

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.290

REQUERENTE: ATOCHEM, francesa, com sede em 4 & 8, Cours
Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux,
França,

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de composições ter
moplásticas com resistência ao fogo melhorada
contendo polímeros alcenilaromáticos"

INVENTORES: René Wirth,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 21 de Dezembro de 1989, sob o Nº 89 16973

4.

ATOCHEM

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES TERMOPLÁSTICAS COM
RESISTÊNCIA AO FOGO MELHORADA CONTENDO POLÍ-
MEROS ALKENILAROMÁTICOS"

A presente invenção diz respeito a polímeros de hidrocarbonetos alkenilaromáticos, copolímeros à base de hidrocarbonetos alkenilaromáticos e composições que contenham os referidos polímeros e copolímeros associados a outros polímeros termoplásticos ou elastoméricos, contendo agentes retardadores da combustão que não contenham átomos de halogéneo.

Os polímeros e copolímeros de hidrocarbonetos alkenilaromáticos e as composições que os contêm são bem conhecidos pelas suas propriedades notáveis e tornaram-se termoplásticos de grande divulgação em aplicações muito diversas. Contudo, apresentam uma resistência ao fogo medíocre e ardem facilmente.

Normalmente junta-se agentes ignífugantes a estes polímeros, copolímeros e às composições. Os que se utilizam com maior frequência consistem em compostos contendo pelo menos um átomo de halogéneo, normalmente o bromo. A eficácia destes compostos já foi largamente demonstrada. Apresentam contudo um inconveniente que reside no facto de,

quando são atacados pelo fogo, emitirem gases halogenados nocivos e corrosivos.

É também conhecido, pelo documento JP-A-54/85242, a ignifugação do poliestireno por meio de 3 a 50 partes em peso de cianeto de melamina, para 100 partes em peso de poliestireno.

Conhecem-se também, pelo pedido de patente de invenção francesa Nº 2096230, composições termoplásticas moldáveis por injeção, inflamáveis, contendo pelo menos 60% de melamina e no máximo 40% em peso de poliestireno.

Conhecem-se, por fim, pelo pedido de invenção japonesa Nº 54/46250, composições contendo 30 a 80 partes em peso de poliestireno, 20 a 70 partes em peso de melamina e 0,05 a 5 partes em peso (expresso em fósforo) de um composto fosforado.

De modo a evitar, por um lado, a utilização de compostos ignifugantes halogenados e, por outro lado, evitar a utilização de grandes quantidades de melamina ou de cianeto de melamina que têm um efeito desfavorável sobre as propriedades mecânicas dos materiais obtidos, a requerente procurou associar a estes últimos compostos, outros produtos de modo a obter materiais com uma boa resistência ao fogo e que apresentem uma menor degradação das suas propriedades mecânicas.

Um primeiro projecto da presente invenção diz respeito a composições termoplásticas contendo pelo menos um

polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático e de isocianurato de melamina e/ou melamina, caracterizadas pelo facto de conterem por 100 partes em peso de um material termoplástico compreendendo pelo menos um polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático e, quando for caso disso, pelo menos uma outra resina termoplástica ou elástica:

- 5 a 30 partes em peso de pelo menos um composto azotado escolhido entre melamina e isocianurato de melamina,
- 2 a 10 partes em peso de pelo menos um poliol contendo pelo menos 4 funções hidroxilo por molécula e
- 0 a 14 partes em peso de pelo menos um éster orgânico do ácido fosfórico.

Por polímero de hidrocarboneto alcenilaromático entende-se, segundo a presente invenção, o produto da homopolimerização de um hidrocarboneto aromático insaturado na ligação etilénica tal como o estireno, o alfa-metilestireno, os viniltoluenos, os vinilxilenos e os metiletilestirenos.

Por copolímeros de hidrocarboneto alcenilaromático entende-se, segundo a presente invenção, o produto da copolimerização de vários hidrocarbonetos alcenilaromáticos citados na alínea anterior, ou de pelo menos um desses hidrocarbonetos com pelo menos um outro monómero de copolimerização tal como o ácido acrílico, o ácido metacrílico, o anidrido maleico os (met)acrilatos de alquilo cujo radical alquilo compreende 1 a 8 átomos de carbono, o acrilonitrilo, o butadieno-1,3.

