



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

(21) **PI0902279-1 A2**



(22) Data de Depósito: 10/07/2009
(43) Data da Publicação: 13/04/2010
(RPI 2049)

(51) *Int.Cl.:*
E04D 1/20 (2010.01)
E04D 5/10 (2010.01)
C08J 3/02 (2010.01)
B29B 11/10 (2010.01)

(54) Título: **MEMBRANA PARA TELHADO**

(30) Prioridade Unionista: 17/06/2009 US 12/456487,
11/07/2008 US 61/134581, 30/12/2008 US 61/203913, 17/06/2009 US
12/456487, 17/06/2009 US 12/456487, 11/07/2008 US 61/134581

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

(72) Inventor(es): Carlos A. Cruz, Joseph M. Rokowski, Willie Lau

(57) Resumo: MEMBRANA PARA TELHADO. A presente invenção provê membranas para telhado termoplásticas compreendendo partículas de borracha reticulada e uma dispersão de (co) polímero aquosa). As membranas para telhado termoplásticas são formadas por combinação de partículas de borracha reticulada e uma dispersão de polímero em suspensão, ou dispersão de (co) polímero de látex aquoso coagulado, para formar uma mistura em dispersão aquosa, cuja mistura de dispersão aquosa é submetida a pulverização com cisalhamento em estado sólido para formar materiais que podem ser processados como termoplásticos em concentrações de borracha reticulada de 10 % em peso a tão elevado como 95 % em peso, com base nos sólidos totais do material. O método pode ainda compreender o amassamento do produto pulverizado, seguido por extrusão para formar membranas para telhado.



“MEMBRANA PARA TELHADO”

Esta invenção reivindica prioridade para pedido provisório US no. 61/203.913 depositado em 30 de dezembro de 2008.

5 A presente invenção refere-se a uma novo material de membrana para telhados feito pelo menos em parte de materiais de refugo reciclado. Mais preferivelmente, refere-se a membrana termoplástica para telhados a partir de borracha reticulada e uma dispersão aquosa de polímero. A borracha reticulada pode ser vulcanizado de borracha de refugo, como pneus de refugo.

10 Esta invenção foi feita sob um acordo de pesquisa conjunta entre a Rohm and Haas Company de Filadélfia, PA e o State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering na Sichuan University of Chengdu, República Popular da China.

15 Um objeto da presente invenção é desenvolver materiais de membrana para telhados a partir de materiais de refugo recicláveis. Os artigos de borracha, particularmente borracha reticulada ou vulcanizada, devem ser um material de partida particularmente atraente. O desejo de encontrar novos usos para pneus de veículo automotivo de refugo é particularmente agudo porque eles são tão numerosos, e seu descarte apresenta problemas. Eles não
20 são facilmente rompidos nos aterros, e o descarte de pneus por incineração é feita com preocupações com relação à contaminação atmosférica por emissões de particulados e compostos potencialmente prejudiciais. Os pneus de refugo encontraram uso limitado, por exemplo, como combustível em operações de fabricação de cimento; como cargas (quando finamente
25 triturados) em novos pneus, superfícies externas para prática de atletismo, e asfalto de estradas, como mulch.

A re-utilização de borracha de pneu como uma matéria prima apresenta dificuldades, particularmente quando o produto final desejado é termoplástico, porque GTR é uma composição de termo-fixação reticulada.

Por exemplo, os artigos extrudados feitos de borracha de pneu triturada pura são fracos e inflexíveis devido aos grãos do pneu triturado não podem ser fundir bem juntos com eles são uma composição termo-fixada. Quando pneu triturado é adicionado a composições termoplásticas como uma carga, se tem um limite superior de teor de pneu triturado antes das propriedades físicas serem afetadas, e este limite superior é de aproximadamente 5-10% de borracha de pneu triturada. O mesmo é verdadeiro quando borracha de pneu triturada é usada em novos pneus.

Uma melhora no processamento de borracha reticulada de refugo compreende pulverização com cisalhamento em estado sólido (S^3P). S^3P é um método de moagem onde a redução do tamanho de partículas é efetuado por rasgamento, cisalhamento, abrasão, ou atrito e é com frequência realizado sob condições ambientes (ver, por exemplo, caps. 2 e 3, Solid-State Shear Pulverization, K. Khait e S. Carr, Technomic Publishing Company, Inc. 2001). Além da redução de tamanho, S^3P foi demonstrado como induzindo a mistura ou compatibilização de misturas de múltiplos componentes assim como mecanoquímica como um resultado de radicais gerados a partir da ruptura de ligações carbono-carbono. Vários tipos de tecnologia de processamento de S^3P e equipamento foram desenvolvidos desde os anos 70, incluindo o pulverizador Berstorff, pulverização com extrusão, moagem de trituração rotativa, e moagem em bateia (Polymer Engineering and Science, Junho 1997, vol. 37, no. 6, 1091- 1101; Plastics Rubber and Composites Processing and Applications 1996, vol. 25, no. 3, 152- 158). Tanto o moinho de trituração rotativa como a moagem em bateia compreendem uma superfície fixa e uma superfície giratória com cada tendo desenhos diferentes das superfícies de contato. No entanto, a misturação íntima de diferentes materiais sólidos não é facilmente obtida usando estas técnicas de pulverização em estado sólido sem o uso de temperaturas elevadas para produzir materiais em fusão.

Nota-se um esforço substancial na reciclagem ou recuperação de pneus de refugo por misturação com um termoplástico sólido como polietileno, para converter o pneu de borracha em um material que pode ser processado. S³P foi aplicado a tais misturas. No entanto, esta abordagem
5 requer processamento em fusão de mistura termoplástico/ borracha em temperatura elevada junto com numerosos aditivos de processamento. Estas técnicas não são práticas, e não são usadas, em fabricação de membranas para telhados. Outros métodos conhecidos incluem a preparação de copolímero de poliolefina- enxerto- monômero polar por métodos mecanoquímicos, e
10 preparando o pó de borracha com uma atividade de superfície elevada a partir da borracha do pneu de refugo, que pode ser usada para formar compósitos de polímero / pó de borracha. Novamente, estas abordagens não encontram utilidade em membranas para telhados.

Além disso, foram realizadas tentativas para combinar resinas
15 de copolímero com GTR em uma mistura a frio. Por exemplo, as publicações de pedido de patente coreana 2001-0065946 e 2001-0099223, para Choe et al, descrevem um método de produção de uma folha de borracha resistente à água e estanque à água durável a partir de GTR e um copolímero alquila-epóxi-amino. Estes métodos, no entanto, deixam de atender à necessidade de
20 métodos para produzir materiais de membranas para telhados termoplásticas a partir de borracha termofixada reciclada e polímero termoplástico, onde os materiais compreendem > 10% de borracha reciclada e alcançam vantagem completa das propriedades dos polímeros constituintes.

Apesar dos pneus de borracha de refugo terem recebido muita
25 atenção, o problema da reciclagem de borracha permanece bem distante de alcançar os pneus de refugo. Permanece a necessidade de métodos para combinar polímeros termofixados, como borracha reticulada, com polímeros termoplásticos, como que os novos materiais compósitos possam ser efetivamente re-usados como composições termoplásticas, sem perda de

propriedades mecânicas dos polímeros constituintes.

Os inventores realizaram esforços para encontrar um solução ao problema de produção de membranas para telhados termoplásticas comercialmente utilizáveis a partir de borracha termofixada reciclada e um
5 polímero termoplástico que retém as propriedades mecânicas dos polímeros constituintes, mesmo quando a proporção de borracha termofixada é $> 10\%$ em peso do compósito.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção provê borracha termofixada feitas por um
10 processo compreendendo:

(a) coagular uma ou mais dispersão aquosa de polímero para produzir uma dispersão de polímero com um tamanho de partícula médio ponderal de cerca de 1 micron a cerca de 1.000 microns;

(b) combinar partículas de uma ou mais borracha reticulada
15 com a dispersão aquosa de polímero, antes ou após a coagulação da dispersão aquosa de polímero, para formar uma mistura em dispersão aquosa,

(c) submeter a mistura de dispersão aquosa a pulverização com cisalhamento em estado sólido, assim reduzindo o tamanho de partícula da borracha reticulada e produzindo uma mistura pulverizada; e

20 (d) reduzir o teor de umidade da mistura pulverizada;

(e) formar a membrana para telhado;

em que a coagulação de uma ou mais dispersão aquosa de polímero pode ser realizada ou antes da combinação com as partículas de borracha reticulada, ou na presença das partículas da borracha reticulada.

