



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015031385-0 B1



(22) Data do Depósito: 30/06/2014

(45) Data de Concessão: 15/12/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO COMPÓSITO

(51) Int.Cl.: C08F 255/02.

(30) Prioridade Unionista: 01/07/2013 US 61/841,675.

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): VEERA NELLIAPPAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2014044799 de 30/06/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/002858 de 08/01/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/12/2015

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO COMPÓSITO. Uma composição de polímero compósito compreendendo o produto de polimerização de emulsão de: (i) uma dispersão aquosa, compreendendo o produto de amassamento de fusão de uma ou mais poliolefinas, de 2 a 25% em peso de um ou mais estabilizadores de dispersão, água e opcionalmente um agente neutralizante, e (ii) um ou mais monômeros de (met)acrílico; em que as uma ou mais poliolefinas têm uma Tg igual ou menor que 50 °C e compreendem de 0,5 a 100% em peso de poliolefina funcionalizada; e em que o produto de amassamento de fusão (i) compreende partículas de polímero tendo um tamanho de partícula médio de volume entre 150 nm e 2000 nm disperso na água; e em que os um ou mais monômeros de (met)acrílico polimerizam para as partículas de polímero para formar partículas de polímero compósito usando um processo de polimerização de emulsão é fornecida.

"COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO COMPÓSITO"

Campo da Invenção

[1] A presente invenção se refere a uma composição de polímero compósito.

Fundamento da Invenção

[2] Aditivos poliméricos são usados em uma variedade de aplicações de modificação de resina. Por exemplo, polímeros baseados em núcleo/casca de polibutadieno/poli(metacrilato de metil) são usados para melhorar as propriedades de impacto de resinas termoplásticas, como policarbonatos. Aditivos poliméricos baseados em butadieno/(met)acrilato, no entanto, frequentemente apresentam baixa resistência às intempéries e acabam descoloridos. Partículas de poliolefina (compósito) também foram usadas para melhorar a resistência ao impacto de resinas, como o policarbonato enquanto não afeta a resistência às intempéries da matriz termoplástica.

[3] Além disso, as dispersões de poliolefina também são conhecidas por serem usadas em uma variedade de aplicações. . No entanto, essa dispersão da mesma forma pode ser melhorada em uma ou mais propriedades por funcionalização. A funcionalização destas partículas de polímero compósito permitiria ajustar as propriedades para diversas aplicações e melhorar o desempenho em aplicações existentes. Essa composição de polímero compósito funcionalizado pode ser útil em revestimentos de lata, revestimentos, revestimentos de celulose, ligantes e têxteis não tecidos, revestimentos têxteis, tintas e pigmentos, filmes, absorventes, troca iônica, revestimento protetor ou adesivo de tapete, e adesivo de fibra. Portanto, melhorias em partículas de polímero compósito continuam a apresentar oportunidades.

Sumário da Invenção

[4] A presente invenção é uma composição de polímero compósito.

[5] Em uma modalidade, a presente invenção fornece uma composição de polímero compósito compreendendo: o produto de polimerização de emulsão de: (i) uma dispersão de poliolefina aquosa compreendendo o produto de amassamento de fusão de uma ou mais poliolefinas, de 2 a 25% em peso de um ou mais agentes de estabilização de dispersão, água e, opcionalmente, um agente neutralizante, e (ii) um ou mais monômeros (met)acrílicos; em que as uma ou mais poliolefinas têm um Tg igual ou menor que 50 °C e compreendem de 0,5 a 100% em peso de poliolefina funcionalizada; e em que o produto de amassamento de fusão (i) compreende partículas de polímero tendo um tamanho de partícula médio de volume de 150 nm a 2000 nm disperso na água; e em que os um ou mais monômeros (met)acrílicos se polimerizam para as partículas de polímero para formar partículas de polímero compósito.

Descrição Detalhada da Invenção

[6] A presente invenção é uma composição de polímero compósito.

[7] A composição de polímero compósito de acordo com a presente invenção compreende: o produto de polimerização de emulsão de: (i) uma dispersão de poliolefina aquosa compreendendo o produto de amassamento de fusão de uma ou mais poliolefinas, menos de ou igual a 8% em peso de um ou mais agentes de estabilização de dispersão e água, e (ii) um ou mais monômeros (met)acrílicos; em que as uma ou mais poliolefinas têm um Tg igual ou menor que 50 °C e compreendem de 0,5 a 100% em peso de poliolefina funcionalizada; e em que o produto de

amassamento de fusão (i) compreende partículas de polímero tendo um tamanho de partícula médio de volume de 150 nm a 2000 nm disperso na água; e em que os um ou mais monômeros (met)acrílicos se polimerizam para as partículas de polímero para formar partículas de polímero compósito.

DISPERSÃO DE POLIOLEFINA AQUOSA

Poliiolefina

[8] A dispersão aquosa compreende de 5 a 99 por cento em peso de um ou mais poliolefinas com base no peso total do conteúdo sólido da dispersão aquosa. Todos os valores individuais e subfaixas de 5 a 99 por cento em peso estão incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, a porcentagem em peso pode ser de um limite inferior de 5, 8, 10, 15, 20, 25 por cento em peso a um limite superior de 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 ou 99 por cento em peso. Por exemplo, a dispersão aquosa pode compreender de 15 a 99, ou de 15 a 90, ou 15 a 80, ou de 15 a 75, ou de 30 a 70, ou de 35 a 65 por cento em peso de um ou mais poliolefinas, com base no peso total do conteúdo de sólido da dispersão aquosa. A dispersão aquosa compreende pelo menos uma ou mais poliolefinas.

[9] As poliolefinas usadas na invenção têm Tg menor que ou igual a 50 °C. Todos os valores individuais e subfaixas iguais a ou menores que 50 °C são divulgados aqui e incluídos aqui. Por exemplo, o Tg pode ser igual a ou maior que 50 °C, ou em alternativa, o Tg pode ser igual a ou menor que (além de 50?) 40 °C, ou em alternativa, o Tg pode ser igual a ou menor que 30 °C, ou em alternativa, o Tg pode ser igual a ou menor que 15 °C, ou em alternativa, o Tg pode ser igual a ou menor que 0 °C, ou em alternativa, o Tg pode ser igual a ou menor que -15 °C. Em uma modalidade, as poliolefinas têm um Tg igual a ou menor que -50 °C.