Por outra resina termoplástica que se pode,

se for caso disso, associar ao polímero ou ao copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático entende-se, segundo a presente invenção:

- o poli-(fenilenóxido),
- o polietileno e os copolímeros de etileno e de, pelo menos uma alfa-olefina comportando 3 a 8 átomos de carbono, podendo estas duas resinas ser compatibilizadas por meio de um copolímero de etileno/estireno enxertado, de acordo com, por exemplo, a patente de invenção britânica Nº870650,
- os homopolímeros e copolímeros à base de ésteres de ácido acrílico ou metacrílico, tais como o poli-(metacrilato de metilo),
- os copolímeros de etileno e de pelo menos um comonomero polar insaturado tal como o acetato de vinilo, os (met) acrilatos de alquilo, o ácido acrílico, o ácido metacrílico ou o anidrido maleico,
- o policarbonato.

O material termoplástico pode compreender o polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático e a resina termoplástica em quaisquer proporções. Compreenderá, com vantagem, 10 a 90% em peso de um e 90 a 10% em peso do outro. De preferência, quando o material termoplástico inclui um polímero ou copolímero à base de etileno, o polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático está compreendido no dito material pelo menos em 50% em peso.

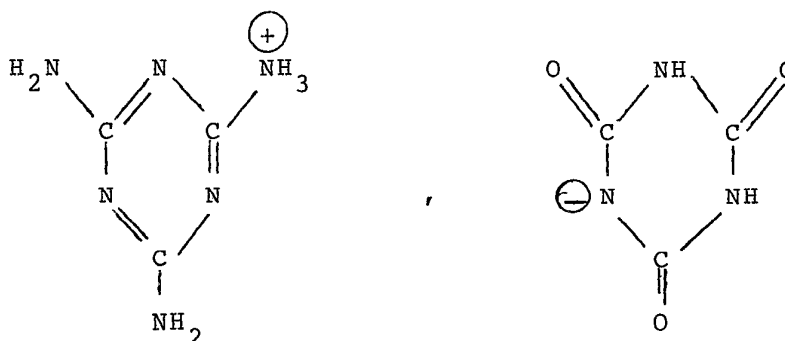
Por outra resina elastomérica que se pode, se for caso disso, associar ao polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático, entende-se, de acordo com a presente invenção, pelo menos um dos polímeros seguintes, com-

portando eventualmente enxertos de hidrocarboneto alcenilaromático polimerizado: um elastómero poliolefinico tal como um termopolímero de etileno com pelo menos um alfa-olefina comportando 3 a 6 átomos de carbono e pelo menos um dieno, particularmente termopolímeros de etileno-propileno-dieno, escolhendo-se o dieno entre dienos lineares ou cíclicos, conjugados ou não conjugados como por exemplo butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,9-decadieno, 5-metileno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 2-alquil-2,5-norbornadienos, 5-etilideno-2-norborneno, 5-(2-propenil)-2-norborneno, 5-(5-hexenil)-2-norborneno, 1,5-ciclo-octadieno, biciclo-2,2,2-octa-2,5-dieno, ciclopentadieno, 4,7,8,9-tetra-hidroindeno ou isopropilideno-tetra-hidroindeno. Esses termopolímeros elastoméricos utilizáveis de acordo com a presente invenção, incluem, em geral, entre 15 e 60% em moles de produtos derivados do propileno e entre 0,1% e 20% em moles de produtos derivados de dieno. A outra resina elastomérica pode igualmente ser uma borracha de estireno/butadieno, uma borracha de polidieno como o polibutadieno ou o poli-isopropeno, a borracha de nitrilo, a borracha de etileno/propileno. Geralmente, utiliza-se a outra resina elastomérica em quantidades no máximo iguais a 20% em peso e, de preferência, compreendidas entre 5% e 15% em peso, em relação do material termoplástico.

A melamina ou 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina é um composto comercial. Prepara-se geralmente por condensação-ciclização da ureia com libertação de amoníaco e anidrido carbónico.