25 Em uma forma de realização da invenção, o processo para fabricar a membrana para telhado ainda compreende extrudar a mistura pulverizada para formar a membrana para telhado.

Em outra forma de realização, a borracha reticulada é obtida, pelo menos em parte, de pneus reciclados, com uma faixa de tamanho de

partículas de tamanho de partícula em peneira de 43 microns (325 mesh) ou mais, ou tamanho de partícula em peneira de 11.100 microns (2 mesh) ou menos ou tamanho de partícula em peneira de 203 microns (60 mesh) ou mais, ou tamanho de partícula em peneira de 3.350 microns (6 mesh) ou menos.

Em ainda outra forma de realização, a dispersão aquosa de polímero que é coagulada é obtida de uma dispersão de polímero em emulsão, preferivelmente um polímero em emulsão acrílico ou estireno- acrílico.

Em uma forma de realização diferente, a dispersão aquosa de polímero coagulada é obtida da corrente de refugo de uma instalação de fabricação de polímero em emulsão.

Em ainda outra forma de realização da invenção, a redução do teor de umidade da mistura pulverizada compreende isolar o teor em sólidos da mistura pulverizada.

Em uma outra forma de realização da invenção, a pulverização com cisalhamento em estado sólido compreende moagem em bateia ou moagem com disco.

Em ainda uma outra forma de realização da invenção, a dispersão aquosa de polímero coagulada compreende (co) polímeros, tendo unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais com funcionalidade selecionada dentre funcionalidade de ácido carbóxi, funcionalidade de ácido fosforoso, funcionalidade hidróxi, funcionalidade amina, funcionalidade acetoacetóxi, funcionalidade silila, funcionalidade epóxi, funcionalidade ciano, funcionalidade isocianato, e combinações das mesmas.

Em outra forma de realização diferente, a membrana para telhado é ainda reticulada durante o processamento, cujo processamento compreende um ou mais dentre amassamento, ou extrusão, ou moagem em dois rolos, ou moldagem com calor, ou moldagem por compressão.

Em ainda outra forma de realização diferente, as formas de processamento termoplástico forma uma folha ou filme e os métodos ainda compreendem laminar as folhas u filme com outras folhas, filme ou lâminas. Assim, a membrana para telhado conformável pode compreender artigos em

5 múltiplas camadas, materiais para telhados em múltiplas camadas, ou membranas para telhado em múltiplas camadas, tendo a membrana para telhado conformável como uma ou mais camadas. Assim, o processo provê artigos em múltiplas camadas, laminados, ou materiais para telhado, tendo a membrana para telhado como uma ou mais camadas.

10 Em ainda outra forma de realização diferente, o processo para fazer a membrana para telhado ainda compreende revestir a membrana com um revestimento branco ou sobre depositando ou laminando uma folha acrílica ou folha de PVC ou folha de chapa sobre a membrana para telhado.

Em outro aspecto da invenção, a membrana para telhado é

15 feita por um processo compreendendo:

(a) combinar partículas de uma ou mais borracha reticulada com uma dispersão aquosa de polímero para formar uma mistura de dispersão aquosa em dispersão aquosa;

(c) submeter a mistura de dispersão aquosa a pulverização com

20 cisalhamento em estado sólido;

(d) reduzir o teor de umidade da mistura pulverizada, e

(e) formar a membrana para telhado,

em que a dispersão aquosa de polímero é obtida por polimerização em suspensão.

25 As membranas para telhado termoplásticas da presente invenção são obtidas a partir de borracha reciclada termofixada e polímero termoplástico por um processo em que uma suspensão aquosa de um polímero em suspensão de látex coagulado compreendendo um polímero termoplástico é co-moída com uma borracha reticulada termofixada sob condições

ambientes, de modo que o produto pode ser facilmente isolado e processado em uma membrana para telhado.

As membranas para telhado particularmente apropriadas são obtidas quando polímeros acrílicos e pneus de borracha em migalhas são usados como os polímeros termoplásticos e termofixados, respectivamente. As membranas para telhado feitas assim podem compreender > 10% e até 95% de borracha termofixada. O método de moagem a úmido é de baixo custo, eficiente e opera com uma boa capacidade de dissipação de calor e baixa incrustação do equipamento. Porque as partículas de látex são bem menores do que o GTR de tipo grosseiro (aproximadamente três ordens de grandeza diferentes: 150 nm versus 150 microns), as suspensões preparadas por dispersão de GTR, com látices convencionais tendem a separar em fase, com as partículas respectivas não alteradas. Os polímeros de látex, como polímeros em emulsão, podem ser usados por coagulação do polímero de látex ou antes ou após misturação com as partículas de borracha termofixada. A coagulação das partículas de polímero de látex produzem partículas de polímero com tamanho de partícula médio na faixa de cerca de 1 micron a cerca de 1.000 microns, o que está na faixa de tamanho geral das partículas de borracha de partida, e permite a misturação íntima dos componentes para formar uma suspensão. Também de modo apropriado, polímeros feitos a partir de polimerização em suspensão podem ser usados, porque eles são prontamente sintetizados na faixa de tamanho de partícula apropriado acima mencionada.

A suspensão provê uma mistura uniforme de borracha de pneu em migalhas e o polímero acrílico que pode ser prontamente introduzido no moinho onde os componentes são co-móidos a úmido em um aparelho normalmente associado com moagem em estado sólido. Esta técnica submete os componentes da suspensão a misturação íntima sob cisalhamento elevado que acentua a interação química e/ou mecânica entre os mesmos. Além disso,

esta moagem a úmido facilita o isolamento da mistura de produto de polímero de látex com borracha reticulada ou GTR, mesmo por métodos convencionais como centrifugação e filtração que não trabalham geralmente com látices comerciais porque eles são geralmente estáveis de modo coloidal e em uma
5 faixa de tamanho de partícula que não pode ser isolada prontamente por centrifugação e filtração.

As membranas para telhado da presente invenção podem ser feitas no todo, ou em parte, a partir de produtos de refugo ou materiais reciclados. Por exemplo, a borracha termofixada pode ser triturada com
10 borracha de pneu GTR derivada de pneus de refugo de veículo automotivo e o polímero termoplástico pode ser derivado de (co) polímeros de látex obtidos de uma corrente de refugo, como de uma instalação de fabricação de polímero em emulsão.

Como usado aqui, o termo "borracha de pneu triturada" (GTR)
15 refere-se a um material de borracha termofixada em forma finamente triturada, como borracha em migalhas, para o fim de re-utilização. Este material é predominantemente composto de borracha reticulada de pneus de refugo, mas pode incluir outra borracha de refugo de outras fontes. GTR é comercialmente disponível em muitas faixas de tamanho de partícula com as
20 classes mais amplas de GTR sendo geralmente referidas como "borracha triturada" (borracha em migalhas de peneira de 1.520 microns de tamanho de partícula, isto é, malha 10, ou menor) e "borracha grosseira" (compreendendo partículas de um 0,63 cm e maiores, e com um tamanho máximo de malha 13.000 de tamanho de partícula (1,27 cm) na dimensão maior.

25 Como usado aqui, o termo "dispersão aquosa de polímero" significa uma dispersão de partículas poliméricas em água, cujas partículas excluem as partículas de borracha reticulada.

Como usado aqui, o termo "polímero de látex" refere-se a uma dispersão de micro-partículas poliméricas (tamanho de partícula < 1 micron)

em água.

