes do teste de estabilidade de hidrólise.

Nos Exemplos 5-11 e nas tabelas ali contidas, a não ser que seja indicado de outra forma, todas as quantidades são dadas como percentagens por peso de cada componente na composição final. Além disso, nas tabelas, "n/m" indica que não se fez qualquer medição para a entrada particular.

EXEMPLO 5

O Exemplo 5 compara o efeito da utilização de ambos o componente borato e o componente epoxi (Exemplos 5.1-5.9), comparado com a utilização só de um componente epoxi ou de nenhum componente (Comp. 5.1-5.6). A Tabela 5A apresenta os dados da resistência à tensão e alongação na quebra para os Exemplos 5.1-5.9 e a Tabela 5B apresenta os dados da resistência à tensão e alongação na quebra para os

PE1499677

- 39 -

Comp. 5.1-5.6.

TABELA 5A

[illegible]

TABELA 5B

Referência	Comp. 5.1	Comp. 5.2	Comp. 5.3	Comp. 5.4	Comp. 5.5	Comp. 5.6
PBT	25	25	25	25	25	23,6
PEE B	75	73	71	69	71	68,9
CB	0	2	2	2	2	1,9
EPON® 1001F	0	0	0	0	0	5,6
EPON® 1002F	0	0	2	4	2	0
% Total	100	100	100	100	100	100
Resistência à tensão original psi	3607	3613	3717	3719	3739	3578
Resistência à tensão depois de 96 horas	1950	2370	1833	2064	1844	n/m
Resistência à tensão depois de 192 horas	0	0	923	1023	n/m	1934
Resistência à tensão depois de 288 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m	0
Elongação Original na Rotura, %	505	480	488	507	496	519
Elongação na Rotura depois de 96 horas	57	43	94	149	98	n/m
Elongação na Rotura depois de 144 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	16	n/m
Elongação na Rotura depois de 192 horas	0	0	12	13	n/m	43
Elongação na Rotura depois de 288 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m	10

Estes resultados mostram o desempenho melhorado da estabilidade de hidrólise devido à combinação do componente de boro com o componente epoxi. Os valores de elongação na quebra depois de 96 horas de exposição são consideravelmente superiores para os Exs. 5.4, 5.5, 5.6 e 5.8 quando comparados com Comp. 5.3 e 5.5 com as mesmas quantidades de EPON® 1002F mas sem componente de boro. De forma semelhante, a elongação nos valores de quebra depois de 96 horas de exposição e depois de 192 horas de exposição são muito superiores para os Exs. 5.1, 5.3, e 5.7 quando comparados com Comp. 5.4 com o mesmo nível de EPON® 1002F mas sem componente de boro. Também a elongação nos valores de quebra depois de 192 horas e depois de 288 horas são muito superiores para os Exs. 5.8 do que para os Comp. 5.6 com o mesmo nível de EPON® 1001F mas sem componente de boro.

EXEMPLO 6

O Exemplo 6 contém composições tendo o componente borato e diferentes tipos de componente epoxi, como se apresenta nos Ex. 6.1-6.7 na Tabela 6 em seguida. Estas são efectivas no melhoramento da estabilidade de hidrólise como pode ser verificado a partir da elevada elongação nos valores de quebra depois de 96 horas de exposição.

TABELA 6

Referência	Ex.6.1	Ex.6.2	Ex.6.3	Ex.6.4	Ex.6.5	Ex.6.6	Ex.6.7
PBT	25	25	25	25	25	25	25
PEE B	71,2	69,6	67,9	62,9	71,57	72,23	70,23
CB	2	2	2	2	2	2	2
EPON® 1001F	1,7	3,3	0	0	0	0	0
EPON® 1002F	0	0	0	0	0	0	2
EPON® 1009F	0	0	5	10	0	0	0
EPON® 1031	0	0	0	0	1,33	0,67	0,67
Tetraborato de sódio finamente moído	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
% Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Resistência à tensão original psi	3666	3688	3687	3485	3454	3570	3580
Resistência à tensão depois de 96 horas	1759	3223	1591	2569	2555	1922	2930
Resistência à tensão depois de 192 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	1883	12	2310
Elongação Original na Rotura, %	479	498	480	492	482	500	508
Elongação na Rotura depois de 96 horas	209	460	129	328	306	165	421
Elongação na Rotura depois de 144 horas	32	363	26	137	n/m	n/m	n/m
Elongação na Rotura depois de 192 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	22	11	93

EXEMPLO 7

O Exemplo 7 contém exemplos de uma forma de realização de "sistema epoxi", como se apresenta nos Ex.

7.1-7.2 na Tabela 7 em seguida. A Tabela 7 também contém Comp. 7.1.