Obtem-se o isocianurato de melamina por reac-

ção de melamina com ácido cianúrico, geralmente mole a mole, em solução aquosa, a uma temperatura de cerca de 90° a 100°C, seguida da eliminação da água. Esta reacção pode ter lugar "in situ", quer dizer, aquando da preparação das composições de acordo com a presente invenção, por malaxagem a uma temperatura geralmente pelo menos igual a cerca de 150°C, de ácido cianúrico ou isocianúrico e de melamina com o polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático. Por isocianurato de melamina entende-se, de acordo com a presente invenção, o cianurato de melamina e as misturas de cianurato e de isocianurato de melamina. Admite-se para o isocianurato de melamina a seguinte fórmula de um sal complexo:



Por poliol comportando pelo menos 4 funções hidroxilo por molécula, entende-se, segundo a presente invenção, qualquer poliol com uma estrutura cíclica ou acíclica pelo menos tetra-hidroxilado. A cadeia hidrocarbonada pode, quando for caao disso, comportar pelo menos um heteroátomo de oxigénio. Citar-se-á, por exemplo tetróis como pentaeritritol, eritritol, arabinose, ribose, xilose; pentóis como adonitol, arabitol, xilitol, frutose, galactose, glucose, manose, sorbose; hexóis como dulcitol, manitol,

sorbitol, dipentaeritritol, sacarose, lactose, maltose; e as suas misturas.

Junta-se facultativamente o éster orgânico do ácido fosfórico às composições segundo a presente invenção, com o fim essencial de as plastificar ligeiramente. Pode-se escolher este éster por exemplo entre tributilfosfato, tris-(2-etil-hexil)-fosfato (ou trioctilfosfato), tris-(2-butoxi-etil)-fosfato, trifenilfosfato, tricresilfosfato e as suas misturas. Prefere-se os ésteres que comportem pelo menos um anel aromático. Quando se utiliza a melamina como composto azotado, utiliza-se vantajosamente uma quantidade de éster orgânico do ácido fosfórico compreendida entre 1 e 5 partes em peso por 100 partes em peso de material termoplástico.

As composições segundo a presente invenção podem conter ainda uma quantidade eficaz, normalmente compreendida entre 0,1 e 1% em peso, de ingredientes que facilitem a sua utilização aquando, por exemplo, das operações de extrusão ou de moldagem e/ou melhoria da estabilidade. Pode tratar-se de lubrificantes como ácido esteárico e os seus sais como o estearato de zinco, antioxidantes como tatraquis-[(3-(3,5-dibutylterc-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritilo, 3-(3,5-dibutylterc-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo, butil-hidroxitolueno e tris-(2-metil-4-hidroxi-5-butylterc-fenil)-butano.

As composições segundo a presente invenção podem compreender, além disso, uma quantidade eficaz, geralmente compreendida entre 0,1 e 0,5 em peso de plastificantes, de agentes anti-estáticos, de estabilizantes à luz, como pelo menos um agente de protecção contra a radiação ultravioleta escolhido entre benzotriazóis e as aminas com impedimento es

térico. Como benzotriazois, pode-se citar, por exemplo, 2-(2-hidroxi-5-octiltercfe~~n~~il)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol. Como amina com impedimento estérico, pode-se citar, por exemplo, diisobacato de 2,2',6,6'-tetrametil-4-piperidilo.

As composições segundo a presente invenção, preparam-se por mistura dos diferentes constituintes. Se a natureza física dos aditivos utilizados o permitir, quer dizer, se eles estiverem todos no estado sólido à temperatura ambiente, então pode realizar-se a mistura a seco, à temperatura ambiente num misturador de pó no qual se introduzem os diferentes constituintes da composição, sob a forma de pó, para além das pérolas para os (co)polímeros de hidrocarbonetos alcenilaromáticos. A mistura homogénea que se obtém, após cerca de 5 a 20 minutos de mistura, pronta a ser utilizada, é uma composição segundo a presente invenção.

É igualmente possível preparar composições segundo a presente invenção por mistura dos diferentes constituintes a uma temperatura superior ao ponto de amolecimento do polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático, quando for caso disso da resina termoplástica adicional definida antes, se ela estiver presente, por exemplo, à volta de 150° a 200°C, num misturador interno ou numa extrusora durante 1 a 5 minutos. Faz-se então a extrusão das composições e depois transforma-se em grânulos homogéneos prontos a serem utilizados.

As composições segundo a presente invenção, têm aplicação em diferentes domínios para transformação em artigos industriais destinados nomeadamente às indústrias automóvel, de electrodomésticos e particularmente ao material

audio-visual como as tampas traseiras dos receptores de tele
visão.