Como usado aqui, o termo "polímero em emulsão" significa um polímero feito em água ou uma solução substancialmente aquosa por um processo de polimerização em emulsão.

5 Como usado aqui, o termo "polímero em suspensão" significa um polímero por um processo de polimerização em suspensão.

Como usado aqui, o termo "pulverização" refere-se a qualquer processo que resulta em uma redução no tamanho de partícula de material particulado sólido, efetuada por rasgamento, cisalhamento, abrasão ou atrito.

10 Como usado aqui, o termo "pulverização com cisalhamento em estado sólido" ou "S³P" refere-se a uma pulverização não em fusão de um material no estado sólido para conferir uma tensão de cisalhamento intensa às partículas sólidas, e que pode ser realizada com o material em temperatura ambiente ou com resfriamento.

15 Como usado aqui, o termo "formando" refere-se a uma operação que manipula um material termoplástico para dar um artigo conformado.

20 Salvo especificado em contrário, qualquer termo contendo parêntese refere-se, alternativamente, ao termo completo como se não estivessem presentes parênteses e o termo sem os mesmos (isto é excluindo o conteúdo dos parênteses) e a combinações de cada alternativa. Assim, o termo (co) polímero refere-se a um homopolímero ou copolímero. Além disso (met)acrílico refere-se a qualquer acrílico, metacrílico e misturas dos mesmos.

25 Como usado aqui, salvo especificado em contrário, a palavra "copolímero" inclui, independentemente, copolímeros, terpolímeros, copolímeros em bloco, copolímeros segmentados, copolímeros de enxerto, e qualquer mistura ou combinação dos mesmos.

Como usado aqui, a frase "alquila" significa qualquer grupo alquila alifático tendo um ou mais átomos de carbono, o grupo alquila

incluindo grupos n-alquila, s-alquila, i-alquila, t-alquila ou alifáticos cíclicos contendo uma ou mais de estruturas de anel de 5, 6 ou 7 membros.

Como usado aqui, as frases "(C₃-C₁₂)" ou "(C₃-C₆)" e outras referem-se a compostos contendo 3 a 12 átomos de carbono e 3 a 6 átomos de carbono, respectivamente.

O termo "monômeros de ácido carboxílico insaturados" ou "monômeros de ácido carbóxi" incluem por exemplo ácido (met)acrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido 2-metil- itacônico, ácido α,β - metileno glutárico, fumaratos de monoalquila, monômeros maleicos, anidridos dos mesmos e misturas. Os monômeros maleicos incluem, por exemplo, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, maleatos de monoalquila, e anidrido maleico, e versões substituídas dos mesmos.

O termo "monômeros de ácido sulfônico insaturado" inclui, por exemplo, ácido 2-(met) acrilamido-2-metil propanossulfônico e ácido para-estireno sulfônico.

Como usado aqui, a frase "aquosa" ou "solução aquosa" inclui água e misturas compostas substancialmente de água e solventes miscíveis em água.

Como usado aqui, "% em peso" ou "porcentagem em peso" significa porcentagem em peso. Como usado aqui, a frase "com base no peso total de sólidos compósitos de polímero" refere-se a quantidades em peso de qualquer dado ingrediente em comparação com a quantidade de peso total de todos os ingredientes não água no compósito de polímero (por exemplo copolímeros de látex e borracha de pneu triturada).

As formas singulares "um", "uma" e "o" incluem as referências no plural, salvo claramente especificado em contrário. Os pontos finais de todas as faixas dirigidas ao mesmo componente ou propriedade são inclusivas do ponto final e independentemente combináveis.

Como usado aqui, salvo especificado em contrário, o termo

"tamanho de partícula de peneira" refere-se ao tamanho de partícula de um material que resulta de uma passagem de amostra através de uma peneira do dado tamanho de partícula. Por exemplo, borracha de pneu triturada moída de modo a passar através de uma peneira de 203 microns (malha 60) é referida como tendo um tamanho de partícula de peneira de tamanho de 203 microns ou, simplesmente, um tamanho de partícula de peneira de 203 microns. Para um dado material, um tamanho de partícula de peneira de malha será maior do que o tamanho de partícula médio ponderal.

O tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula das dispersões aquosas de polímero coagulado aqui descritos foram medidos usando um analisador de tamanho de partícula Malvern Mastersizer 2000 TM (Malvern Instruments Ltd. Malvern Worcestershire, UK). Este instrumento usa uma técnica de dispersão de luz e o tamanho de partícula obtido é um tamanho de partícula médio ponderal.

A borracha reticulada pode ser qualquer borracha que foi reticulada e não é limitada a borracha obtida por trituração de pneus de refugo. Por exemplo, a borracha reticulada pode ter sido derivada de um ou mais tipos de borracha selecionados dentre borracha natural, borracha sintética e derivados das mesmas. Os exemplos de borracha sintética incluem polímeros à base de dieno, como borracha de monômero isopreno, cis-1,4-poliisopreno, estireno-butadieno, estireno-acrilonitrila-butadieno, acrilonitrila-butadieno, cis-1,4-poli butadieno, etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha cloropreno, borracha de butila halogenada, borracha de silicone e outros.

Preferivelmente, a borracha reticulada do material compósito é uma borracha reciclada, e mais preferivelmente é obtida, pelo menos em parte, de borracha reciclada de polímero de pneu triturado de veículo automotivo. Assim, a borracha pode ser vulcanizada (reticulada) ou borracha hiperoxidada e pode conter uma ou mais espécies como agente de reticulação,

enxofre, acelerador de vulcanização, antioxidante, inibidor da degradação por ozônio, conservante, óleo de processo, óxido de zinco (ZnO), negro de fumo, cera, ácido esteárico, e outros, como estão com frequência presentes em produtos de borracha de refugo. Preferivelmente, a borracha de entrada foi
5 pré-extraída do teor não borracha, como por exemplo, pano ou cinta de aço, como estão com frequência presentes nos pneus de refugo de veículos. As fontes comerciais de GTR são geralmente providas deste modo.

A presente invenção não é limitada à forma das partículas de borracha reticulada de partida. A borracha para uso no processo S³P pode ser,
10 por exemplo, na forma fragmentadas, grânulos de borracha, filamentos de borracha, ou partículas como borracha em migalhas, ou um pó de borracha, cujas formas particuladas são comercialmente disponíveis e produzidas por métodos bem conhecidos do versado na técnica. Os tamanhos de partículas de borracha como introduzidas no processo S³P, apesar de utilizáveis, são menos
15 práticos acima de tamanho de partícula de peneira de 11.100 microns (2 mesh). Geralmente, o tamanho de partícula de borracha está na faixa de tamanho de partícula de peneira de 7.000 microns (3 mesh) ou menor. Os maiores tamanhos de partículas podem requerer outras iterações de moagem a úmido. Adicionalmente, a velocidade de rotação e o desenho das superfícies
20 de contato também podem impactar a eficácia da moagem a úmido. Preferivelmente, a borracha reticulada tem um tamanho de partícula de peneira de 3.350 microns (6 mesh) ou menor, ou tamanho de partícula de peneira de 150 microns (8 mesh), ou mais, ou mais preferivelmente tamanho de partícula de peneira de 203 microns (60 mesh) ou maior. O tamanho de
25 partícula resultante da borracha moída S³P é geralmente o mesmo tamanho que o do látex coagulado e, para tamanhos de partículas de borracha de partida maiores, pode estar na faixa de tamanho de partícula de peneira de 2000 microns ou menor. Preferivelmente, o tamanho de partícula resultante da borracha moída S³P é de tamanho de partícula de peneira de 100 microns ou

menor, ou tamanho de partícula de peneira de 46 microns (300 mesh) ou menor, ou tamanho de partícula de peneira de 35 microns (400 mesh) ou mais.