TABELA 7

Referência	Comp. 7.1	Ex. 7.1	Ex. 7.2
PBT	100	0	1
PEE B	0	93,9	95,9
EPON® 1001F	0	4	2
EPON® 1031	0	2	1
Tetraborato de sódio finamente moído	0	0,1	0,1
% Total	100	100,0	100,0
Resistência à tensão original psi	3691	3513	3178
Resistência à tensão depois de 192 horas	1487	2113	2253
Resistência à tensão depois de 288 horas	0	1740	1420
Elongação Original na Rotura, %	886	788	920
Elongação na Rotura depois de 192 horas	81	486	318
Elongação na Rotura depois de 288 horas	0	584	93

EXEMPLO 8

O Exemplo 8 contém composições nas quais é variado o tamanho da partícula do componente de boro, como se apresenta nos Ex. 8.1-8.4 na Tabela 8 em seguida. Como se apresenta pela Tabela 8, *inter alia*, são obtidas elongações superiores nos valores de quebra depois de 96 horas de exposição quando se utilizou tetraborato de sódio finamente moído.

TABELA 8

Referência	Ex.8.1	Ex.8.2	Ex.8.3	Ex.8.3
PBT	25	25	24,9	25
PEE B	70,9	70,9	70,6	70,9
CB	2	2	2	2
EPON® 1002F	2	2	2	2
Tetraborato de sódio finamente moído	0,1	0	0	0
Tetraborato de sódio mediamente moído	0	0	0	0,1
Tetraborato de sódio grosseiramente moído	0	0,1	0,5	0
% Total	100,0	100,0	100,0	100,0
Resistência à tensão original psi	3560	3452	3343	3538
Resistência à tensão depois de 96 horas	2522	2068	1648	2328
Resistência à tensão depois de 192 horas	550	6	n/m	1263
Elongação Original na Rotura, %	457	440	430	454
Elongação na Rotura depois de 96 horas	307	137	104	123
Elongação na Rotura depois de 144 horas	n/m	n/m	28	n/m
Elongação na Rotura depois de 192 horas	11	0	n/m	14

EXEMPLO 9

O Exemplo 9 contém composições nas quais são utilizados vários componentes de boro diferentes, como se apresenta nos Ex. 9.1-9.3.3 na Tabela 9A em seguida. A Tabela 9B em seguida contém exemplos comparativos (Comp. 9.1-9.3). Como se apresenta pelas Tabelas 9A e 9B, *inter alia*, são obtidas elongações superiores nos valores de quebra depois de 96 horas de exposição especialmente quando se utilizou como componente de boro boratos de metal alcalino.

TABELA 9A

Referência	Ex.9.1	Ex.9.2.1	Ex.9.2.2	Ex.9.2.3	Ex.9.2.4	Ex.9.3.1	Ex.9.3.2	Ex.9.3.3
PBT	25	25	25	25	25	25	25	25
PEE B	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9
CB	2	2	2	2	2	2	2	2
EPON® 1002F	2	2	2	2	2	2	2	2
Tetraborato de sódio finamente moído	0,1	0	0	0	0	0	0	0
Tetraborato de Lítio	0	0,1	0	0	0	0	0	0
Metaborato de Lítio	0	0	0,1	0	0	0	0	0
Tetraborato de Potássio	0	0	0	0,1	0	0	0	0
Pentaborato de Potássio	0	0	0	0	0,1	0	0	0
Tetraborato de Cálcio	0	0	0	0	0	0,1	0	0
Borato de Magnésio	0	0	0	0	0	0	0,1	0
Borato de Alumínio	0	0	0	0	0	0	0	0,1
% Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Resistência à tensão original psi	3820	3836	3765	3856	3860	3697	3816	3779
Resistência à tensão depois de 96 horas	1862	1758	1627	1879	2199	2082	2400	2400
Resistência à tensão depois de 192 horas	667	1518	1453	0	938	0	0	0
Elongação Original na Rotura, %	511	510	506	513	512	490	494	489
Elongação na Rotura depois de 96 horas	235	195	145	157	190	108	51	70
Elongação na Rotura depois de 192 horas	12	16	15	0	12	0	0	0

TABELA 9B

Referência	Comp.9.1	Comp.9.2	Comp.9.3
PBT	25	25	25
PEE B	73	73	71
CB	2	2	2
EPON® 1002F	0	0	2
% Total	100	100	100
Resistência à tensão original psi	3731	3842	3687
Resistência à tensão depois de 96 horas	2353	1654	2542
Resistência à tensão depois de 192 horas	0	0	0
Elongação Original na Rotura, %	488	504	485
Elongação na Rotura depois de 96 horas	40	39	64
Elongação na Rotura depois de 192 horas	0	0	0

EXEMPLO 10

O Exemplo 10 contém exemplos de composições que foram moldes de injeção directa de misturas de PEE C com concentrados de EPON® 1002F e tetraborato de sódio em PEE A como se apresenta nos Ex. 10.1-10.4 na tabela 10 em seguida. Estes concentrados continham 79 % de PEE A, 20 % de EPON® 1002F (ou 13,3 % de EPON® 1002F e 6,7 % de EPON® 1031) e 1% de tetraborato de sódio finamente moído. A composição na tabela 10 dá as composições finais dos produtos moldados. A Tabela 10 também inclui Comp. 10.1.