Os artigos assim obtidos, apresentam, no que
respeita às suas propriedades mecânicas pouco ou nada dimi-
nuidas, uma resistência ao fogo melhorada em relação aos ar-
tigos fabricados a partir de composições que não contêm nem
melamina, nem isocianurato de melamina, nem poliol. A velo-
cidade de combustão dos artigos obtidos a partir das composi-
ções, segundo a presente invenção, medida segundo o ensaio
que se descreve a seguir, é sensivelmente menor. Por outro
lado, a combustão retardada dos artigos não liberta produtos
halogenados.

Dão-se a seguir exemplos a título ilustrativo
e não limitativo da presente invenção.

O ensaio utilizado para medir a resistência
ao fogo das composições é o ensaio 65 CEI 1985 publicado pe-
la Comissão Electrotécnica Internacional (Genebra). Esta pu-
blicação integra-se na presente memória descritiva como re-
ferência. As barras submetidas a este ensaio obtêm-se por mol-
dagem de composições extrudidas e depois granuladas, numa
prensa WABASH a uma temperatura de cerca de 200°C, a uma pres-
são de cerca de 50 bar, durante cerca de 3 minutos. Têm por
dimensões 127 x 12,7 x 2 mm.

Os resultados do ensaio exprimem-se sob a for-
ma da velocidade de combustão da barra horizontal em mm/minu-
to. Vantajosamente, as barras preparadas segundo a presente
invenção têm uma velocidade de combustão, de acordo com este
ensaio, inferior a 40 mm/minuto, de preferência inferior a
35 mm/minuto, ainda mais preferencialmente inferior a 30 mm/

/minuto.

EXEMPLO 1 (comparativo)

Faz-se a extrusão e transforma-se em granulados pérolas de poliestireno de choque, comercializadas pela sociedade Norsolor, sob a denominação de GEDEX^(R) 4240, na presença de 0,5% em peso de uma mistura auxiliar de extrusão constituída por 50% em peso de estearato de zinco (lubrificante), 30% em peso de ácido esteárico (lubrificante) e 20% em peso de Irganox^(R) 1076 (anti-oxidante comercializado pela empresa Ciba-Geigy).

Transformam-se os granulados em barras como se indicou antes, que se submetem ao ensaio de combustão. A velocidade de combustão medida é igual a 47 mm/minuto.

EXEMPLOS 2 A 6

As composições segundo a presente invenção preparam-se em duas etapas. A primeira consiste em misturar, à temperatura ambiente, todos os constituintes da composição para se obter uma mistura homogênea que, numa segunda etapa, se introduz num misturador interno com uma capacidade de 1,1 litro, cuja velocidade de rotação dos rotores é de 115 voltas por minuto e faz-se a malaxagem a uma temperatura de 175°C durante 3 minutos.

Arrefecem-se as composições obtidas sob uma pressão de 10 bar durante 3 minutos o que conduz a pré-formas de 5 mm de espessura que em seguida se cortam em bandas e se granulam. Preparam-se as barras necessárias aos ensaios de combustão 65 CEI 1985 como se indicou antes, a partir dos granulados assim obtidos.

Utilizou-se, para todos estes exemplos:

- como polímero de estireno (adiante designado por PE), as pérolas de poliestireno de choque do exemplo 1,
- isocianurato de melamina (designado por IM), comercializado pela empresa Norsolor,
- como poliol comportando menos 4 funções hiroxilo por molécula, inositol (designado por OL) comercializado pela empresa Blaue sob a denominação de NF-11,
- como éster orgânico do ácido fosfórico, fosfato de tris-(2-etil-hexilo) (designado por TOP) comercializado pela empresa Aldrich,
- como auxiliar de realização, a mesma mistura do exemplo 1, nas mesmas proporções (0,5 parte em peso para 100 partes em peso de poliestireno).

O quadro I a seguir recapitula, excluindo a mistura auxiliar de realização, as quantidades de ingredientes da composição em partes em peso por 100 partes em peso de poliestireno e a velocidade de combustão (V) medida nas barras obtidas a partir das composições e expressa em mm/minuto, segundo o ensaio 65 CEI 1985.