O (co)polímero de látex ou (co) polímero em suspensão usado

5 no material compósito pode compreender, como unidades copolimerizadas, monômeros etilenicamente insaturados incluindo, por exemplo, monômeros α,β etilenicamente insaturados (por exemplo alquenos primários); compostos vinilaromáticos, como estireno ou estirenos substituídos (por exemplo α -metil- estireno); etilvinil benzeno, vinilnaftaleno; vinilxilenos, viniltoluenos, e

10 outros; butadieno; acetato de vinila, butirato de vinila, e outros ésteres de vinila; monômeros de vinila com álcool vinílico, éteres vinílicos, cloreto de vinila, benzofenona de vinila, cloreto de vinilideno, e outros; éteres de alila, cloreto de vinila, benzofenona de vinila, cloreto de vinilideno, e outros; éteres de alila; N-vinil-pirrolidinona, vinilimidazol; olefinas; éteres de vinil alquila

15 com grupos alquila C_3 - C_{30} (por exemplo éter de estearil vinila); éteres de arila com grupos alquila C_3 - C_{30} ; ésteres de alquila C_1 - C_{30} ; ésteres de alquila C_1 - C_{30} de ácido (met) acrílico (por exemplo monômeros de acrilato de metila, metacrilato de metila, (met) acrilato de metila, (met) acrilato de etila, (met) acrilato de butila, (met) acrilato de 2-etil-hexila, (met) acrilato de benzila,

20 (met) acrilato de laurila, (met) acrilato de oleíla, (met) acrilato de palmitila, (met) acrilato de estearila, (met) acrilato de hidroxialquila, como acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, (met) acrilato de 2-hidroxipropila, (met) acrilato de 2-hidroxibutila, e (met) acrilato de 1-metil-2-hidróxi- etila, assim como as amidas e nitrilas relacionadas, como (met)

25 acrilamida, (met) acrilamidas substituídas (por exemplo diacetona acrilamida), ou (met) acrilamidas substituídas por N-alquila (por exemplo octil acrilamida e amida de ácido maleico) e acrilonitrila ou metacrilonitrila, ésteres de vinila insaturada de ácido (met) acrílico); monômeros multifuncionais (por exemplo triacrilato de pentaeritritol), monômeros

derivados de colesterol, etileno, monômeros de tensoativo (por exemplo metacrilato de $C_{18}H_{27}$ - (óxido de etileno)₂₀ e metacrilato de $C_{12}H_{25}$ - (óxido de etileno)₂₃); monômeros α , β mono-etilenicamente insaturados contendo funcionalidade de ácido (por exemplo ácido acrílico e ácido metacrílico, ácido acriloxipropiônico, ácido (met) acriloxipropiônico, ácido itacônico, ácido maleico, ou anidrido, ácido fumárico, ácido crotônico, maleatos de monoalquila, fumaratos de monoalquila, itaconatos de monoalquila); (met) acrilatos substituídos por ácido; metacrilato de sulfoetila e monômeros de ácido sulfônico insaturado; (met) acrilamidas substituídas com ácido (por exemplo ácido 2-acrilamido -2- metilpropil sulfônico, (met) acrilatos substituídos básicos (por exemplo metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de terc- butil aminoetila) e (met) acroleína.

O (co) polímero de látex ou (co) polímero em suspensão do material compósito pode ainda compreender monômeros funcionais copolimerizados, ou monômeros subsequentemente funcionalizados, a fim de conferir as propriedades preferidas de acordo com o uso final desejado do material compósito. Estes monômeros podem incluir monômeros com funcionalidade de ácido carbóxi (por exemplo, monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturado) ou funcionalidade de ácido fosforoso (monômeros de ácido fosforoso), ou monômeros com funcionalidade hidróxi, ou funcionalidade amina, ou funcionalidade acetoacetóxi, ou funcionalidade silila, ou funcionalidade epóxi, ou funcionalidade ciano, ou funcionalidade isocianato. Os exemplos de monômeros funcionais incluem ácido (met) acrílico, (met) acrilato de glicidila, (met) acrilato de fosfoetila, (met) acrilato de hiroxietila, (met) acrilato de acetoacetoxietil, e outros. Os polímeros de látex acrílico são especialmente bem apropriados para a invenção devido à variedade de grupos funcionais que podem ser prontamente incorporados na estrutura dorsal do polímero.

Em uma forma de realização, o (co) polímero de látex ou (co)

polímero em suspensão desta invenção compreende um ou mais monômeros multi- etilenicamente insaturados copolimerizados como, por exemplo metacrilato de alila (ALMA), acrilato de alila, ftalato de dialila, dimetacrilato de 1,4-butileno glicol, dimetacrilato de 1,2-etileno glicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, butadieno, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), e divinil benzeno. O monômero multi-etilenicamente insaturado pode ser efetivamente empregado em níveis tão baixos como 0,1% em peso com base no peso do copolímero, preferivelmente de 0,1 a 10 ou 0,1 a 5 % em peso com base no peso do copolímero.

10 (Co) polímeros que são apropriados para uso na presente invenção incluem, mas não limitados a polímeros todo acrílico, polímeros estireno- acrílico, polímeros vinil- acrílico, polímeros acetato de vinila - etileno, látex de borracha natural e látex de borracha natural derivatizado, como látex de borracha natural epoxidado, polímeros de borracha sintética, 15 como isoprenos, butadienos, como estireno- butadieno - ou estireno - acrilonitrila - butadieno, borracha de silicone, e combinações. O (co) polímero pode ser feito por qualquer método de polimerização, incluindo por exemplo, polimerização em solução, polimerização em bruto, polimerização em fase heterogênea, (incluindo por exemplo, polimerização em emulsão, 20 polimerização em mini-emulsão, polimerização em micro-emulsão, polimerização em suspensão, polimerização em dispersão, e polimerização em emulsão reversa), e combinações das mesmas, como bem conhecido na arte. O peso molecular das espécies de polímero pode ser controlado pelo uso de um regulador de cadeia, por exemplo compostos de enxofre, como 25 mercaptoetanol ou dodecil mercaptano. A quantidade de regulador de cadeia, com base no peso total de todos os monômeros usados para fazer o (co) polímero, pode estar na faixa de 20% ou menos, mais comumente 7% ou menos. O peso molecular do (co) polímero é preferivelmente de cerca de 5.000 a 2.000.000, ou mais preferivelmente de 20.000 e 1.000.000.

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros é medida por calorimetria de varredura diferencial (DSC). " T_g " é a temperatura em ou acima da qual um polímero vítreo irá sofrer movimento segmental da cadeia de polímero. Para medir a temperatura de transição vítrea de um polímero por DSC, a amostra de polímero é secada, pré-aquecida a 120°C, rapidamente resfriada a -100°C, e então aquecida a 150°C, a uma taxa de 20°C/minuto enquanto os dados de DSC são coletados. A temperatura de transição vítrea para a amostra é medida no ponto do meio da inflexão usando o método de meia-altura; calibração da célula usando uma referência de índio para temperatura e entalpia, como bem conhecido na arte. Preferivelmente, o copolímero usado na invenção tem um T_g de -40°C a + 80°C, mais preferivelmente - 10°C a + 35°C, apesar do T_g do copolímero usado nesta invenção não ser particularmente limitado.

Em uma forma de realização, o (co) polímero de látex ou polímero em suspensão é obtido a partir da corrente de refugo de uma instalação de fabricação de polímero em emulsão ou polímero em suspensão. Com vantagem, isto permite a produção de materiais compósitos feitos totalmente, ou parcialmente, de produtos de refugo ou materiais reciclados.

O (co) polímero usado no material compósito preferivelmente compreende 5 % em peso ou mais, ou 95 % em peso ou menos, ou 10 % em peso ou mais, ou 90 % em peso ou menos dos sólidos totais do compósito, preferivelmente 25 % em peso ou mais, ou 75 % em peso ou menos, ou 25-65%, mais preferivelmente 35 - 65% ou até 50 % em peso.