[10] Exemplos de poliolefinas incluem, entre outras, homopolímeros e copolímeros (incluindo elastômeros) de uma ou mais alfa-olefinas, como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno, como normalmente representados por polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-3-metil-1-buteno, poli-3-metil-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-1-buteno, e copolímero de propileno-1-buteno; copolímeros (incluindo elastômeros) de uma alfa-olefina com um dieno conjugado ou não conjugado, como normalmente representado por copolímero de etileno-butadieno e copolímero de etileno-etilideno norborneno; e poliolefinas (incluindo elastômeros), como os copolímeros de duas ou mais alfa-olefinas com um dieno conjugado ou não conjugado, como normalmente representado por copolímero de etileno-propileno-butadieno, copolímero de etileno-propileno-diciclopentadieno, copolímero de etileno-propileno-1,5-hexadieno, e copolímero de etileno-propileno-etilideno norborneno; copolímeros de composto de etileno-vinil como copolímero de etileno-acetato de vinil, copolímero de etileno-álcool vinílico, copolímero de etileno-cloreto de vinil, copolímeros de etileno ácido acrílico ou etileno-ácido (met)acrílico e copolímero de etileno-(met)acrilato. Estas resinas podem ser usadas individualmente ou em combinações de duas ou mais.

[11] Em modalidades selecionadas, o polímero base pode, por exemplo, compreender uma ou mais poliolefinas selecionadas do grupo que consiste em copolímeros de etileno-alfa olefina, copolímeros de propileno-alfa olefina, e copolímeros de bloco de olefina. Em particular, nas modalidades selecionadas, o

polímero base pode compreender uma ou mais poliolefinas não polares.

[12] Em modalidades específicas, poliolefinas como polipropileno, polietileno, copolímeros das mesmas, e misturas das mesmas, bem como terpolímeros de etileno-propileno-dieno, podem ser utilizadas. Em algumas modalidades, polímeros olefínicos exemplares incluem polímeros homogêneos, conforme descrito na Patente US 3.645.992; polietileno de alta densidade (HDPE), conforme descrito em Patente US 4.076.698; polietileno de baixa densidade linear heterogeneamente ramificado (LLDPE); polietileno de ultra baixa densidade linear heterogeneamente ramificado (ULDPE); copolímeros de etileno/alfa-olefina lineares, homogeneamente ramificados; polímeros de etileno/alfa-olefina substancialmente lineares, homogeneamente ramificados que podem ser preparados, por exemplo, por processos divulgados nas Patentes US 5.272.236 e 5.278.272, as divulgações das quais são incorporadas aqui como referência; e polímeros de etileno polimerizados por radicais livres de alta pressão e copolímeros como polietileno de baixa densidade (LDPE) ou polímeros de etileno acetato de vinil (EVA).

[13] Em outras modalidades particulares, o polímero base pode, por exemplo, ser polímeros baseados em etileno acetato de vinil (EVA). Em outras modalidades, o polímero base pode, por exemplo, ser polímeros baseados em etileno-acrilato de metil (EMA). Em outras modalidades particulares, o copolímero de etileno-alfa olefina pode, por exemplo, ser copolímeros ou interpolímeros de etileno-buteno, etileno-hexeno, ou etileno-octeno. Em outras modalidades particulares, o copolímero de propileno-alfa olefina pode, por exemplo, ser um copolímero ou

interpolímero de propileno-etileno ou de propileno-etileno-buteno.

[14] Em uma modalidade particular, a poliolefina é um copolímero de propileno/alfa-olefina, que é caracterizado como tendo sequências de propileno substancialmente isotáticas. "Sequências de propileno substancialmente isotáticas" significa que as sequências têm uma tríade isotática (mm) medida por ^{13}C NMR de mais que cerca de 0,85; em alternativa, mais que cerca de 0,90; em outra alternativa, mais que cerca de 0,92; e em outra alternativa, mais que cerca de 0,93. Tríades isotáticas são conhecidas na técnica e são descritas em, por exemplo, Patente U.S. No. 5.504.172 e Publicação Internacional No. WO 00/01745, que se refere à sequência isotática em termos de uma unidade de tríade na cadeia molecular de copolímero determinada por espectro ^{13}C RMN. O copolímero de propileno/alfa-olefina compreende unidades derivadas de propileno e unidades poliméricas derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefina. Comonômeros exemplares utilizados para fabricar o copolímero de propileno/alfa-olefina são C_2 , e C_4 a C_{10} alfa-olefinas; por exemplo, C_2 , C_4 , C_6 e C_8 alfa-olefinas.

[15] O copolímero de olefina pode ter um índice de fluidez na faixa de 1 a 1500 g/10 minutos, medida de acordo com ASTM D-1238 (a 190 °C / 2,16 Kg). Todos os valores individuais e subfaixas de 1 a 1500 g/10 minutos estão incluídas aqui e divulgadas aqui; por exemplo, o índice de fluidez pode ser de um limite inferior de 1 g/10 minutos, 2 g/10 minutos, 3 g/10 minutos, 4 g/10 minutos, 5 g/10 minutos, 100 g/10 minutos, 200 g/10 minutos, 500 g/10 minutos, 800 g/10 minutos, 1000 g/10 minutos, 1300 g/10 minutos; ou 1400 g/10 minutos a um limite máximo de 1500 g/10 minutos, 1250 g/10 minutos, 1000 g/10 minutos, 800 g/10 minutos,

500 g/10 minutos, 100 g/10 minutos, 50 g/10 minutos, 40 g/10 minutos e 30 g/10 minutos. Por exemplo, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter um índice de fluidez na faixa de 1 a 1500 g/10 minutos; ou de 1 a 500 g/10 minutos; ou de 500 a 1500 g/10 minutos; ou de 500 a 1250 g/10 minutos; ou de 300 a 1300 g/10min.; ou de 5 a 30 g/10 minutos.

[16] O copolímero de olefina tem uma distribuição de peso molecular (MWD), definida como peso molecular médio em peso dividido pelo peso molecular médio numérico (M_w/M_n) de 3,5 ou menos; em alternativa 3,0 ou menos; ou em uma outra alternativa de 1,8 a 3,0.

[17] Esses copolímeros de olefina são comercialmente disponíveis de The Dow Chemical Company, sob o nome comercial VERSIFY™ e ENGAGE™, ou de ExxonMobil Chemical Company, sob o nome comercial VISTAMAXX™ e EXACT™.

