

67 790

K-1(Ferro)/MO

PATENTE Nº. 87 635

"Processo de preparação de uma composição
de resina que contém halogéneo"

para que

FERRO CORPORATION, pretende obter privi-
légio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se a um processo de preparação de uma composição de resina que contém halogéneo que compreende misturar (A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo, (B) 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de aminoácido, escolhido entre sal de glicina zinco e glutamato de zinco, (C) 0,01 a 5 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de ácido carboxílico, escolhido entre sais de zinco básicos de ácidos carboxílicos orgânicos, e opcionalmente (D) 0,01 a 5 partes em peso de melamina.

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a um processo de preparação de uma composição de resina que contém halogéneo, e, mais especificamente, de uma composição de resina que contém halogéneo e tem excelente estabilidade térmica, propriedade de inibir coloração e resistência ao calor.

Em geral, as resinas que contém halogéneo, particularmente as resinas de cloreto de vinilo, podem sofrer degradação por acção do calor e da luz, e, conseqüentemente, alteração de cor, decomposição, degradação da resistência mecânica e variação ou degradação do aspecto. Por conseguinte, os artigos moldados preparados a partir dessas resinas que contém halogéneo têm pouco valor comercial e não resistem a uma utilização prolongada.

A publicação da patente japonesa Nº. 55.047/1979 explica que uma composição com estabilidade térmica excelente pode ser preparada se se incorporar um sal metálico de aminoácido ou um seu derivado numa resina de cloreto de vinilo, e mostra que o sal metálico de aminoácido ou o seu derivado dá uma composição que tem boa processabilidade e uma estabilidade térmica excelente. Os sais metálicos de aminoácido utilizados nesta técnica são, por exemplo, sais de cálcio e zinco, e têm pouca toxicidade biológica. A composição descrita tem a vantagem de ser mantida termicamente estável durante um período de tempo muito grande, e a velocidade de descloração ser muito pequena. No entanto, esta patente não indica que a dimensão de partícula de sal de zinco de glicina como sal metálico de aminoácido ou o processo da sua preparação prejudicam a estabilidade térmica de uma composição de resina que contém halogéneo e contém o sal de zinco de glicina.

Um objecto do presente invento é proporcionar uma nova composição de resina que contém halogéneo.

Outro objecto do presente invento é proporcionar uma composição de resina que contém halogéneo que tem melhor estabilidade térmica, resistência ao calor e propriedade de inibição de coloração do que uma composição convencional de resina que con-

tém halogéneo e contendo apenas o sal metálico de aminoácido ou o seu derivado como componente estabilizador.

Ainda outro objecto do presente invento é proporcionar uma composição de resina que contém halogéneo que também tem melhor moldabilidade em comparação com uma composição convencional de resina que contém halogéneo e contendo apenas o sal metálico de aminoácido ou o seu derivado como componente estabilizador.

Outros objectos deste invento, juntamente com as suas vantagens, vão tornar-se evidentes com a descrição que se segue.

De acordo com este invento, estes objectos e vantagens do invento são obtidos primeiramente com uma composição de resina que contém halogéneo (que será designada por "primeira composição") que compreende

(A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo,

(B) 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de aminoácido escolhido entre sal de zinco de glicina e glutamato de zinco, e

(C) 0,01 a 5 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de ácido carboxílico escolhido entre sais de zinco básicos de ácidos carboxílicos orgânicos.

Os exemplos da resina que contém halogéneo incluem poli(halogenetos de vinilo), poliolefinas halogenadas e copolímeros que contém halogéneo como poli(cloreto de vinilideno), poli(cloreto de vinilo), polietileno clorado, polipropileno clorado, poli(cloreto de vinilo clorado), poli(brometo de vinilo), poli(fluoreto de vinilo), polietileno bromado, borrachas cloradas, copolímero cloreto de vinilo/acetato de vinilo, copolímero cloreto de vinilo/etileno, copolímero cloreto de vinilo/propileno, copolímero cloreto de vinilo/estireno, copolímero cloreto de vinilo/isobutileno, copolímero cloreto de vinilo/cloreto de vinilideno, terpolímero cloreto de vinilo/estireno/anidrido maleico, terpolímero cloreto de vinilo/estireno/acrilonitrilo, copolímero cloreto de vinilo/butadieno, copolímero cloreto de vinilo/

/cloreto de vinilideno/acetato de vinilo, copolímeros cloreto de vinilo/éster acrílico, copolímeros cloreto de vinilo/éster maleico e copolímero cloreto de vinilo/ácido metacrílico; e misturas destas resinas que contêm halogéneo com resina ABS, resina MBS, resina EVA, polímeros butadieno, polímeros uretano, polímeros acetato de vinilo, etc..

Entre estes exemplos são especialmente preferidos poli(cloreto de vinilo), polietileno clorado, copolímero cloreto de vinilo/acetato de vinilo, copolímero cloreto de vinilo/etileno e uma mistura polímera de poli(cloreto de vinilo) com resina ABS, resina MBS, resina EVA ou poliuretano.