TABELA 10

Referência	Comp.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.
	10.1	10.1	10.2	10.3	10.4
PEE C	100	95	90	80	90
PEE A	0	3,95	7,9	15,8	7,9
EPON® 1002F	0	1	2	4	1,33
EPON® 1031	0	0	0	0	0,67
Tetraborato de sódio finamente moído	0	0,05	0,1	0,2	0,1
% Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Resistência à tensão original psi	4746	4534	4421	3898	4362
Resistência à tensão depois de 48 horas	3028	3640	3557	n/m	3284
Resistência à tensão depois de 96 horas	900	2816	1573	2746	18169
Resistência à tensão depois de 192 horas	0	0	0	1792	0
Elongação Original na Rotura, %	504	471	486	474	487
Elongação na Rotura depois de 48 horas	363	452	513	n/m	498
Elongação na Rotura depois de 96 horas	9	20	165	489	221
Elongação na Rotura depois de 192 horas	0	0	0	104	0

EXEMPLO 11

O Exemplo 11 contém exemplos de composições contendo borato de sódio decahidratado, como se apresenta nos ex. 11.1-11.2 na tabela 7 em seguida.

TABELA 11

Referência	Ex. 11.1	Ex. 11.2
PBT	24,9	24,9
PEE B	70,9	70,9
CB	2	2
EPON® 1002F	2	2
Borato de Sódio Decahidratado	0,2	0,2
% Total	100,0	100,0
Resistência à tensão original psi	3823	3851
Resistência à tensão depois de 96 horas	2779	2694
Resistência à tensão depois de 192 horas	1225	1510
Elongação Original na Rotura, %	491	505
Elongação na Rotura depois de 96 horas	349	372
Elongação na Rotura depois de 192 horas	13	17

Apesar desta invenção ter sido descrita no respeitante ao que presentemente é considerado serem as formas de realização preferidas, deve ser subentendido que a invenção não está limitada às formas de realização apresentadas. Pelo contrário, pretende-se que a invenção cubra várias modificações e arranjos equivalentes incluídos dentro do espírito e âmbito das reivindicações anexas. O âmbito das seguintes reivindicações está de acordo com a interpretação mais lata de forma a englobar todas tais modificações e formulações e funções equivalentes.

Lisboa, 9 de Outubro de 2006

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica incluindo:

poliéster

componente de boro, numa quantidade entre 0,01 e 5 por cento de peso da referida composição; e

componente epoxi, numa quantidade suficiente para providenciar 5 até 500 miliequivalentes da função epoxi total por quilograma do referido poliéster, em que o referido componente de boro inclui pelo menos um sal borato, em que o referido sal borato inclui borato de metal alcalino.

2. A composição da reivindicação 1, em que o referido componente de boro inclui entre 0,05 e 1 por cento de peso da referida composição.

3. A composição da reivindicação 1, em que o referido componente de boro inclui entre 0,1 e 0,5 por cento de peso da referida composição.

4. A composição da reivindicação 1, em que o referido componente epoxi inclui uma quantidade suficiente para providenciar 10 até 300 miliequivalentes da função epoxi total por quilograma do referido poliéster.

5. A composição da reivindicação 1, em que o referido componente epoxi inclui uma quantidade suficiente para providenciar 15 até 200 miliequivalentes da função epoxi total por quilograma do referido poliéster.

6. A composição da reivindicação 1, em que o referido componente epoxi inclui uma quantidade suficiente para providenciar 20 até 150 miliequivalentes da função epoxi total por quilograma do referido poliéster.

7. A composição da reivindicação 1, em que:

o referido componente epoxi inclui pelo menos um polímero de condensação epoxi difenólico ou pelo menos um composto epoxi incluindo pelo menos dois grupos epoxi por molécula.

8. A composição da reivindicação 1, em que o referido borato de metal alcalino inclui pelo menos um borato de sódio, borato de lítio ou borato de potássio.

9. A composição da reivindicação 1, em que o referido borato de metal alcalino inclui borato de sódio e o referido borato de sódio inclui tetraborato de sódio.

10. A composição da reivindicação 1, em que o referido poliéster inclui co-poliéster e pelo menos um dos produtos lineares saturados da condensação de glicóis e ácidos dicarboxílicos ou seus derivados reactivos.

11. A composição da reivindicação 10, em que o referido co-poliéteréster está presente numa quantidade superior à dos referidos produtos lineares saturados da condensação.

12. A composição da reivindicação 10, em que o referido poliéster inclui co-poliéteréster e tereftalato de polibutileno.

13. A composição da reivindicação 1, em que o referido poliéster inclui tereftalato de polibutileno.

Lisboa, 9 de Outubro de 2006