[18] Em certas outras modalidades, a poliolefina pode, por exemplo, ser um polímero semicristalino e pode ter um ponto de fusão menor que 110°C. Em modalidades preferenciais, o ponto de fusão pode ser de 25 a 100°C. Em modalidades mais preferenciais, o ponto de fusão pode ser entre 40 a 85°C.

[19] Em outras modalidades selecionadas, copolímeros de bloco de olefina, por exemplo, copolímero multi-bloco de etileno, como os descritos na Publicação Internacional WO2005/090427 e Publicação de Pedido de Patente US 2006/0199930, incorporado aqui como referência na extensão descrevendo esses copolímeros de bloco de olefina, podem ser usados como poliolefina. Esse copolímero de bloco de olefina pode ser um interpolímero de etileno/ α -olefina:

(a) tendo um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em

gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ ou}$$

(b) tendo um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e sendo caracterizado por uma calor de fusão, ΔH em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, em que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$

onde o pico CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se a menos de 5 por cento do polímero tem um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é 30°C ; ou

(c) sendo caracterizado por uma recuperação elástica, Re , em porcentagem em 300 por cento de tensão e 1 ciclo medido com um filme moldado por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina e tendo uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando interpolímero de etileno/ α -olefina são substancialmente livres de uma fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ ou}$$

(d) tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizado em que a fração tendo um conteúdo de comonômero molar de pelo menos 5 por cento maior do que de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, em que o referido interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tendo um índice de fusão, densidade, e

conteúdo de comonômero molar (baseado no polímero inteiro) dentro de 10 por cento do que o interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(e) tendo um módulo de armazenamento a 25 °C, G' (25 °C), e um módulo de armazenamento a 100 °C, G' (100 °C), em que a razão de G' (25 °C) a G' (100 °C) sendo na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

[20] Esse copolímero de bloco de olefina, por exemplo, interpolímero de etileno/ α -olefina pode também:

(a) tem uma fração molecular que elui entre 40 °C e 130 °C quando fracionada usando TREF, caracterizado em que a fração tendo um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3; ou

(b) tem um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3.

[21] Em certas modalidades, a poliolefina pode, por exemplo, compreender uma ou mais poliolefinas polares, tendo um grupo polar como um comonômero ou monômero enxertado. Poliolefinas polares exemplares incluem, entre outras, copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) e de etileno-ácido metacrílico, como aqueles disponíveis sob os nomes comerciais PRIMACOR, comercialmente disponível de The Dow Chemical Company, NUCREL, comercialmente disponível de E.I. DuPont de Nemours, e ESCOR, comercialmente disponível de ExxonMobil Chemical Company e descrito nas Patentes US 4.599.392, 4.988.781, e 5.938.437, cada um dos quais é incorporado aqui como referência em sua totalidade. Outros polímeros base exemplares incluem, entre outros, copolímero de etileno acrilato de etil (EEA), etileno

metacrilato de metil (EMMA), e etileno acrilato de butil (EBA).

[22] Em uma modalidade, a poliolefina polar pode ser selecionada do grupo que consiste em copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno-ácido metacrílico, e combinações dos mesmos, e o agente de estabilização pode, por exemplo, compreender uma poliolefina polar selecionada do grupo que consiste em copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno-ácido metacrílico, e combinações dos mesmos; contanto que, no entanto, esse polímero base pode, por exemplo, ter um número ácido menor, medido de acordo com ASTM D-974, do que o agente de estabilização.

[23] Em certas modalidades, a poliolefina pode conter de 0,5 a 100% em peso de poliolefina modificada, ou funcionalizada. Todos os valores e subfaixas de 0,5 a 100% em peso são incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, a quantidade de poliolefina modificada pode variar de um limite inferior de 0,5, 1, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 ou 95% em peso de poliolefina total para um limite superior de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 60, 70, 80, 90 ou 100% em peso de poliolefina total.

[24] Em várias modalidades, a funcionalização da poliolefina pode ser realizada na fusão, em solução, na extrusora quando a poliolefina é dispersa em meio fluido, no estado sólido, em um estado intumescido e afins. Será entendido que a funcionalização irá resultar em algum nível de reticulação.

[25] Os polímeros de olefina e/ou as partículas de polímero compósito podem ser modificados por enxertia, hidrogenação, reações de inserção de nitreno típicas, ou outras reações de funcionalização, bem conhecidas pelos especialistas na técnica. Funcionalizações preferenciais são reações de enxertia usando um mecanismo de radical livre. Como usado aqui, o termo

“poliolefina funcionalizada” significa um polímero de olefina ou o componente de poliolefina de uma partícula de polímero compósito que foi modificada ou funcionalizada de acordo com qualquer uma destas reações de funcionalização.

[26] Uma variedade de espécies radicalmente para enxertar pode ser ligada ao polímero, individualmente, ou como enxertos relativamente curtos. Estas espécies incluem moléculas insaturadas, cada uma contendo pelo menos um heteroátomo. Estas espécies incluem, entre outras, anidrido maleico, dibutil maleato, di-ciclohexil maleato, di-isobutil maleato, dioctadecil maleato, N-fenilmaleimida, anidrido citracônico, anidrido tetra-hidroftálico, anidrido bromomaleico, anidrido cloromaleico, anidrido náutico, anidrido metilnático, anidrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, dietil fumarato, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, e ésteres, imidas, sais, e adutos de Diels-Alder dos mesmos destes compostos. Estas espécies também incluem compostos de silano.

[27] Espécies radicalmente para enxertar da classe do silano de materiais podem ser ligadas ao polímero, individualmente, ou como enxertos relativamente curtos. Estas espécies incluem, entre outras, vinilalcoxissilanos, viniltrimetoxissilano, viniltri-etoxissilano, viniltriacetoxissilano, viniltriclorossilano, e afins. Geralmente, os materiais dessa classe incluem, entre outros, grupos hidrolisáveis, como grupos alcoxi, aciloxi, ou haleto, ligados ao silício. Materiais dessa classe também incluem grupos não hidrolisáveis, como grupos alquil e siloxi, ligados ao silício. Outras espécies radicalmente para enxertar podem ser ligadas ao polímero, individualmente, ou como enxertos curtos a longos. Estas espécies incluem, entre outras, ácido metacrílico; ácido

acrílico; adutos de Diels-Alder de ácido acrílico; metacrilatos incluindo metil, etil, butil, isobutil, etilhexil, lauril, estearil, hidroxietil, e dimetilaminoetil; acrilatos incluindo metil, etil, butil, isobutil, etilhexil, lauril, estearil e hidroxietil; glicidil metacrilato; metacrilatos trialquoxissilano, como 3-(metacriloxi) propiltrimetoxissilano e 3-(metacriloxi)propil-trietoxissilano, metacriloximetiltrimetoxissilano, metacriloximetiltriethoxissilano; acrilonitrila; 2-isopropenil-2-oxazolina; estireno; alfa.- metilestireno; viniltolueno; dicloroestireno; N-vinilpirrolidinona, acetato de vinil, metacriloxipropiltrialcoxissilanos, metacriloximetiltrialcoxissilanos e cloreto de vinil.