Preferivelmente, o sal de zinco de glicina e o glutamato de zinco podem ser aqueles que contêm zinco numa quantidade de 0,8 a 4 equivalentes por equivalente do grupo carboxilo de glicina ou 0,5 a 4 equivalentes por equivalente do grupo carboxilo de ácido glutâmico, em especial preferivelmente sais equivalentes iguais ou sais básicos entre glicina ou ácido glutâmico com zinco que contêm cerca de 1 a 2 equivalentes de zinco por equivalente do grupo carboxilo do aminoácido.

O sal de zinco de glicina e o glutamato de zinco podem ser produzidos, por exemplo, por um método de dupla decomposição ou um método directo.

O método de dupla decomposição inicia-se com a dispersão de glicina ou ácido glutâmico numa quantidade de água determinada previamente. Junta-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio à dispersão de aminoácido neste estado. Aquece-se a mistura até 50 a 60°C, para preparar uma solução aquosa de um sal de sódio do aminoácido. Enquanto uma solução aquosa de sulfato de zinco vai sendo adicionada a pouco e pouco, gota a gota, à solução aquosa, induz-se a dupla decomposição com agitação para formar um sal de zinco do aminoácido. Seguidamente, adiciona-se etanol para cristalizar sulfato de sódio. Recolhe-se por filtração um filtrado que tem a menor quantidade possível de sulfato de sódio. Deixa-se o filtrado repousar durante 20 horas a fim de precipitar cristais do sal de zinco de aminoácido. Os

crystalis são depois secos a 110°C durante pouco mais de dez horas para remover completamente a água e se obter assim o sal de zinco de aminoácido. Neste método, a razão entre a quantidade do aminoácido e a de hidróxido de sódio é preferivelmente quase equimolar. A concentração de hidróxido de sódio na solução aquosa, a concentração de sulfato de zinco na solução aquosa e a quantidade de etanol podem ser determinadas de maneira apropriada tendo em conta a conveniência da operação.

O método directo compreende a adição de óxido de zinco a uma solução aquosa do aminoácido em agitação, mantendo a mistura a 70-80°C durante várias horas, e a secagem do produto a 110°C para se obter o desejado sal de zinco do aminoácido. A concentração do aminoácido na solução aquosa, neste método, pode ser determinada apropriadamente se se tiver em conta a conveniência da operação.

O sal de zinco de glicina e o glutamato de zinco são desejavelmente utilizados na forma de um pó finamente pulverizado.

O sal de zinco de glicina e o glutamato de zinco podem ser utilizados isoladamente ou em combinação.

O outro sal de zinco (C) utilizado na primeira composição do presente invento é um sal de zinco básico de um ácido carboxílico orgânico, preferivelmente um que contenha zinco num número de equivalentes maior que o número de equivalentes do grupo carboxilo do ácido carboxílico orgânico.

O ácido carboxílico orgânico que constitui o sal de zinco básico pode ser preferivelmente, por exemplo, um ácido mono- ou poli-carboxílico saturado ou insaturado que tem no máximo 20 átomos de carbono, em especial preferivelmente um ácido monocarboxílico saturado que contém 1 a 18 átomos de carbono. Os ácidos carboxílicos orgânicos podem ser lineares ou ramificados, e podem conter ainda um substituinte como um grupo hidróxilo ou um grupo mercapto.

Os exemplos do ácido carboxílico orgânico incluem ácidos monocarboxílicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido trimetilacé-

tico, ácido hexanóico, ácido octanóico, ácido decanóico, ácido láurico, ácido tridecanóico, ácido 2-etil-hexóico, ácido nonanóico, ácido benzóico, ácido butilbenzóico, ácido toluico, ácido cinâmico, ácido fenilacético, ácido hidroxiaacético, ácido acrílico, ácido crotonóico, ácido acetoacético, ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroacrílico, ácido propiónico, ácido metacrílico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido oleico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido gordo toll oil, ácido versático, ácido tioglicólico e ácido mercaptopropiónico; e ácidos dicarboxílicos como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido maleico, ácido azelaico, ácido levulínico, ácido ftálico, ácido fumárico e ácido málico.

O sal de zinco básico pode ser produzido com facilidade por meio da reacção de óxido de zinco num número de equivalentes maior que o número de equivalentes do grupo carboxilo do ácido carboxílico orgânico com o ácido carboxílico orgânico. Especificamente, preparam-se separadamente um ácido carboxílico ou uma solução aquosa de um ácido carboxílico e uma dispersão aquosa de óxido de zinco, que seguidamente são misturados entre si a pouco e pouco e mantendo em agitação. Se for necessário, a agitação pode decorrer a uma temperatura elevada. Pode fazer-se a agitação à temperatura ambiente. Obtém-se o produto de reacção durante a agitação durante algumas dezenas de minutos. O produto é seco por meio de aquecimento. O produto sólido finalmente obtido é utilizado desejavelmente numa forma tão finamente dividida quanto possível.

Emprega-se óxido de zinco numa quantidade, por exemplo, de 1,01 a 4 equivalentes por equivalente do grupo carboxilo do ácido carboxílico orgânico.

Na primeira composição do presente invento, podem empregar-se um ou mais sais de zinco básicos (C).