QUADRO I

Exemplo	IM	OL	TOP	V
1	-	-	-	47
2	23,8	7,9	-	22
3	25,2	5,6	8,4	29
4	25,2	8,4	5,6	32
5	15,1	5	5	39
6	24,5	2,7	8,2	37

EXEMPLOS 7 A 14

Utilizou-se:

- o mesmo poliestireno de choque do exemplo 1, incluindo a mesma mistura auxiliar de extrusão,
- como composto azotado: a melamina comercializada pela empresa Norsolor (a seguir: M),
- o mesmo poliol que nos exemplos 2 a 6,
- como éster orgânico do ácido fosfórico ou o tris-(2-etil-hexil)-fosfato (TOP) utilizando para os exemplos 3 a 6, ou o trifenilfosfato (TPP) comercializado pela empresa Aldrich.

A preparação das composições efectuou-se segundo o mesmo processo que nos exemplos 2 a 6. O quadro II recapitula as quantidades de produtos utilizadas em partes em peso, à excepção da mistura auxiliar de preparação (0,5 parte em peso por 100 partes em peso de poliestireno), por 100 partes em peso de poliestireno, e a velocidade de combustão V mediu-se da mesma forma que nos exemplos 1 a 6.

QUADRO II

Exemplo	M	OL	TOP	TPP	V
7	11,5	3,4	-	-	34
8	11,6	3,5	-	1,2	28
9	11,7	3,5	1,6	-	27
10	11,8	3,5	-	2,5	26
11	11,9	3,6	3,4	-	24
12	12,1	3,6	-	5,1	27
13	12,3	3,7	7	-	27
14	13	3,9	-	13	22

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de composições termoplásticas, caracterizado pelo facto de se misturar pelo menos um polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático e de isocianurato de melamina ou melamina, e, por cada 100 partes em peso de um material termoplástico que compreende pelo menos um polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático e, quando for caso disso, pelo menos uma outra resina termoplástica ou elastomérica:

- 5 a 30 partes em peso de pelo menos um composto azotado escolhido entre melamina e isocianurato de melamina,
- 2 a 10 partes em peso de pelo menos um poliol conten-

do pelo menos 4 funções hidroxilo por molécula e

- 0 a 14 partes em peso de pelo menos um éster orgânico do ácido fosfórico, a uma temperatura superior ao ponto de amolecimento do polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático, temperatura essa compreendida entre 150° e 200°C, durante 1 a 5 minutos, em um misturador interno ou numa extrusora..

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o material termoplástico incluir 10 a 90% em peso do polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático e 90 a 10% em peso de resina termoplástica.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a resina elastomérica estar presente no material termoplástico em uma quantidade de até 20% em peso.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se escolher o poliol entre tetrois, pentois, hexois e octois.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de o poliol ser o inositol.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindi-

cações 1 a 5, caracterizado pelo facto de o éster orgânico do ácido fosfórico ser o tris-(2-etil-hexil)-fosfato ou o trifenilfosfato.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de se utilizarem o tris-(2-etil-hexil)-fosfato e o trifenilfosfato à razão de 1 a 5 partes em peso para 100 partes em peso de material termoplástico.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de se incluírem também ingredientes que facilitem a produção e/ou melhorem a estabilidade, em uma quantidade compreendida entre 0,1 e 1% em peso.

Lisboa, 20 de Dezembro de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Angelina

R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES TERMOPLÁSTICAS COM RE
SISTÊNCIA AO FOGO MELHORADA CONTENDO POLÍMEROS ALCENILAROMÁTICOS"

A presente invenção refere-se a composições termoplásticas caracterizadas pelo facto de conterem, por 100 partes em peso de um material termoplástico que compreende pelo menos um polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático e, quando for caso disso, pelo menos uma outra resina termoplástica ou elastomérica:

- 5 a 30 partes em peso de pelo menos um composto azotado escolhido entre melamina e isocianurato de melamina,

- 2 a 10 partes em peso de pelo menos um poliol contendo pelo menos 4 funções hidroxilo por molécula e

- 0 a 14 partes em peso de pelo menos um éster orgânico do ácido fosfórico.

Descreve-se também um processo para a sua preparação que consiste em misturar os diferentes constituintes a uma temperatura superior ao ponto de amolecimento do polímero ou copolímero de hidrocarboneto alcenilaromático, temperatura essa com-

preendida entre 150° e 200°C, durante 1 a 5 minutos, em um mistu-
rador interno ou numa extrusora.

Refere-se ainda a artigos industriais obtidos por trans-
formação das composições referidas.

Lisboa, 20 de Dezembro de 1990
Organismo Nacional de Propriedade Industrial

Tagliani