[28] Um processo de enxertia térmica é um método para a reação, no entanto, outros processos de enxerto podem ser utilizados, como fotoiniciação, incluindo as diferentes formas de radiação, e-feixe, ou geração de radical redox.

[29] A funcionalização pode ocorrer através de um mecanismo de radicais livres, com o auxílio de peróxidos, por exemplo, mas também pode ocorrer no grupo insaturado terminal (por exemplo, grupo vinil) ou um grupo de insaturação interna, quando esses grupos estão presentes no polímero. Essa funcionalização inclui, entre outras, hidrogenação, halogenação (como cloração), ozonização, hidroxilação, sulfonação, carboxilação, epoxidação, e reações de enxertia. Quaisquer grupos funcionais, como halogênio, amina, amida, éster, ácido carboxílico, éter, silano, siloxano, e assim por diante, ou compostos insaturados funcionais, como anidrido maleico, podem ser adicionados através de uma insaturação terminal ou interna através de química conhecida. Outros métodos de funcionalização incluem aqueles

divulgados nas seguintes Patentes US 5.849.828, "Metalation and Functionalization of Polymers and Copolymers;" 5.814.708, intitulada, "Process for Oxidative Functionalization of Polymers Containing Alkylstyrene;" e 5.717.039, intitulada, "Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof". Cada uma dessas patentes é incorporada como referência, aqui, em sua totalidade.

[30] Existem vários tipos de compostos que podem iniciar reações de enxertia por decomposição para formar radicais livres, incluindo compostos contendo azo, peroxiácidos carboxílicos e peroxiésteres, alquil hidroperóxidos, e dialquil e diacil peróxidos, entre outros. Muitos destes compostos e suas propriedades foram descritos (Referência: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4th ed., Wiley, New York, 1999, Section II, pp. 1-76.). É preferencial para a espécie que é formada pela decomposição do iniciador ser um radical livre baseado em oxigênio. É mais preferencial para o iniciador a ser selecionado de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetais, peróxidos dialquil, e peróxidos diacil.

[31] O anidrido maleico, bem como muitas outras espécies contendo heteroátomo insaturado, pode ser enxertado ao polímero por qualquer método convencional, geralmente na presença de um iniciador de radicais livres, por exemplo, o peróxido e compostos das classes azo, etc., ou por radiação ionizante. Iniciadores orgânicos são preferenciais, como qualquer um dos iniciadores de peróxido, como, peróxido de dicumil, peróxido de di-terc-butil, t-butil perbenzoato, peróxido de benzoil, hidroperóxido de cumeno, peroxoato de t-butil, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butil peroxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butil peroxi)-3-hexino, peróxido de

lauril, peracetato de terc-butil. Um composto azo adequado é 2,2'-azobis(isobutironitrila). Os iniciadores orgânicos têm reatividades diferentes em temperaturas diferentes, e podem gerar diferentes tipos de radicais livres para enxertia. Um especialista na técnica pode selecionar o iniciador orgânico apropriado conforme necessário para as condições de enxertia.

[32] A quantidade e o tipo de iniciador, a quantidade de anidrido maleico, bem como as condições de reação, incluindo temperatura, tempo, cisalhamento, meio ambiente, aditivos, diluentes e afins, utilizados no processo de enxertia, podem afetar a estrutura final do polímero maleado. Por exemplo, o grau de anidrido maleico/anidrido succínico, seus oligômeros, e seus derivados, incluindo produtos de hidrólise, enxertados no polímero transplantado pode ser influenciado pelas considerações acima mencionadas. Além disso, o grau e tipo de ramificação, e a quantidade de reticulação, também pode ser influenciado pelas condições e concentrações de reação. A composição do interpolímero de olefina base também pode desempenhar um papel na estrutura final do polímero maleado. A estrutura resultante afetará, por sua vez, as propriedades e o uso do produto final. Normalmente, a quantidade de iniciador e anidrido maleico empregado não excederá aquela que é determinada para fornecer o nível desejado de maleação e fluxo de fusão desejado, cada um necessário para o polímero funcionalizado e seu uso posterior.

[33] A reação de enxertia deve ser realizada sob condições que maximiza enxertos para a estrutura do polímero, e minimiza reações laterais, como a homopolimerização do agente de enxertia, que não é enxertado para o interpolímero de olefina. Não é incomum que alguma fração do anidrido maleico (e/ou seus derivados) não enxerte para o interpolímero de olefina, e

geralmente é desejado que o agente de enxerto não reagido seja minimizado. Os reagentes de enxertia como peróxido e ácido maleico podem ser adicionados para a dispersão de poliolefina, e a reação de enxertia pode ser realizada na fusão, em solução, na extrusora quando estiver em um estado de dispersão, no estado sólido, em um estado intumescido, e afins. A maleação pode ser realizada em uma grande variedade de equipamentos, como, entre outros, extrusora de parafuso duplo, extrusoras de parafuso único, Brabenders, reatores de lote, e afins.

[34] Polímeros enxertados de anidrido maleico preferenciais incluem os polímeros AMPLIFY (disponíveis de The Dow Chemical Company). Exemplos adicionais incluem FUSABOND (disponível a partir de E.I. DuPont de Nemours), EXXELOR (disponível a partir de ExxonMobil Chemical Company) e POLYBOND (disponível a partir de Chemtura Corporation) e LICOCENE (disponível a partir de Clariant International Ltd.).

[35] Em uma modalidade, o polímero enxertado com anidrido maleico compreende de 0,3 por cento em peso a 10,0 por cento em peso de anidrido maleico enxertado, com base no peso total do polímero enxertado. Em outra modalidade, o polímero enxertado com anidrido maleico é um polímero baseado em etileno enxertado com anidrido maleico. Em outra modalidade, o polímero enxertado com anidrido maleico é um interpolímero de etileno/ α -olefina enxertado com anidrido maleico.