Os (co) polímeros estáveis coloidalmente usados no material compósito são coagulados, ou floculados, para produzir uma dispersão aquosa de polímero coagulada em que as partículas estão na faixa de tamanho geral das partículas de borracha de partida, preferivelmente da ordem de grandeza de tamanho de partícula das partículas de borracha. Além de prover melhor misturação do polímero de látex nas partículas de borracha, a coagulação do

polímero de látex também ajuda a evitar a incrustação das placas durante a pulverização com cisalhamento em estado sólido. O (co) polímero de látex pode ser coagulado antes ou após misturação com as partículas de borracha. Os métodos de coagulação de uma dispersão aquosa de polímero são bem conhecidos na arte, e não são limitados aqui. Os métodos apropriados de coagulação podem incluir a adição de um ácido, como ácido fórmico ou ácido sulfúrico, ou um sal, como cloreto de sódio ou cloreto de ferro (férico). Outros coagulantes químicos podem incluir alúmen, alumina, alumínio, cloridrato, sulfato de alumínio, óxido de cálcio, sulfato de ferro (ferroso), sulfato de magnésio, poliacrilamida, aluminato de sódio, e silicato de sódio, e outros; e coagulantes de produto natural podem incluir quitosana, sementes oleíferas de moringa, papaína, sementes estriquininas, e isinglass, dentre outros. Preferivelmente, a dispersão aquosa de polímero coagulada tem um tamanho de partícula médio na faixa de 1 micron a 5.000 microns, e mais preferivelmente de 5 microns a 250 microns, e ainda mais preferivelmente de 10 microns a 100 microns. Preferivelmente, a dispersão aquosa de (co) polímero coagulada é bombeável.

A conta da dispersão aquosa de polímero ou de polímero em suspensão são combinadas com partículas da borracha reticulada para formar uma mistura em dispersão aquosa, e a mistura é submetida a S³P. As técnicas apropriadas incluem as que podem ser usadas para pulverizar a mistura como uma suspensão contendo material particulado sólido e, assim, reduzindo o tamanho de partícula das partículas de borracha enquanto elas estão em contato íntimo com o polímero coagulado ou polímero em suspensão. Por exemplo, as técnicas como extrusão com cisalhamento em estado sólido, SSSE, que foram projetadas com unidades de aquecimento e, em uso normal, usadas para processar os materiais de entrada no estado em fusão, podem ser usadas com misturas aquosas em suspensão sob condições ambientes. Assim, várias técnicas podem ser usadas, ou adaptadas para serem usadas, para

praticar o método da invenção, incluindo, mas não limitadas a várias técnicas de moagem, como moinho de trituração giratório, moinho em estado sólido com alto cisalhamento, moagem a disco, moagem em bateia, moagem com pedra, moagem *plast*, assim com outras técnicas de pulverização, como o
5 pulverizador Berstorff, pulverização com extrusão, extrusão com cisalhamento em estado sólido, e extrusora Brabender, e técnicas similares.

O método da presente invenção ainda inclui reduzir o teor de umidade de suspensão pulverizada. Isto pode compreender tanto a retirada de água da suspensão e secagem do material compósito sólido restante. A
10 remoção de água da suspensão, por sua vez, pode incluir tais processos como, por exemplo, filtração dos sólidos para remover água em excesso, ou centrifugação, assim como outra redução do teor de umidade da amostra por torcedura ou prensagem, ou secagem por congelamento. Os métodos convencionais de secagem também podem ser empregados incluindo, por
15 exemplo, o uso de fornos ou secadores como secadores a vácuo, secadoras a ar, secadores de tambor, secadores manuais, ou secadores em leito fluido. Preferivelmente, o método ainda compreende processamento de termoplásticos da dispersão aquosa pulverizada, e ainda redução do teor de água pode ocorrer durante tal processamento, por exemplo, por compressão
20 da amostra em temperaturas acima da temperatura ambiente. O processamento do material termoplástico, que pode ser realizado em temperatura elevada, pode incluir as etapas de amassar e/ou formar o material compósito conformável. O amassamento pode ser obtido usando um moinho de dois rolos, ou por extrusão do material, ou em alguns casos, na distribuição para um moldador por injeção. O processo de formação pode incluir tais
25 técnicas como calandragem, moldagem por compressão, moldagem por injeção, ou extrusão. A moagem com dois rolos é uma operação de processamento de polímero padrão com frequência usada em conjunto com moldagem por compressão para transformar o material em um artigo

moldado. A produção de membranas para telhado é obtida de modo conveniente por extrusão do material em folhas de espessura apropriada.

A mistura em suspensão pode adicionalmente compreender vários aditivos como desejado ou requerido para o material compósito de membrana para telhado, como por exemplo, um ou mais de agente de vulcanização, antioxidante, estabilizador a UV, agente espumante, agente de sopro, retardante de fogo, colorante, carga, pigmento, e auxiliar de processamento. Em uma forma de realização, o material compósito pode além disso compreender cargas na forma de, por exemplo, pós, como negro de fumo, ou fibras, lascas ou aparas; ou materiais de reforço, como não tecidos, ou lonas; e outros, como bem conhecido na arte. Os modificadores ou aditivos de retardantes de fogo podem ser usados em ou sobre a membrana para telhado de polímero - borracha, como por exemplo, compostos de antimônio, compostos fosforosos, grafite dilatável, vermiculite, fibras de vidro, fibras cerâmicas, compostos clorados, alumínio triidratado, óxido de magnésio, compostos cementícios, e filmes de material não combustível como folhas de metal.

O material compósito pode ser ainda reticulado durante o estágio de processamento aquecido para melhorar as propriedades mecânicas e resistência à água da membrana para telhado. A reticulação pode ser feita por grupos funcionais como acima descrito (hidróxi, glicidila, ácido, amina, etc.) ou por incorporação de um gerador de radical (peróxidos, perésteres, compostos azo, etc) que irão criar sítios reativos durante as condições aquecidas.

Em uma forma de realização particularmente preferida, a borracha de pneu triturada de tamanho de partícula de peneira de 203 microns (60 mesh) é adicionada, em uma base em sólidos igual, a uma dispersão aquosa de polímero a 10% de um copolímero de látex acrílico, como RhoplexTM (disponível da Rohm and Haas Company, Filadélfia, PA) e o látex é

coagulado in situ pela adição de uma solução a 40% de cloreto férrico como descrito abaixo no exemplo 1(a). A suspensão é submetida a pulverização com cisalhamento em estado sólido como no exemplo 2, então filtrada e secada antes de ser processada por extrusão ou alternativamente por moagem de dois rolos e moldagem por compressão, como descrito no exemplo 3 (a) e 3(b) abaixo, para produzir a folha de compósito de borracha acrílica.

Os materiais compósitos conformáveis da presente invenção podem ser feitos em artigos de qualquer forma, como folhas e filmes, ou usado como um material de moldagem ou conformação. Sendo um termoplástico, o material compósito conformável pode ser formado em uma membrana selável por calor ou artigos, como produtos híbridos que compreendem camadas múltiplas ou segmentos com diferentes propriedades, como rigidez, tendo uma ou mais camada ou segmento formado a partir de materiais compósitos conformáveis da presente invenção.

Os filmes produzidos de acordo com a presente invenção podem ser usados na formação de artigos de camadas múltiplas e laminados para muitas aplicações. Os polímeros acrílico e de vinila podem ser selecionados de acordo com sua temperatura de transição vítrea (T_g) para aplicações específicas. Em uma forma de realização da invenção, o processamento termoplástico forma uma folha ou filme e os métodos ainda compreendem laminação das folhas ou filme com outras folhas, filmes ou lâminas. Assim, os compósitos conformáveis podem compreender artigos em múltiplas camadas, laminados, materiais para telhados, ou membranas para telhado, tendo o compósito conformável como uma ou mais camadas.

Como um material de cobertura para telhados, além de uma membrana para telhado esta invenção pode adicionalmente encontrar uso como um modificador para membrana para telhado EPDM, ou um modificador para revestimentos de neoprene, ou em telhas para telhados ou feltro para telhados.