O sal de zinco de glicina e o glutamato de zinco (B) na primeira composição deste invento, quando incorporados isoladamente na resina que contém halogéneo, têm a função de estabilizador térmico. Por outro lado, o sal de zinco básico (C) é in-

corporado em combinação com o sal de zinco de glicina e/ou glutamato de zinco. Isto facilita a função estabilizadora térmica do sal de zinco de glicina e/ou do glutamato de zinco e tem também a função de actuar como substituto do sal de zinco de glicina e/ou do glutamato de zinco.

A primeira composição do presente invento compreende 100 partes em peso da composição de resina que contém halogéneo, 0,1 a 10 partes em peso, preferivelmente 0,3 a 5,0 partes em peso, de pelo menos um sal de zinco (primeiro sal de zinco) escolhido no grupo constituído por sal de zinco de glicina e glutamato de zinco e 0,01 a 5 partes em peso, preferivelmente 0,1 a 3,0 partes em peso, de um sal de zinco básico (segundo sal de zinco de um ácido carboxílico orgânico).

A primeira composição do presente invento tem excelente estabilidade térmica, resistência ao calor e propriedade de inibição de coloração.

De acordo com o presente invento, proporciona-se uma segunda composição que compreende a primeira composição e 0,01 a 5 partes em peso de melamina.

Assim, a segunda composição de acordo com o presente invento compreende

(A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo,

(B) 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de aminoácido escolhido entre sal de zinco de glicina e glutamato de zinco.

(C) 0,01 a 5 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de ácido carboxílico escolhido entre sais de zinco básicos de ácidos carboxílicos orgânicos, e

(D) 0,01 a 5 partes em peso de melamina.

Os componentes (A), (B) e (C) são conforme descrito anteriormente em relação à primeira composição.

Outro componente da segunda composição deste invento é melamina (D). Desejavelmente, a melamina (D) é utilizada na forma de um pó fino que tem um diâmetro de partícula média de,

por exemplo, não mais de 10 micra. Desta maneira, a melamina pode ser dispersa uniformemente na composição.

A segunda composição contém 0,01 a 5 partes em peso, preferivelmente 0,03 a 2,0 partes em peso, de melamina além dos componentes da primeira composição.

A segunda composição melhora ainda mais as excelentes propriedades da primeira composição deste invento.

Observou-se, de acordo com este invento, que o sal de zinco de glicina como primeiro sal de zinco (B) tem a propriedade de conferir estabilidade térmica particularmente notória à resina que contém halogéneo.

Especificamente, observou-se de acordo com este invento que se o sal de zinco de glicina é preparado na forma de partículas finas com um diâmetro médio de partículas não superior a 10 micra, ou se é preparado na forma de sal de zinco de glicina neutro ou básico, fazendo reagir uma mistura de 1 mole de glicina, 0,5 a 3 moles de óxido de zinco ou hidróxido de zinco e não mais de 2 moles de água, mantendo em agitação, pode obter-se uma resina que contém halogéneo que tem excelente resistência térmica sem utilizar o componente (C) na primeira composição ou os componentes (C) e (D) da segunda composição.

Assim, de acordo com este invento, proporciona-se ainda uma terceira composição que compreende

(A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo, e

(B') 0,1 a 10 partes em peso de sal de zinco de glicina com um diâmetro de partículas não superior a 10 micra; e uma quarta composição que compreende

(A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo, e

(B'') 0,1 a 10 partes em peso de sal de zinco de glicina neutro ou básico obtido por meio da reacção de uma mistura de 1 mole de glicina, 0,5 a 3 moles de óxido de zinco ou hidróxido de zinco e não mais de 2 moles de água, mantendo em agitação

O sal de zinco de glicina que tem um diâmetro médio de partícula não superior a 10 micra utilizado na terceira composição não depende do seu processo de produção e apenas tem de satisfazer a exigência de dimensão de partícula descrita acima. Pode ser produzido, por exemplo, começando por preparar partículas de sal de zinco de glicina pelo processo descrito acima em relação ao componente (B) da primeira composição ou por meio da reacção de 1 mole de glicina e 0,5 moles de óxido de zinco numa grande quantidade de água com ebulição e recristalização do produto [B.W. Low, P.L. Hirshfeld, F.M. Richards et al., J. Am. Chem. Soc. 81, 4412 (1959)]; e, seguidamente, a pulverização das partículas resultantes por meio de um micropulverizador comercial de modelo corrente, por exemplo um pulverizador de percussão, um moinho de bolas vibratório, um pulverizador de jacto, um pulverizador de torre, um moinho de colóides ou um pulverizador a húmido. Para se obter o diâmetro de partículas desejado, pode repetir-se a pulverização ou pode prolongar-se o tempo de pulverização. Se se desejar, o pulverizador de percussão, o pulverizador a húmido e o pulverizador de jacto podem ser utilizados em conjunto.

Preferivelmente, o sal de zinco de glicina obtido na terceira composição tem um diâmetro de partículas não superior a 10 micra, e, pelo menos 70% deste sal são constituídos por partículas que têm um diâmetro de partículas não superior a 10 micra.