[36] Modalidades adicionais da invenção fornecem interpolímeros de olefina enxertados com outros compostos contendo carbonil. Em uma modalidade, estas interpolímeros de olefina enxertados podem ter distribuições de peso molecular e/ou densidades iguais, ou semelhantes, àqueles descritos acima para os interpolímeros de olefina enxertados com anidrido

maleico. Em outra modalidade, estas interpolímeros olefina enxertados são preparados usando quantidades iguais ou semelhantes de iniciador e composto de enxerto como aqueles usados para os interpolímeros de olefina enxertados com anidrido maleico, conforme descrito acima. Em outra modalidade, estas interpolímeros de olefina enxertados contêm níveis iguais ou semelhantes de composto enxertado quanto ao anidrido maleico enxertado, como descrito acima.

[37] Compostos contendo carbonil adicionais incluem, entre outros, dibutil maleato, di-ciclohexil maleato, di-isobutil maleato, dioctadecil maleato, N-fenilmaleimida, anidrido citracônico, anidrido tetra-hidroftálico, anidrido bromomaleico, anidrido cloromaleico, anidrido náutico, anidrido metilnádico, anidrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, dietil fumarato, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, e ésteres dos mesmos, imidas dos mesmos, sais dos mesmos, e adutos de Diels-Alder dos mesmos.

[38] Modalidades adicionais da invenção fornecem interpolímeros de olefina enxertados com outros compostos contendo carbonil. Em uma modalidade, estas interpolímeros de olefina enxertados podem ter distribuições de peso molecular e/ou densidades iguais, ou semelhantes, àqueles descritos acima para os interpolímeros de olefina enxertados com anidrido maleico. Em outra modalidade, estas interpolímeros olefina enxertados são preparados usando quantidades iguais ou semelhantes de iniciador e composto de enxerto como aqueles usados para os interpolímeros de olefina enxertados com anidrido maleico, conforme descrito acima. Em outra modalidade, estas interpolímeros de olefina enxertados contêm níveis iguais ou semelhantes de composto enxertado quanto ao anidrido maleico

enxertado, como descrito acima.

[39] Compostos contendo carbonil adicionais incluem, entre outros, dibutil maleato, di-ciclohexil maleato, di-isobutil maleato, dioctadecil maleato, N-fenilmaleimida, anidrido citracônico, anidrido tetra-hidroftálico, anidrido bromomaleico, anidrido cloromaleico, anidrido náutico, anidrido metilnádico, anidrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, dietil fumarato, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, e ésteres dos mesmos, imidas dos mesmos, sais dos mesmos, e adutos de Diels-Alder dos mesmos.

[40] Em uma modalidade, a invenção fornece interpolímeros de olefina enxertados com pelo menos um composto silano. O interpolímero de olefina enxertado com silano pode ou não conter pequenas quantidades de produto de hidrólise e/ou outros derivados.

[41] Os especialistas na técnica reconhecerão que a lista acima é uma listagem não abrangente de poliolefinas exemplares. Será apreciado que o escopo da presente invenção é restringido pelas reivindicações somente.

Reticulador

[42] As poliolefinas funcionalizadas divulgadas aqui também podem ser modificadas por vários processos de aumento de cadeia e reticulação, incluindo, entre outros, sistemas de cura baseados em peróxido, silano, enxofre, radiação, ou azida. Uma descrição completa das diversas tecnologias de reticulação é descrita na Patente US 5.869.591 e 5.977.271, ambas as quais são aqui incorporadas como referência em sua totalidade. Em várias modalidades, a reticulação da poliolefina pode ser realizada na fusão, em solução, na extrusora quando a poliolefina é dispersa em meio fluido, no estado sólido, em um estado intumescido e

afins. Poderia ser entendido que a poliolefina pode ser reticulada com ou sem funcionalização da poliolefina.

Agente Estabilizador

[43] A dispersão aquosa ainda compreende pelo menos um ou mais agentes estabilizadores, também referidos como agentes de dispersão, para promover a formação de uma dispersão estável. O agente estabilizador pode preferencialmente ser um agente estabilizador externo. A dispersão aquosa compreende 2 a 25 por cento em peso de um ou mais agente estabilizadores, com base no peso total do conteúdo sólido da dispersão. Todos os valores individuais e subfaixas de 2 a 25 por cento em peso estão incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, a porcentagem em peso pode ser de um limite inferior de 2,5, 7, 9, 11, 14, 19 ou 24 por cento em peso a um limite superior de 4, 6, 8 10, 15, 20 ou 25 por cento em peso. Por exemplo, a dispersão pode compreender de 2 a 25, ou em alternativa de 1 a 5, ou em alternativa de 3 a 10, ou em alternativa de 2 a 8 por cento, ou em alternativa de 5 a 20 por cento, ou em alternativa de 10 a 20 por cento em peso de um ou mais agentes estabilizadores, com base no peso total do conteúdo de sólido da dispersão. Em modalidades selecionadas, o agente estabilizador pode ser um tensoativo, um polímero, ou misturas dos mesmos. Em certas modalidades, o agente estabilizador pode ser um polímero polar, tendo um grupo polar como um comonômero ou um monômero enxertado. Em modalidades exemplares, o agente estabilizador compreende uma ou mais poliolefinas polares, tendo um grupo polar como um comonômero ou monômero enxertado. Agentes estabilizadores poliméricos exemplares incluem, entre outros, copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) e de etileno-ácido metacrílico, como aqueles disponíveis sob os nomes comerciais PRIMACOR, comercialmente

disponível de The Dow Chemical Company, NUCREL, comercialmente disponível de E.I. DuPont de Nemours, e ESCOR, comercialmente disponível de ExxonMobil Chemical Company e descrito nas Patentes US 4.599.392, 4.988.781, e 5.938.437, cada um dos quais é incorporado aqui como referência em sua totalidade. Outros agentes estabilizadores poliméricos exemplares incluem, entre outros, copolímero de etileno acrilato de etil (EEA), etileno metacrilato de metil (EMMA), e etileno acrilato de butil (EBA). Outro copolímero de etileno-ácido carboxílico pode também ser utilizado. Os especialistas na técnica reconhecerão que um número de outros polímeros úteis também pode ser utilizado.