EXEMPLOS

Exemplo 1 - Preparação de uma mistura polímero / borracha/ suspensão: 1(a) /coagulação in situ

Um polímero de látex acrílico comercial, látex Rhoplex TM AC261 (copolímero em emulsão 50% em sólidos de acrilato de butila e metacrilato de metila; Rohm and Haas Company de Filadélfia, PA), e borracha de pneu triturado (tamanho de partícula de peneira de 203 microns, isto é, malha 60; de Lv Huan Rubber Powder, Limited Company, Zheijang China) foram usados na mistura em suspensão como a seguir: 1000 g de látex Rhoplex TM AC261 foram diluídos com 3500 g de água em um recipiente de 7,57 litros. 500 g de borracha de pneu triturado foram adicionados gradualmente ao látex diluído, enquanto agitando, em um período de 10 min. Após a borracha de pneu em migalhas ser dispersa na dispersão de látex, 37,6 g de uma solução a 40 % de cloreto de ferro (III), FeCl₃, foram adicionados à dispersão para iniciar a coagulação do látex. A agitação continuou por 15 min e a mistura de suspensão foi deixada equilibrar durante a noite. A mistura coagulada assentou em uma torta sólida mas pode ser prontamente redispersada em uma suspensão escoável com agitação. O tamanho de partícula dos sólidos de polímero coagulados foi estimado por microscopia óptica como em torno de 10-200 microns. Adicionalmente, o tamanho de partícula e a distribuição de tamanho de partícula da mistura coagulada foram medidos usando um analisador de tamanho de partícula Malvern Mastersizer 2000 TM (Malvern Instruments Ltd. Malvern Worcestershire, UK). O resultado mostrou distribuição bimodal em sobreposição com a distribuição de tamanho de partícula menor mostrando uma distribuição ampla de partículas de 1 micron a 1.000 microns com > 80% entre 2-200 microns e com um pico em ~25 microns. A distribuição posterior foi determinada como sendo a do polímero de látex coagulado (ver abaixo 1(b)).

Preparação de mistura polímero/ borracha / suspensão: 1(b) pré-coagulação

do látex

Em um procedimento alternativo, a suspensão como descrita no exemplo 1 a) foi também produzida por coagulação do látex seguido por adição de borracha de pneu triturada como a seguir: 1000 g de látex Rhoplex
 5 TM AC261 foram diluídos com 3500 g de água em um recipiente de 7,57 litros. 37,6 g de uma solução a 40 % de FeCl₃, foram adicionados à dispersão para iniciar a coagulação do látex. A agitação continuou por 15 min e a dispersão de polímero coagulado foi deixada equilibrar durante a noite. 500 g de borracha de pneu triturada (tamanho de partícula de peneira de 203
 10 microns, isto é, malha 60) foram adicionados gradualmente à dispersão de polímero coagulado com agitação durante um período de 10 min.. O tamanho de partícula dos sólidos de polímero coagulados foi estimado por microscopia óptica como em torno de 10-200 microns. Adicionalmente, o tamanho de partícula e a distribuição de tamanho de partícula da dispersão coagulada
 15 foram medidos usando um analisador de tamanho de partícula Malvern Mastersizer 2000 TM. O resultado mostrou distribuição ampla de partículas de 1 micron a 1.000 microns com > 80% entre 2-200 microns e com um pico em ~25 microns.

20 Exemplo 2 - Pulverização com cisalhamento em estado sólido (S³P) de mistura polímero/ borracha /suspensão

A suspensão do exemplo 1(a) para a qual a coagulação do látex foi realizada in situ com a borracha de pneu triturada, foi processada ainda como abaixo, e resumida na tabela 1.

25 Amostra 2 foi submetida a polimerização com cisalhamento em estado sólido sob condições a úmido usando um método de moinho de bateia como descrito em *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications* 1996, vol. 25, no. 3, 152- 158; *Polymer Engineering and Science*, Junho 1997, vol. 37, no. 6, 1091- 1101. Neste caso, a suspensão polímero / borracha foi diluída a 10% de sólidos totais e alimentada na

entrada de um moinho de bateia. A moagem foi realizada sob condições ambientes com a bateia em movimento girando a 60 rpm. O espaço entre as bateias foi controlado por um dispositivo de acionamento de fluido para obter uma pulverização eficiente da mistura polímero / borracha. A suspensão foi moída 5 vezes por re-introdução da descarga da suspensão moída de volta ao moinho.

A amostra 3 foi similarmente submetida a pulverização com cisalhamento em estado sólido sob condições úmida, exceto usando um método de moinho de disco. O moinho de disco é descrito na patente US 4 614 310 e a suspensão passa através do moinho apenas uma vez. A moagem foi realizada sob condições ambientes.

Para fins comparativos, tabela 1 inclui amostras que não usam a pulverização com cisalhamento em estado sólido. Na amostra 1, a suspensão é misturada a frio (temperatura ambiente). Amostra 4 é uma membrana para telhado de borracha EPDM comercial (monômero etileno- propileno - dieno) de espessura no estado seco de 1016 microns. As amostras 1-3 foram ainda processadas (abaixo) para dar membranas de 1016 microns de espessura no estado seco.

Exemplo 3 - Preparação de membranas para telhado de compósito polímero / borracha

3(a) - Moagem com 2 rolos e moldagem por compressão

As mistura em suspensão de polímero / borracha moídas ou misturadas de amostras 1-3 foram filtradas usando um saco de filtro de 10 microns e a mistura sólida foi ainda torcida para reduzir a água livre. O sólido úmido resultante (~50-60% de teor de umidade) foi secado em um forno a vácuo a 70°C durante 2 dias. O sólido de mistura seca (< 5% teor de umidade) pode opcionalmente ser processado em um moinho de dois rolos a 190°C durante 5 min e moldado por compressão, por exemplo entre placas de aço fixadas com uma espessura de 0,102, 0,127 ou 0,203, 25,4 cm x 25,4 cm de

armação a 190°C durante um total de 5 min; 3 min em pressão baixa 10-15 ton) e 2 min em pressão elevada (75 ton). O resfriamento adicional pode ser realizada sob pressão (75 ton) a temperatura ambiente durante 5 min em uma prensa fria equipada com água circulante.

5 Exemplo 3: Preparação de membranas para telhado de compósito polímero / borraça: 3(b) Extrusão

10 O compósito foi extrudado diretamente no moinho de dois rolos usando um parafuso gêmeo cônico em contra-rotação Haake, com dois parafusos de diâmetro de 1,9 cm afilados girando a 40 rpm. A unidade principal continha três zonas de aquecimento (185- 190- 195°C) e vários termopares e mangueiras de resfriamento para controle de temperatura. O material foi extrudado através de uma matriz de ressalto de 5 cm de largura com um tamanho de espaço de 0,102 cm. Outras extrusoras podem ser usadas, por exemplo, de modo que o material possa ser extrudado através de uma
15 matriz de 15,24 centímetros ou outro tamanho de matriz de escolha.

Exemplo 4 - Propriedades de artigo compósito polímero / borraça: 4(a) propriedades mecânicas

20 As amostras de membrana para telhado compósitas preparadas pelo processo dos exemplos 1-3 foram cortadas como um osso de cachorro, de modo que uma largura de 0,35 cm foi obtida, e uma essencialmente de 0,102 cm. O teste mecânico foi realizado seguindo o protocolo ASTM D-628 em um aparelho de teste de tração Tinius Olsen H50KS (Tinius Olsen Inc. Horsham, PA), usando o ajuste tipo 5 para borrachas. A taxa do cabeçote foi 0,76 cm/* min e um comprimento de calibre de 0,76 cm foi usado. O teste foi
25 feito sob temperatura controlada de 23°C e umidade relativa controlada de 50%. Deste teste, resistência à tração máxima (tensão), resistência à tração em ruptura, resistência ao rasgamento, e alongamento máximo para as amostras foram determinados (tabela 1).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de membranas para telhado compósitas¹
de AC-261 e GTR

Amostra	Composição / preparação	Resist. à tração max. (em 0,0703 kg/cm ²)	Resist. à tração em ruptura (em 0,0703 kg/cm ²)	Resistência ao rasgamento	Alongamento max (%)
1	GTR/AC-261 Misturado a frio	613	539	177	288
2	GTR/AC-261 Moído em bateia ²	1182	1177	194	424
3	GTR/AC-261 Moído a disco ³	922	893	221	403
4	Borracha EPDM ⁴	1158	1151	240	838

1. Amostras 1-3 usam uma relação 50/50 de polímero AC-261 para GTR, por % em peso de sólidos, na membrana para telhado compósita

5 2. A amostra foi passada através do moinho de bateia 5 vezes antes de isolar os sólidos e reduzir o teor de água

3. A amostra foi passada através do moinho de disco 1 vez antes de isolar os sólidos e reduzir o teor de água

4. membrana para telhado de EPDM 1016 microns Firestone.