O sal de zinco de glicina utilizado na quarta composição é preparado por um processo que é caracterizado pelo facto de uma quantidade previamente determinada de glicina e óxido de zinco ou hidróxido de zinco serem postas em reacção, mantendo em agitação, na presença de uma quantidade muito pequena de água conforme indicado acima. Quando se emprega hidróxido de zinco, a quantidade de água utilizada pode não exceder 1 mole. Esta reacção pode ser efectuada, por exemplo, misturando e mantendo em agitação quantidades previamente determinadas de glicina e óxido de zinco ou hidróxido de zinco, adicionando uma quantidade de água previamente determinada, e prosseguindo a mistura. Em regra, a reacção conclui-se ao fim de 30 minutos depois

da adição de água, mas o tempo de reacção necessário pode ser maior, conforme as condições de agitação e a basicidade da mistura reaccional. Terminada a reacção, o produto desta é seco a cerca de 110°C e pulverizado.

Nas terceira e quarta composições, o sal de zinco de glicina é incluído preferivelmente numa quantidade de 0,1 a 10 partes em peso por 100 partes em peso da resina que contém halogéneo.

As composições de acordo com o presente invento podem incluir também diversas substâncias que são normalmente adicionadas a resina que contém halogéneo, além dos componentes descritos acima. Essas substâncias incluem, por exemplo, compostos organometálicos, fosfitos orgânicos, anti-oxidantes, compostos beta-dicetona, compostos epoxi, estabilizadores ultravioletas, agentes anti-estáticos, agentes tensio-activos, compostos hidrotalcite, compostos poliol, compostos ésteres de poliol, sais de fosfato orgânico, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sais de ácidos inorgânicos básicos, sais de ácido perclórico, plastificantes, pigmentos, lubrificantes, agentes de fluorescência, auxiliares de processamento, agentes dilatadores e retardadores de fogo.

Os produtos mistos de hidrotalcites e ácido perclórico ou seus produtos tratados com ácido descritos nas publicações de patentes japonesas Nos, 140.261/1984, 81.462/1986 e 83.245/1986 também podem ser utilizados.

Os diversos estabilizadores mencionados acima podem ser adicionados à resina que contém halogéneo por quaisquer processos que não prejudiquem a função dos estabilizadores.

As composições de acordo com o presente invento podem ser produzidas por meio da mistura e amassadura dos componentes individuais a uma temperatura que é pelo menos superior à temperatura de fusão da resina que contém halogéneo.

As investigações dos presentes inventores mostraram, relativamente à segunda composição deste invento, que se no sistema de reacção ou no sistema de pulverização nos quais se produz

o sal de zinco de glicina ou o glutamato de zinco, estiverem presentes o sal de zinco básico de um ácido carboxílico orgânico, melamina, e, se se desejar, um anti-oxidante, um lubrificante, etc., e se primeiramente se preparar uma mistura destes componentes que seguidamente se mistura com a resina que contém halogéneo, a segundo composição resultante apresentará um melhor estado de dispersão dos componentes individuais e exibirá melhor os efeitos do presente invento.

Os Exemplos que se seguem vão descrever o presente invento de maneira mais pormenorizada. Deve entender-se que estes exemplos têm o fim de descrever o invento, sem nunca diminuir o âmbito do invento.

Os diversos componentes utilizados nos Exemplos 1 a 3 foram preparados pelos procedimentos seguintes.

(1) Sal de zinco de glicina (pelo método directo)

Num reactor introduziram-se 300 ml de água e 75 g (1 mole) de glicina, e com agitação, juntaram-se 40,7 g (0,5 moles) de óxido de zinco. Aqueceu-se a mistura até 70°C e manteve-se a esta temperatura durante 1 hora. Secou-se a mistura reaccional a 110°C para eliminar água e obter cristais. Estes foram finamente pulverizados até um diâmetro de partícula médio de 10 micra, e misturados com uma resina que contém halogéneo.

(2) Glutamato de zinco (pelo método directo)

Num reactor introduziram-se 300 ml de água e 294 g (2,0 moles) de ácido glutâmico, e com agitação, juntaram-se 81,4 g (1 mole) de óxido de zinco. Aqueceu-se a mistura até 70°C e manteve-se a esta temperatura durante aproximadamente 1 hora. Seguidamente, secou-se a mistura reaccional a 110°C, e dividiu-se em partículas finas e misturou-se com uma resina que contém halogéneo.

(3) Preparação de compostos de zinco orgânico básico

Adicionou-se água (150 ml) a 81,4 g (1 mole) de óxido de zinco, e com agitação, adicionaram-se a pouco e pouco 67 g (1 mole como ácido acético) de uma solução aquosa a 90% de ácido acético. Depois de a solução de ácido acético ter sido com-

pletamente adicionada, manteve-se a agitação da mistura durante mais 30 minutos. A mistura foi depois seca e pulverizada.

Quando se empregou ácido acético como ácido carboxílico acima, a sua reacção com óxido de zinco foi efectuada à temperatura ambiente. Se se empregarem ácidos carboxílicos superiores, a reacção efectua-se a altas temperaturas.