[44] Outros agentes estabilizadores que podem ser utilizados incluem, entre outros, ácidos graxos de cadeia longa, sais de ácido graxo, ou ésteres de alquil de ácido graxo tendo de 12 a 60 átomos de carbono. Em outras modalidades, os ácidos graxos de cadeia longa ou sal de ácido graxo podem ter de 12 a 40 átomos de carbono.

[45] O agente estabilizador pode, opcionalmente, ser totalmente ou parcialmente neutralizado com um agente neutralizante. Em certas modalidades, a neutralização do agente estabilizador, como um ácido graxo de cadeia longa ou EAA, pode ser de 25 a 200 por cento em uma base molar; ou, em alternativa, pode ser de 50 a 110 por cento em uma base molar. Por exemplo, por EAA, o agente neutralizante pode ser uma base, como hidróxido de amônia ou hidróxido de potássio, por exemplo. Outros agentes neutralizantes podem incluir hidróxido de lítio ou hidróxido de sódio, por exemplo. Em outra alternativa, o agente neutralizante pode, por exemplo, ser um carbonato. Em outra alternativa, o agente neutralizante pode, por exemplo, ser qualquer amina como monoetanolamina, ou 2-amino-2-metil-1-

propanol (AMP). Aminas úteis em modalidades divulgadas aqui podem incluir monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, e TRIS AMINO (cada um disponível de Angus), NEUTROL TE (disponível de BASF), bem como triisopropanolamina, diisopropanolamina, e N, N-dimetiletanolamina (cada um disponível de The Dow Chemical Company, Midland, MI). Outras aminas úteis podem incluir amônia, monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina, mono-n-propilamina, dimetil-n-propilamina, N-metanol amina, N-aminoetiletanolamina, N-metildietanolamina, monoisopropanolamina, N, N-dimetil propanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, tris(hidroximetil)-aminometano, N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxilpropil) etilenodiamina, 1,2-diaminopropano. Em algumas modalidades, misturas de aminas ou misturas de aminas e tensoativos podem ser usadas. Os especialistas na técnica irão apreciar que a seleção de um agente neutralizante apropriado depende da composição específica formulada, e que essa escolha é dentro do conhecimento dos especialistas na técnica.

[46] Agentes estabilizadores adicionais que podem ser úteis na prática da presente invenção incluem, entre outros, tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, ou tensoativos não iônicos. Exemplos de tensoativos aniônicos incluem, entre outros, sulfonatos, carboxilatos, e fosfatos. Exemplos de tensoativos catiônicos incluem, entre outros, aminas quaternárias. Exemplos de tensoativos não iônicos incluem, entre outros, copolímeros de bloco contendo tensoativos de silicone e óxido de etileno. Agentes estabilizadores úteis na prática da presente invenção podem ser tensoativos externos ou tensoativos internos. Tensoativos externos são tensoativos que não se tornam quimicamente reagidos na poliolefina durante a preparação da

dispersão. Exemplos de surfactantes externos úteis aqui incluem, entre outros, sais de ácido sulfônico dodecil benzeno e sal de ácido lauril sulfônico. Tensoativos internos são tensoativos que se tornam quimicamente reagidos na poliolefina durante a preparação da dispersão. Um exemplo de um tensoativo interno útil aqui inclui o ácido 2,2-dimetilol propiônico e seus sais. Tensoativos adicionais que podem ser úteis na prática da presente invenção incluem tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, tensoativos não iônicos, ou combinações dos mesmos. Vários tensoativos comercialmente disponíveis podem ser utilizados em modalidades divulgadas aqui, incluindo: OP-100 (um estearato de sódio), OPK-1000 (um estearato de potássio) e OPK-181 (um oleato de potássio), cada um disponível de RTD Hallstar; UNICID 350, disponível a partir de Baker Petrolite; DISPONIL FES 77-IS e DISPONIL TA-430, cada um disponível de Cognis; RHODAPEX CO-436, SOPROPHOR, 4D384, 3D-33 e 796/P, RHODACAL BX-78 e LDS-22, RHODAFAC RE-610 e RM-710 e SUPRAGIL MNS/90, cada um disponível de Rhodia; e TRITON QS-15, TRITON W-30, DOWFAX 2A1, DOWFAX 3B2, DOWFAX 8390, DOWFAX C6L, TRITON X-200, TRITON XN-45S, TRITON H-55, TRITON GR-5M, TRITON BG-10, e TRITON CG-110, cada um disponível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Meio Fluido

[47] A dispersão ainda compreende um meio fluido. O meio fluido pode ser qualquer meio; por exemplo, o meio fluido pode ser água. A dispersão da presente invenção compreende 35 a 80 por cento em volume de meio fluido, com base no volume total da dispersão. Em modalidades particulares, o conteúdo de água pode ser na faixa de 35 a 75, ou em alternativa de 35 a 70, ou em alternativa de 45 a 60 por cento em volume, com base no volume

total da dispersão. O conteúdo de água da dispersão pode preferencialmente ser controlado para que o conteúdo de sólidos (poliolefina mais agente estabilizador) seja entre cerca de 1 por cento a cerca de 74 por cento em volume. Em modalidades particulares, as faixas de sólido podem ser entre cerca de 10 por cento a cerca de 70 por cento em volume. Em outras modalidades particulares, a faixa de sólidos está entre cerca de 20 por cento a cerca de 65 por cento em volume. Em outras modalidades, a faixa de sólidos está entre cerca de 25 por cento a cerca de 55 por cento em volume.

Componentes adicionais

[48] Em algumas modalidades, a dispersão aquosa ainda pode compreender opcionalmente uma ou mais composições ligantes como látex acrílico, látex acrílico de vinil, látex acrílico de estireno, látex de etileno de acetato de vinil e combinações dos mesmos; opcionalmente um ou mais enchimentos; opcionalmente, um ou mais aditivos; opcionalmente, um ou mais pigmentos, por exemplo, dióxido de titânio, mica, carbonato de cálcio, sílica, óxido de zinco, vidro moído, alumínio triidratado, talco, trióxido de antimônio, cinzas volantes, e argila; opcionalmente, um ou mais cossolventes, por exemplo, glicóis, éter glicol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanedial, álcoois, espíritos minerais e ésteres de benzoato; opcionalmente um ou mais dispersantes, por exemplo, aminoálcoois e policarboxilato; opcionalmente um ou mais surfactantes; opcionalmente um ou mais antiespumantes; opcionalmente, um ou mais conservantes, por exemplo, biocidas, antibolor, fungicidas, algicidas e combinações dos mesmos; opcionalmente um ou mais espessantes, por exemplo, espessantes baseados em celulose como hidroxietil celulose, emulsões solúveis alcaloides hidrofobicamente

modificadas (espessantes HASE como UCAR POLYPHOBE TR-116) e espessantes de uretano etoxilado hidrofobicamente modificados (HEUR); ou opcionalmente agentes neutralizantes, por exemplo, hidróxidos, aminas, amônia, e carbonatos.