10 Os dados mostram que quando a borracha reticulada e látex coagulado são misturados a frio (temperatura ambiente) sem técnica de pulverização com cisalhamento em estado sólido empregada, (amostra 1), a membrana para telhado compósita é bem mais fraca na resistência à tração e resistência ao rasgamento do que as membranas para telhado da invenção
 15 (amostra 2 e 3), preparadas usando uma técnica de moagem com bateia e moagem a disco, respectivamente, que usa ambas, com vantagem, uma técnica de pulverização com cisalhamento em estado sólido. Tendências similares foram vistas para uma faixa de relações de polímero/ borracha incluindo 10/90, 25/75, 75/25, e 90/10.

20 Exemplo 5 - Membranas para telhado compósitas preparadas a partir de látices de variada composição de polímero

As membranas para telhado compósitas podem ser preparadas com uma faixa de outros polímeros de látex incluindo Rovace™ 661 (acetato de vinila/ acrilato de butila, 55% sólidos, Rohm and Haas Company de

Filadélfia, PA), Airflex™ 500 (etileno / acetato de vinila, 55%, sólidos, Air Products and Chemicals Inc. Allentown, PA); UCAR™ DM171 (estireno/ borracha butadieno, 50% sólidos, Dow Chemical Company, Midland, MI), e Rhoplex™ 2200 (estireno, acrílico, 50% sólidos, Rohm and Haas Company).

- 5 As misturas em suspensão de polímero / borracha foram preparadas para cada polímero de látex de acordo com as quantidades indicadas na tabela 2 e pelo método como descrito no exemplo 1(a)

Tabela 2 - Composições em suspensão para vários látices de polímero (quantidades em gramas)

	Água	Látex	GTR	Solução de FeCl ₃
Rovace™ 661	3591	909	500	37,5
Airflex™ 500	3591	909	500	37,5
UCAR™DM171	3500	1000	500	37,5
Rhoplex™ 2200	3500	1000	500	37,5

- 10 As suspensões de polímero / borracha mostradas na tabela 5 são ainda processadas por métodos descritos nos exemplos 2 e 3 para produzir membranas para telhado compósitas.

Exemplo 6 - Refletividade solar de membranas para telhado compósitas polímero - borracha

- 15 As membranas para telhado de polímero - borracha são pretas como inicialmente processadas. Em alguns climas de maior temperatura, é desejável que o revestimento para telhado seja capaz de refletir a luz solar, de modo que a construção não absorva tanto calor. As amostras 1-3 da tabela 1 foram submetidas a vários tratamentos para ver se a refletividade solar é
- 20 possível com estas membranas para telhado pretas. A tabela 3 abaixo apresenta a formulação para ARM 91-1, usada como um revestimento para refletividade solar na tabela 4.

Tabela 3 - Formação ARM 91-1

Material	Tipo	Fonte	Quantidade (peso, g)
Triturar			
Água			152,5
Tamol™ 850 (30%)	Dispersante	Rohm and Haas ¹	4,80
KTPP ⁹	Dispersante	FMC Corp. ²	1,40
Nopco™ NXZ	Desespumante	Henkel Corp. ³	1,90
Duramite™	Carga de CaCO ₃	ECC America, Inc. ⁴	422,20
TI-Pure™ R-960	Pigmento TiO ₂	E.I. DuPont ⁵	70,40
Kadox™-915	Pigmento/Carga de AnO	ZINC Corp. ⁶	46,90
Espalhar			
Rhoplex™ EC-1791 (55%)	Polímero acrílico	Rohm and Haas ¹	470,60
Nopco™NXZ	Desespumante	Henkel Corp. ³	1,90
Texanol™	Coalescente	Eastman Chemical ⁷	7,00
Skane™ M-8	Mildicida	Rohm and Haas ¹	2,10
Amônia (28%)		1,00	
Propileno glicol		24,40	
Natrosol™ 250 MXR	Espessador	Aqualon, Inc. ⁸	4,20
Total			1211,30

1. Rohm and Haas Company, Filadélfia, PA, USA

2. FMC Corp., Filadélfia, PA, USA

3. Henkel Corp. Ambler, PA, USA

5 4. ECC America, Inc., Atlanta, GA, USA

5. E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE, USA

6. ZINC Corp. Of America, Monaca, PA, USA

7. Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, USA

8. Aqualon, Hercules Inc., Wilmington, DE, USA

10 9. KTPP: tripolifosfato de potássio

Tabela 4 - Refletividade solar de membranas para telhado compósitas de AC-261 e GTR

Amostra	Composição / preparação	Sem tratamento	Tratada com um revestimento formulado branco (ARM 91-1) ³	Superfície de TiO ₂ depositada	Revestido com chapa
1	GTR/AC-261 Misturado a frio	5,5	84,9	49,7	86,6
2	GTR/AC-261 Moído em bateia ¹	5,4	84,2	47,8	86,7
3	GTR/AC-261 Moído a disco ²	6,1	85,6	53,5	86,6
4	Borracha EPDM	5,4	-	-	-

1. A amostra foi passada através do moinho de bateia 5 vezes antes de isolar

os sólidos e reduzir o teor de água.

2. A amostra foi passada através do moinho de disco 1 vez antes de isolar os sólidos e reduzir o teor de água.

3. Formulação ARM91-1, ver tabela 3 acima.

5 As amostras de membrana preta foram tratadas com:

a) 254 microns em estado úmido de formulação elastomérica de revestimento de telhado ARM 91-1 (tabela 3) e deixadas secar, b) pó de TiO₂ salpicado sobre a membrana na extrusora, e c) uma chapa revestida colada na membrana preta com adesivo. Os valores de refletividade solar foram medidos usando ASTM C1549 para avaliar o desempenho como uma superfície para telhado de alta reflexão solar, fria, em uma escala de 0-100, com os números maiores denotando melhor refletividade. Os dados na tabela 4 mostram que a membrana para telhado de polímero - borracha pode ser tratada para dar uma membrana para telhado refletiva solar. Antecipa-se que o uso de uma folha de plástico acrílico branco também pode ser usado sobre a membrana preta para aumentar a refletividade solar.

Exemplo 7 - Flexibilidade de temperatura baixa de membrana compósita polímero / borracha

A flexibilidade de um compósito termoplástico é importante em muitas aplicações de uso final, incluindo membranas para telhados. Os compósitos de polímero / borracha foram testados para flexibilidade em baixa temperatura de acordo com o teste de mistura em mandril (ASTM teste D552), que mede a resistência ao fendilhamento de materiais de tipo borracha. A membrana de polímero / borracha (espessura de 0,102 cm) foi dobrada sobre um mandril cilíndrico de diâmetro especificado e em uma temperatura baixa especificada (0,32 cm, a 0,00°C, 1,59 cm a -9,44°C, e 2,54 cm a -15,00 °C) durante um período de tempo de 1 segundo e avaliada para fendilhamento. O teste é avaliado em uma base "aprovado" (P) / "desaprovado" (F) de acordo com se o fendilhamento ocorre em um dado

diâmetro do mandril e na dada temperatura (tabela 3, abaixo).