A basicidade do produto foi ajustada pela razão molar de óxido de zinco para ácido carboxílico. A razão molar foi estabelecida conforme indicado no Quadro 1.

Quadro 1

Compos to	Óxido de zinco (moles)	Ácido carboxílico	
		I (moles)	II (moles)
A	1	ácido acético 1,0	
B	1	ácido benzóico 1,0	
C	1	ácido 2-etil-hexóico 1,65	
D	1	ácido acético 0,5	anidrido maleico 0,25
E	1	ácido acético 1,0	ácido láurico 0,2
F	1	ácido benzóico 1,0	ácido 2-etil-hexóico 0,3
G	1	anidrido maleico 0,5	ácido 12-hidroxi-esteárico 0,5
H	1	ácido acético 1,0	ácido adípico 0,3

Como medida de estabilidade térmica, colocou-se a amostra de experiência numa estufa de Geer a uma temperatura previamente determinada, e determinou-se o grau de descoloração depois de decorrido um período de tempo determinado de antemão. O grau de descoloração foi avaliado por observação visual de acordo com os padrões indicados no Quadro 2.

Quadro 2

<u>Grau de descoloração</u>	<u>Cor</u>
1	branco
2	amarelo pálido
3	amarelo
4	castanho pálido
5	castanho
6	castanho bastante escuro
7	preto

EXEMPLO 1

Realizaram-se preparações N^{os}. 1 a 12 indicadas no Quadro 3, de acordo com a formulação que se segue.

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes em peso</u>
Poli(cloreto de vinilo) (PVC em abreviatura; Geon 103EP)	100
Ftalato de idoctilo (DOP em abreviatura)	40
Estearato de zinco	0,2
Estearato de cálcio	0,1
Bisfenol A	0,1
Monodecilsfosfito de difenilo	0,1
Sal de zinco de glicina sintetizado em (1)	(cf. Quadro 3)
Glutamato de zinco sintetizado em (2)	(cf. Quadro 3)
Composto de zinco orgânico básico (designa do por zinco básico no Quadro 3)	(cf. Quadro 3)

Os ingredientes mencionados acima foram misturados num misturador rotativo de grande velocidade, e amassados por meio de um rolo aquecido a 170°C, durante 4 horas, para formar uma folha que tem uma espessura de 0,5 mm. A folha foi colocada numa estufa de Geer a 180°C, retirada depois de decorrido um período de tempo previamente determinado e observada quanto a alterações térmicas. Os resultados estão indicados no Quadro 3.

Quadro 3

Prep. Nº.	Quantidade adicionada (partes em peso)		Grau de descoloração depois de decorrido o tempo seguinte (minutos)							
	Sal de zinco de glicina (1)	Zinco básico	10	20	30	40	50	60	70	80
1	1,5 (1)	-	3	3	4	4	6	8	9	10
2	1,5 (1)	0,4 A	1	1	1	1	2	2	2	2
3	1,5 (1)	0,4 B	1	1	1	1	2	2	3	4
4	1,5 (1)	0,4 C	1	1	1	2	2	2	3	4
5	1,5 (1)	0,4 D	1	1	1	2	2	3	3	4
6	1,5 (1)	0,4 E	1	1	1	2	2	3	3	4
7	1,2 (1)	0,3 A	1	1	1	1	2	2	3	4
8	1,2 (1)	0,3 F	1	1	1	2	2	2	3	4
9	1,2 (1)	0,3 G	1	1	1	2	2	3	3	4
10	1,2 (1)	0,3 H	1	1	1	2	2	3	3	4
11	1,2 (2)	0,3 A	1	1	1	1	2	3	4	4
12	0,6 (1), 0,6 (2)	0,3 A	1	1	1	1	2	2	2	3

EXEMPLO 2

Realizaram-se preparações N^{os}. 13 a 19 indicadas no Quadro 4 de acordo com a formulação que se segue.

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes em peso</u>
PVC (Geon 103EP-8)	100
Estearato de zinco	0,5
Estearato de cálcio	0,2
Ácido desidroacético	0,05
BHT	0,1
Fosfito de fenilo de poli(dipropileno glicol)	0,3
Sal de zinco de glicina sintetizado em (1)	(cf. Quadro 4)
Glutamato de zinco sintetizado em (2)	(cf. Quadro 4)
Composto de zinco orgânico básico (designado por zinco básico no Quadro 4)	(cf. Quadro 4)

Os ingredientes mencionados acima foram misturados num misturador rotativo de grande velocidade, e amassados por meio de um rolo aquecido a 180°C, durante 4 minutos, para formar uma folha que tem uma espessura de 0,5 mm. A folha foi colocada numa estufa de Geer a 180°C, retirada depois de decorrido um período de tempo previamente determinado, e observada quanto a alterações térmicas. Os resultados estão indicados no Quadro 4.