Formando a Dispersão aquosa

[49] A dispersão aquosa pode ser formada por qualquer método reconhecido por especialistas na técnica. Em uma modalidade, uma ou mais poliolefina, uma ou mais subpartícula e opcionalmente um ou mais agentes estabilizadores são fundidos-amassados em uma extrusora juntamente com água e um agente neutralizante, como amônia, hidróxido de potássio, ou uma combinação dos dois para formar uma dispersão. Em outra modalidade, uma ou mais poliolefinas e uma ou mais subpartículas são combinadas, e então o composto de poliolefina/subpartícula é fundido-amassado em uma extrusora na presença de um agente estabilizador opcional, água, e um ou mais agentes neutralizantes, formando assim uma dispersão. Em algumas modalidades, a dispersão é primeiro diluída para conter cerca de 1 a cerca de 3% em peso de água e então, posteriormente, mais diluída para compreender mais que cerca de 25% em peso de água.

[50] Qualquer meio de fusão-amassamento conhecido na técnica pode ser usado. Em algumas modalidades, uma amassadeira, um misturador BANBURY, extrusora de parafuso único, ou uma extrusora de vários parafusos, por exemplo, uma extrusora de parafuso duplo, é usada. Um processo para produzir as dispersões em conformidade com a presente invenção não é particularmente limitado. Por exemplo, uma extrusora, em certas modalidades, por exemplo, uma extrusora de parafuso duplo, é acoplada a um regulador de pressão traseira, bomba de fusão, ou bomba de engrenagem. Modalidades exemplares também fornecem um

reservatório de base e um reservatório de água inicial, cada um dos quais inclui uma bomba. Quantidades desejadas de base e água inicial são fornecidas do reservatório de base e do reservatório de água inicial, respectivamente. Qualquer bomba adequada pode ser usada, mas em algumas modalidades, por exemplo, uma bomba que fornece um fluxo de cerca de 150 cm³/min. a uma pressão de 240 bar é usada para fornecer a base e a água inicial para a extrusora. Em outras modalidades, uma bomba de injeção de líquido fornece um fluxo de 300 cm³/min. a 200 bar ou 600 cm³/min. a 133 bar. Em algumas modalidades, a base e água inicial são pré-aquecidas em um pré-aquecedor.

[51] Um ou mais poliolefinas, sob a forma de pellets, em pó, ou flocos, são alimentadas do alimentador para uma entrada da extrusora onde a resina é fundida ou combinada. Um ou mais subpartículas podem ser alimentadas simultaneamente com uma ou mais poliolefinas na extrusora através do alimentador; ou, em alternativa, uma ou mais subpartículas podem ser combinadas em uma ou mais poliolefinas, e então alimentadas na extrusora através do alimentador. Na alternativa, uma ou mais subpartículas adicionais podem ainda ser calibradas através de uma entrada antes da zona de emulsificação para o composto fundido compreendendo uma ou mais poliolefinas e opcionalmente uma ou mais subpartículas. Em algumas modalidades, o agente de dispersão é adicionado para uma ou mais poliolefinas através de e juntamente com a resina e em outras modalidades, o agente dispersante é fornecido separadamente para a extrusora de parafuso duplo. A fusão da resina é então liberada da mistura e zona de transmissão para uma zona de emulsificação da extrusora onde a quantidade inicial de água e a base a partir dos reservatórios de água e a base são adicionados através de uma

entrada. Em algumas modalidades, o agente de dispersão pode ser adicionado adicionalmente ou exclusivamente para o fluxo de água. Em algumas modalidades, mais água de diluição pode ser adicionada através da entrada de água do reservatório de água em uma diluição e zona de resfriamento da extrusora. Normalmente, a dispersão é diluída a pelo menos 30 por cento em peso de água na zona de resfriamento.

[52] Em outras modalidades, agentes reticuladores como peróxidos, juntamente com aditivos de funcionalização como ácido maleico podem ser injetados juntamente com a água de diluição, de forma que a temperatura alta na extrusora ou misturador/amassadeira de fusão poderiam reticular e/ou funcionalizar o grupo funcional. Além disso, a mistura diluída pode ser diluída qualquer número de vezes até que o nível de diluição desejado seja alcançado. Em algumas modalidades, água não é adicionada para a extrusora de parafuso duplo, mas sim para um fluxo contendo a fusão de resina após a fusão sair da extrusora. Desta forma, o acúmulo de pressão de vapor na extrusora é eliminado e a dispersão é formada em um dispositivo de mistura secundário como um misturador de estator de rotor.

[53] Ainda em outras modalidades, a dispersão de poliolefina é aquecida com ácido maleico e peróxidos orgânicos em um reator pressurizado em altas temperaturas (>120°C) de forma que os peróxidos reticulam as poliolefinas e também enxertam o ácido maleico para a poliolefina. Uma casca acrílica pode ser ainda adicionada para estas partículas funcionalizadas para formar partículas de compósito do tipo núcleo/casca.

[54] O produto de amassamento de fusão compreende partículas de polímero funcionalizadas e/ou reticuladas tendo um tamanho de partícula médio de volume de 150 nm a 2000 nm disperso na água.

Todos os valores e subfaixas de 150 nm a 2000 nm são incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, o tamanho de partícula pode variar de um limite inferior de 150, 350, 550, 750, 950, 1150, 1350, 1550, 1750 ou 1950 nm até um limite superior de 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 ou 2000 nm.

MONÔMEROS (MET) ACRÍLICOS

[55] Como usado aqui, o termo “(met)acrílico” significa acrílico ou metacrílico.

[56] Monômeros (met)acrílicos usados aqui incluem, a título de exemplo, C1-C18 (met)acrilatos, como, acrilato de butil, etilacrilato, acrilato de 2-etil hexil, acrilato de propil, acrilato de metil, acrilato de hexil, butilmetacrilato, metilmetacrilato, metacrilato de etilhexil, acrilato de estearil, acrilato de benzil, metacrilato de ciclohexil, metacrilato de isobornil, metacrilato de tetraidrofurfuril, metacrilato de ciclopentil, trifluoroetilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato e metacrilato de dicitlopentadienil e misturas dos mesmos, e combinações dos mesmos.