Tabela 5 - Flexibilidade em baixa temperatura de membranas para telhado compósitas

Amostra	Composição / preparação	Flex. Baixa temp. (0,0 °C) Mandril 0,32 cm	Flex. baixa temp. (-9,44 °C) Mandril 1,6 cm	Flex. baixa temp. (- 15,00 °C) Mandril 2,54 cm
1	GTR/AC-261 Mistura a frio	Falha	Falha	Falha
2	GTR/AC-261 Moído em bateia	Aprovado	Aprovado	Aprovado
3	GTR/AC-261 Moído a disco	Aprovado	Aprovado	Falha
4	Membrana APP ³	Aprovado	Aprovado	Falha
	Membrana SBS ⁴	Aprovado	Aprovado	Aprovado

1. A amostra foi passada através do moinho de bateia 5 vezes antes de isolar os sólidos e reduzir o teor de água.
2. A amostra foi passada através do moinho de disco 1 vez antes de isolar os sólidos e reduzir o teor de água.
3. APP = membrana para telhado de betume modificado com polipropileno atático
- 10 4. SBS = membrana para telhado de betume modificado com estireno-butadieno - estireno

Os dados mostram que a abordagem simples de misturação a frio não é aprovada no teste de flexibilidade em baixa temperatura sob todas as condições estudadas e que uma melhora flexibilidade resulta dos métodos de moagem com bateia ou moagem a disco.

Exemplo 8. Intumescimento com água de membrana de polímero / borracha feita de polímero / borracha lavados e não lavados

No processo para preparar as membranas para telhado da invenção, o copolímero é provido como ou um polímero de látex coagulado ou como um polímero em suspensão. Isto é importante não somente para dar um tamanho de partícula similar ao das partículas de borracha para ajudar no contato íntimo durante o cisalhamento dos sólidos, mas também para facilitar o isolamento dos sólidos da mistura após a pulverização com cisalhamento em estado sólido.

Sem coagulação, ou o uso de polímeros em suspensão, os sólidos de polímero de látex que emergem do processo de moagem essencialmente passam através do filtro, e os sólidos do filtrado são quase inalterados com relação ao polímero de látex.

5 A capacidade para isolar os sólidos na suspensão após a moagem permite que a mistura compósita seja lavada. Os componentes hidrofílicos residuais na suspensão, como os coagulantes e tensoativos, podem afetar o produto final negativamente. Na tabela abaixo, tabela 6, a
10 mistura de compósito coagulado obtida do processo de moagem foi filtrada através de um saco de filtração de 10 microns e os sólidos então redispersos em água e refiltrados duas vezes, efetivamente lavando a amostra para remover os hidrofílicos residuais. A mistura compósita foi processada como descrito no exemplo 3(a) e 3(b). A sensibilidade à água dos materiais compósitos sólidos finais, após extrusão, foi determinada por embebibimento
15 do pedaço da membrana em água e, então, após secar a água da superfície, medindo a absorção de água com o passar do tempo. A absorção de água foi calculada como a % em peso de água absorvida com relação ao peso do compósito.

Tabela 6 - Efeito de lavar os componentes da suspensão sobre a absorção de
20 água de membranas para telhado de polímero - borracha

	Absorção de água (% em peso) ¹ - 7 dias de embebibimento
Membrana para telhado ² sem lavagem	13,4
Membrana para telhado ² lavada duas vezes	6,6

1 - Intumescimento de água por ASTM D471, tempo de embebibimento = 7 dias a 48,8 °C

2. Membrana para telhado é amostra 3 acima (tabela 1) obtida por moagem a disco

25 A membrana para telhado preparada a partir dos sólidos que foram filtrados e redispersos em água (e assim lavados) mostrou uma absorção de água bem menor quando de embebibimento prolongado. Muitas

aplicações para telhados requerem absorção mínima de água, por exemplo menos que 10% de absorção de água, ou menos que 5% de absorção de água, quando do embebimento em água durante um período de 7 dias, ou sobre um período de 20 dias, ou mais, como a aplicação pode requerer.

REIVINDICAÇÕES

1. Membrana para telhado, caracterizada pelo fato de ser feita por um processo compreendendo:

(a) coagular uma ou mais dispersão aquosa de polímero para produzir uma dispersão aquosa de polímero coagulada com um tamanho de partícula médio ponderal de cerca de 1 micron a cerca de 1.000 microns;

(b) combinar partículas de uma ou mais borrachas reticuladas com a dispersão aquosa de polímero, antes ou após a coagulação da dispersão aquosa de polímero, para formar uma mistura aquosa de dispersão em dispersão aquosa,

(c) submeter a mistura aquosa de dispersão a pulverização com cisalhamento em estado sólido, e assim produzindo uma mistura pulverizada;

(d) reduzir o teor de umidade da mistura; e

(e) formar a membrana para telhado;

em que a coagulação de uma ou mais dispersões aquosas de polímero pode ser realizada ou antes da combinação com as partículas de borracha reticulada, ou na presença das partículas da borracha reticulada.

2. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o processo ainda compreende extrudar a mistura pulverizada para formar a membrana para telhado.

3. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tamanho de partícula da borracha reticulada é um tamanho de partícula de peneira de 43 microns (325 mesh) ou mais, ou tamanho de partícula de peneira de 11.100 microns (2 mesh) ou menos.

4. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a borracha reticulada é obtida, pelo menos em parte, de pneus reciclados.

5. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dispersão aquosa de polímero que é

coagulada é obtida de uma dispersão de polímero em emulsão.

5 6. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dispersão aquosa de polímero coagulada é obtida da corrente de refugo de uma instalação de fabricação de polímero em emulsão.

7. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a redução do teor de umidade da mistura pulverizada compreende isolar o teor de sólidos da mistura pulverizada.

10 8. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a pulverização com cisalhamento em estado sólido compreende moagem em bateia ou moagem a disco.

15 9. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dispersão aquosa de polímero coagulada compreende um copolímero tendo unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais com funcionalidade selecionada dentre funcionalidade de ácido carbóxi, funcionalidade de ácido fosforoso, funcionalidade hidróxi, funcionalidade amina, funcionalidade acetoacetóxi, funcionalidade silila, funcionalidade epóxi, funcionalidade ciano, funcionalidade isocianato, e combinações das mesmas.

20 10. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a membrana para telhado é ainda reticulada durante o processamento, cujo processamento compreende um ou mais dentre amassamento, ou extrusão, ou moagem em dois rolos, ou moldagem com calor, ou moldagem por compressão.

25 11. Membrana para telhado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o processo ainda compreende revestir a membrana com um revestimento branco sobredepositando ou laminando uma folha acrílica ou folha de PVC ou folha de chapa sobre a membrana para telhado.

12. Membrana para telhado, caracterizada pelo fato de ser feita por um processo compreendendo:

(a) combinar partículas de uma ou mais borrachas reticuladas com uma dispersão aquosa de polímero para formar uma mistura de dispersão aquosa em dispersão aquosa;

(c) submeter a mistura de dispersão aquosa a pulverização com cisalhamento em estado sólido;

(d) reduzir o teor de umidade da mistura pulverizada, e

(e) formar a membrana para telhado,

em que a dispersão aquosa de polímero é obtida por polimerização em suspensão.

RESUMO

“MEMBRANA PARA TELHADO”

A presente invenção provê membranas para telhado termoplásticas compreendendo partículas de borracha reticulada e uma dispersão de (co) polímero aquosa). As membranas para telhado termoplásticas são formadas por combinação de partículas de borracha reticulada e uma dispersão de polímero em suspensão, ou dispersão de (co) polímero de látex aquoso coagulado, para formar uma mistura em dispersão aquosa, cuja mistura de dispersão aquosa é submetida a pulverização com cisalhamento em estado sólido para formar materiais que podem ser processados como termoplásticos em concentrações de borracha reticulada de 10 % em peso a tão elevado como 95 % em peso, com base nos sólidos totais do material. O método pode ainda compreender o amassamento do produto pulverizado, seguido por extrusão para formar membranas para telhado.