Quadro 4

Prep. Nº.	Quantidade adicionada (partes em peso)		Grau de descoloração depois de decorrido o tempo seguinte (minutos)							
	Sal de zinco de glicina (1) Glutamato de zinco (2)	Zinco básico	10	20	30	40	50	60	70	80
13	1,5 (1)	-	3	3	4	4	5	5	6	7
14	1,5 (1)	0,4 A	1	1	1	2	2	3	3	4
15	1,5 (1)	0,4 B	1	1	1	2	3	3	3	4
16	1,5 (1)	0,4 C	1	1	1	2	3	3	4	5
17	1,5 (1)	0,4 D	1	1	2	2	3	3	4	5
18	0,8 (1), 0,7 (2)	0,4 A	1	1	1	2	2	3	3	4
19	1,5 (2)	0,4 E	1	1	1	2	2	3	4	5

Uma comparação da Preparação Nº. 1 com as Preparações Nºs. 2 a 6 no Quadro 3 mostra o efeito da adição do composto de zinco orgânico básico baseado em 1,5 partes em peso do sal de zinco de glicina. A composição dos compostos de zinco orgânicos básicos em pouco altera o efeito, e os compostos de zinco orgânico básico mostram claramente a função de facilitação da estabilização térmica. Uma comparação da Preparação Nº. 1 com as Preparações Nºs. 7 a 10 no Quadro 3 mostra que mesmo quando a quantidade do sal de zinco de aminoácido diminui, mas essa diminuição é compensada pela quantidade do composto de zinco orgânico básico, o sal de zinco de aminoácido apresenta um efeito estabilizador. Neste caso, o composto de zinco orgânico básico executa a função de substituição.

As Preparações Nºs. 11 e 12 no Quadro 3 mostram que mesmo quando o tipo do sal de zinco de aminoácido é diferente, se estabelece uma relação complementar entre o sal de zinco de aminoácido e o composto de zinco orgânico básico.

As preparações Nºs. 13 a 19 no Quadro 4 mostram muito

aproximadamente os mesmos resultados que estão no Quadro 3.

EXEMPLO 3

As preparações N^{os}. 20 a 29 apresentadas no Quadro 5 foram efectuadas de acordo com a formulação seguinte.

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes em peso</u>
PVC (Geon 103EP)	100
DOP	50
Estearato de zinco	0,5
Estearato de cálcio	0,3
BHT	0,1
Monodecilsfosfito de difenilo	0,1
Substâncias indicadas no Quadro 5	(cf. Quadro 5)

Os ingredientes mencionados acima foram completamente misturados e a mistura resultante foi amassada durante cerca de 4 minutos por um rolo com 152,4 mm x 152,4 mm (6 x 6 polegadas) aquecido a 170°C. A mistura amassada foi formada numa folha com uma espessura de 0,5 a 0,7 mm. Uma parte da folha foi aquecida a 185°C num aparelho de medição de envelhecimento de Geer. A referida parte de folha foi retirada de 10 em 10 minutos e observada quanto ao estado da sua descoloração. Os resultados estão indicados no Quadro 5.

Quadro 5

Prep. Nº.	Quantidade (par tes em peso) e tipo do sal de zinco de amino ácido	Quantidade (par tes em peso) e tipo do sal de zinco de ácido carboxílico bá sico)	Quantidade (partes em peso) de melamina	Grau de descoloração ao fim do tempo seguinte (minutos) deco rido							
				10	20	30	40	50	60	70	80
20	1,5 (1)	-	-	2	3	3	4	5	6	6	6
21	1,5 (1)	0,3 (A)	-	1	2	2	3	4	4	5	6
22	1,5 (1)	0,3 (A)	0,5	1	1	1	2	3	3	4	4
23	1,5 (1)	0,3 (A)	1,0	1	1	1	2	2	3	4	4
24	1,5 (1)	0,3 (C)	0,5	1	1	2	2	3	3	4	4
25	1,5 (2)	0,3 (A)	0,5	1	1	1	2	3	3	4	4
26	1,5 (1)	0,3 (I)	0,2	1	1	2	2	3	3	4	5
27	1,5 (1)	0,3 (B)	0,2	1	1	1	2	3	4	4	5
28	1,5 (1)	0,5 (I)	0,5	1	1	1	2	2	3	3	4
29	1,5 (1)	0,3 (J)	0,2	1	1	2	2	3	3	4	4

(1) e (2) na coluna do sal de zinco de aminoácido e (A), (B) e (C) na coluna do sal de zinco orgânico básico têm as mesmas significações descritas acima. O símbolo (I) diz respeito ao produto da reacção de 1,5 moles de óxido de zinco e 1 mole de anidrido maleico, e o símbolo (J) diz respeito ao produto da reacção de 1 mole de óxido de zinco e 1 mole de ácido málico. A medida do grau de descoloração é a mesma que no Quadro 2.

Uma comparação das preparações Nos. 1 e 2 com as preparações Nos. 3 a 10 no Quadro 5 mostra que a adição ulterior de melamina provoca um grau menor de descoloração e um melhor efeito de estabilização térmica, durante um grande período de tempo, do que no caso de adição do sal de zinco de aminoácido isolado ou de adição de sal de zinco de aminoácido e sal de zinco de ácido orgânico básico.

EXEMPLO 4

(1) Preparou-se sal de zinco de glicina pelo seguinte procedimento.

Num misturador universal portátil (fabricado por Shinagawa Seisakusho) introduziram-se glicina e óxido de zinco ou hidróxido de zinco em quantidades previamente determinadas indicadas no Quadro 6, e misturaram-se durante aproximadamente 5 minutos. Em seguida, mantendo em agitação, adicionou-se água em cada uma das quantidades indicadas no Quadro 6 para formar sal de zinco de glicina. Cerca de 30 minutos depois da adição de água, todo o sistema se tornou mais branco do que na fase inicial de mistura. Deteve-se, portanto, a agitação nesse momento. Secou-se o produto a 110°C, em seguida pulverizou-se finamente e misturou-se com uma resina que contém halogéneo.

No Quadro 6, os grupos A, B e C dizem respeito ao caso em que a proporção de água adicionada foi pequena, e os grupos A', B' e C' referem-se ao caso em que a proporção de água adicionada foi grande. As proporções das substâncias indicadas no Quadro 6 são moles por mole de glicina.

Quadro 6

Grupo	Nº.	Propriedades (moles)		
		Óxido de zinco	Hidróxido de zinco	Água
A	G1	0,5		0,15
	G2	0,5		0,5
	G3	0,5		1,0
	G4		0,5	1,0
A'	G5	0,5		5,0
	G6	0,5		10,0
	G7	0,5		20,0
B	G8	0,75		0,15
	G9	0,75		0,5
	G10	0,75		1,0
	G11		0,75	1,0
B'	G12	0,75		5,0
	G13	0,75		10,0
	G14	0,75		20,0
C	G15	1,0		0,15
	G16	1,0		0,5
	G17	1,0		1,0
	G18		1,0	0,5
C'	G19	1,0		5,0
	G20	1,0		10,0
	G21	1,0		20,0

(2) Composição de resina que contém halogéneo.

Efectuaram-se as preparações Nºs. 30 a 50 indicadas no Quadro 7 essencialmente de acordo com a formulação seguinte.

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes em peso</u>
PVC (Geon 103EP-8)	100
Acetato de zinco básico	0,3
BHT	0,1
Ácido desidroacético	0,05
Estearato de zinco	0,5
Estearato de cálcio	0,3
DHOP	0,1
Sal de zinco de glicina (cf. Quadro 7)	1,6

O acetato de zinco básico mencionado acima foi preparado da mesma maneira que na preparação do acetato de zinco básico utilizado no Exemplo 1.

Os ingredientes indicados acima foram misturados num misturador rotativo de grande velocidade a 80°C por subida de temperatura espontânea e amassados num rolo de 152,4 mm (6 polegadas) a 190°C, durante 4 minutos, e processados numa folha com uma espessura de cerca de 0,6 a 0,7 mm. A folha foi aquecida a 180°C num medidor de envelhecimento de Geer, e determinou-se o tempo decorrido até ficar enegrecida. Os resultados estão indicados no Quadro 7.

Quadro 7

Prep. Nº.	Sal de zinco de glicina	Tempo de enegrecimento (minutos)
30	G1	mais de 90
31	A G2	"
32	G3	"
33	G4	"
34	G5	mais de 70
35	A' G6	"
36	G7	"
37	G8	mais de 90
38	B G9	"
39	G10	"
40	G11	"
41	G12	mais de 70
42	B' G13	"
43	G14	"
44	G15	mais de 80
45	C G16	"
46	G17	"
47	G18	"
48	G19	mais de 60
49	C' G20	"
50	G21	"

A diferença no processo de preparação do sal de zinco de glicina vai tornar-se evidente com a comparação do grupo A com o grupo A', do grupo B com o grupo B' e do grupo C com o grupo C'. Pode ver-se especificamente que, independentemente de o sal de zinco de glicina ser neutro ou básico, a quantidade de água adicionada no momento da preparação é desejavelmente não

superior a 2 moles por mole de glicina.

EXEMPLO 5

Efectuaram-se as preparações N^{os}. 51 a 56 indicadas no Quadro 8 de acordo com a formulação seguinte.

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes em peso</u>
PVC (Geon 103EP)	100
DOP	40
Estearato de zinco	0,5
Estearato de cálcio	0,2
BHT	0,05
Ácido desidroacético	0,05
DHOP	0,1
Acetato de zinco básico	0,1
Sal de zinco de glicina	(cf. Quadro 8)

O acetato de zinco básico foi o mesmo utilizado no Exemplo 1.

Preparou-se sal de zinco de glicina pelo procedimento seguinte. Introduziram-se num misturador universal portátil glicina (300 g; 4 moles) e 162,8 g (2 moles) de óxido de zinco e misturaram-se durante cerca de 5 minutos. Seguidamente, adicionaram-se 612 g (34 moles) de água, e prosseguiu-se a mistura durante aproximadamente 1 hora. Em seguida, secou-se a mistura a 110°C para obter sal de zinco de glicina na forma de cristais. Os cristais foram pulverizados mecanicamente e observados sob um microscópio electrónico de exploração. Quando a maior partícula entre as partículas que apareceram no campo visual apresentou um diâmetro de partícula de 10 micra, determinou-se que os cristais tinham sido finamente pulverizados até um diâmetro de partículas médio não superior a 10 micra. A pulverização acima num diâmetro de partículas médio não superior a 10 micra foi efectuada com o emprego de um pulverizador de jacto, e repetiu-se a pulverização.

Quando se observaram sob o microscópio electrónico de exploração muitas partículas com o diâmetro de partículas máximo

de pelo menos 10 micra, determinou-se que o diâmetro de partícula médio do pó pulverizado era de pelo menos 10 micra. Prepararam-se partículas com um diâmetro de partícula médio de pelo menos 10 micra por meio da pulverização dos cristais secos de sal de zinco de glicina por meio de um pulverizador rotativo, detendo-se a operação de pulverização enquanto se mantiveram muitas partículas com um diâmetro de partícula de pelo menos 10 micra.

Os ingredientes da formulação acima foram misturados durante cerca de 1 minuto por meio de um misturador rotativo, e amassados por um rolo com 152,4 mm (6 polegadas) a 175°C, durante 4 minutos, e processados numa folha com uma espessura de 0,5 a 0,7 mm. A folha foi aquecida a 185°C num aparelho de medida de envelhecimento de Geer, e mediu-se o tempo decorrido até a folha se descolorir a um grau em que não é possível ser utilizada. Os resultados estão indicados no Quadro 8.

Quadro 8

Prep. No.	Diâmetro de partícula de sal de zinco de glicina (micra)	Proporção de sal de zinco de glicina adicionado (partes em peso)	Tempo de descoloração (minutos)
51	menos de 10	1,2	70
52	menos de 10	3,0	90
53	menos de 10	5,0	mais de 100
54	mais de 10	1,2	50
55	mais de 10	3,0	70
56	mais de 10	5,0	90

No Quadro 8, as preparações N^os. 51 a 53 dizem respeito ao caso em que o sal de zinco de glicina foi finamente pulverizado até uma dimensão menor que 10 micra, e as preparações N^os. 54 a 56, referem-se ao caso em que o sal de zinco de glicina foi pulverizado até uma dimensão de mais de 10 micra. Os tempos de descoloração são comparados na mesma proporção do sal de zinco de glicina (preparação N^o. 51 com a preparação N^o. 54, preparação N^o. 52 com a preparação N^o. 55, e preparação N^o. 53

67 790

K-1(Ferro)/MO

-25-

com a preparação Nº. 56). O tempo de descoloração aumentou quando as partículas com uma dimensão de menos de 10 micra foram adicionadas e a estabilidade térmica melhorou muito.

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de preparação de uma composição de resina que contém halogéneo, caracterizado por se misturar: (A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo; (B) 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de aminoácido escolhido entre sal de glicina zinco e glutamato de zinco, e (C) 0,01 a 5 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de ácido carboxílico escolhido entre sais de zinco básicos de ácidos carboxílicos orgânicos.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a resina que contém halogéneo (A) ser escolhida no grupo constituído por poli(cloreto de vinilo), polietileno clorado, copolímero cloreto de vinilo/acetato de vinilo e misturas de polímeros formadas entre poli(cloreto de vinilo) e resina ABS, resina MBS, resina EVA ou poliuretano.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o sal de glicina zinco (B) conter 0,8 a 4 equivalentes de zinco por equivalente do grupo carboxilo de glicina.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o glutamato de zinco (B) conter 0,5 a 4 equivalentes de zinco por equivalente do grupo carboxilo de ácido glutâmico.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o sal de zinco de ácido carboxílico (C) ser um sal de zinco de um ácido mono- ou poli-carboxílico saturado ou insaturado que não tem mais de 20 átomos de carbono.

6 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o sal de zinco de ácido carboxílico (C) conter 1,01 a 4 equivalentes de zinco por equivalente do grupo carboxilo do ácido carboxílico.

7 - Processo de preparação de uma composição de resina que contém halogéneo, caracterizado por se misturar: (A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo, (B) 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de aminoácido esco

-27-

lhido entre sal de glicina zinco e glutamato de zinco, (C) 0,01 a 5 partes em peso de pelo menos um sal de zinco de ácido carboxílico escolhido entre sais de zinco básicos de ácidos carboxílicos orgânicos, e (D) 0,01 a 5 partes em peso de melamina.

8 - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a melamina ser um pó com um diâmetro de partícula médio de não mais de 10 microns.

9 - Processo de preparação de uma composição de resina que contém halogéneo, caracterizado por se misturar: (A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo, e (B)' 0,1 a 10 partes em peso de sal de glicina zinco com um diâmetro de partícula que não excede 10 microns.

10 - Processo de preparação de uma composição de resina que contém halogéneo, caracterizado por se misturar: (A) 100 partes em peso de uma resina que contém halogéneo, e (B)" 0,1 a 10 partes em peso de sal de glicina zinco neutro ou básico obtido por meio da reacção de uma mistura de 1 mole de glicina, 0,5 a 3 moles de óxido de zinco ou hidróxido de zinco e não mais de 2 moles de água, com agitação.

Lisboa, -1.11.68

Por FERRO CORPORATION

ABV - O AGENTE OFICIAL -

António F. S. ...