[57] Os monômeros (met)acrílicos podem ser funcionalizados, não funcionalizados ou uma combinação dos mesmos.

[58] Monômeros (met)acrílicos funcionalizados exemplares incluem, entre outros, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de glicidil, metacrilato de alil, metacrilato de hidroxietil, e acrilamida.

POLIMERIZAÇÃO DE EMULSÃO

[59] Condições de polimerização de emulsão são bem conhecidas na técnica. Processos de polimerização de emulsão tipicamente utilizam um ou mais tensoativos. Opcionalmente, tensoativos exemplares incluem, por exemplo, tensoativo de sulfonato de benzeno de dodecil sódio.

[60] Um ou mais agentes reticuladores e/ou de ligação de enxerto podem opcionalmente ser adicionados para a polimerização de emulsão. Agentes reticuladores exemplares incluem, por exemplo, divinilbenzeno; monômeros contendo o grupo vinil incluindo; triálil (iso)cianurato, e triálil trimelitato; compostos de (poli)alquilenoglicol di(met)acrilato incluindo dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA), dimetacrilato de dietileno glicol, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, di(met)acrilato de (poli)etileno glicol, di(met)acrilato de (poli)propileno glicol, di(met)acrilato de (poli)tetrametileno glicol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, e tri(met)acrilato de glicerol e misturas e combinação dos mesmos.

[61] Agentes de ligação de enxerto incluem, por exemplo, metacrilato de alil, maleato de dialil e acriloxipropionato de alil.

[62] Em uma modalidade alternativa, as partículas de polímero compósito da presente invenção podem ser usadas como um aditivo em uma resina de polímero de matriz. Essa resina de polímero de matriz pode incluir, por exemplo, policarbonato (PC) e misturas PC, poliésteres (como, tereftalato de polibutileno/tereftalato polietileno (PBT/PET) e ácido poliláctico), poliestireno (PS), copolímeros de estireno (como, acrilonitrila butadieno estireno (ABS)), polivinilcloreto (PVC), poliamidas (PA) (como, poliamida 6 e poliamida 66) e resinas de acetal (como copolímero POM).

PARTÍCULAS DE POLÍMERO COMPÓSITO

[63] Como usado aqui, o termo partículas de polímero compósito se refere às partículas preparadas a partir da polimerização da

emulsão de monômeros (met)acrílicos na presença de uma dispersão de poliolefina.

[64] Em uma modalidade, as partículas de polímero compósito têm uma estrutura reticulada.

[65] Em outra modalidade, as partículas de polímero compósito apresentam uma estrutura de núcleo/casca.

[66] Em outra modalidade, as partículas de polímero compósito têm um núcleo com uma estrutura de casca parcial.

[67] Ainda em outra modalidade, o componente de poliolefina da partícula de compósito de polímero é funcionalizado após a formação da dispersão de poliolefina, incluindo, por exemplo, durante o processo de polimerização de emulsão.

[68] Em uma modalidade alternativa, as partículas de polímero compósito têm uma estrutura de núcleo/casca em que o núcleo compreende poliolefina.

[69] Ainda em outra modalidade alternativa, as partículas de polímero compósito têm uma estrutura de núcleo/casca em que os monômeros (met)acrílicos se polimerizam para a poliolefina para formar pelo menos uma casca parcial em torno do núcleo da poliolefina.

[70] Em algumas modalidades, as partículas de polímero compósito podem conter de 50 a 95% em peso de unidades derivadas da olefina e de 5 a 50% em peso de unidades derivadas do (met)acrílico. Todos os valores individuais e subfaixas de 50 a 95% em peso são incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, as unidades derivadas de olefina podem ser de um limite superior de 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ou 95% em peso a um limite inferior de 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, ou 90% em peso. Por exemplo, as unidades derivadas da olefina podem variar de 50 a 95% em peso, ou em alternativa, as unidades derivadas da olefina

podem variar de 60 a 95% em peso, ou em alternativa, as unidades derivadas da olefina podem variar de 70 a 90% em peso, ou em alternativa, as unidades derivadas da olefina podem variar de 85 a 95% em peso, ou em alternativa, as unidades derivadas da olefina podem variar de 65 a 85% em peso. Todos os valores individuais e subfaixas de 5 a 50% em peso são incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, as unidades derivadas de (met)acrílico podem variar de um limite superior de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ou 50% em peso a um limite inferior de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, ou 45% em peso. Por exemplo, as unidades derivadas de (met)acrílico podem variar de 5 a 50% em peso, ou em alternativa, as unidades derivadas de (met)acrílico podem variar de 10 a 50% em peso, ou em alternativa, as unidades derivadas de (met)acrílico podem variar de 5 a 40% em peso, ou em alternativa, as unidades derivadas de (met)acrílico podem variar de 5 a 30% em peso, ou em alternativa, as unidades derivadas de (met)acrílico podem variar de 15 a 35% em peso.

[71] Em algumas modalidades das partículas de compósito, a fase met(acrítica) é parcialmente reticulada.

[72] Em algumas modalidades das partículas de compósito, a fase (met)acrítica tem uma Tg de pelo menos 50 °C. Todos os valores individuais e subfaixas de pelo menos 50 °C são incluídos aqui e divulgados aqui. Por exemplo, o Tg da fase (met)acrítica pode ser de pelo menos 50 °C, ou em alternativa, o Tg da fase (met)acrítica pode ser de pelo menos 50 °C, em alternativa, o Tg da fase (met)acrítica pode ser de pelo menos 60 °C, ou em alternativa, o Tg da fase (met)acrítica pode ser de pelo menos 70 °C, ou em alternativa, o Tg da fase (met)acrítica pode ser de pelo menos 80 °C a um limite superior de 125°C.

[73] A composição de polímero compósito pode ser usada como um aditivo em resinas de matriz para melhorar uma ou mais propriedades da resina de matriz. Essas propriedades incluem, por exemplo, resistência ao impacto, propriedades de temperatura fria, resistência às intempéries, estabilidade de cor, propriedades de alta temperatura, e processabilidade.

[74] Além disso, a composição de polímero compósito pode ser útil, com ou sem o uso de uma resina de matriz. Por exemplo, a composição de polímero compósito pode ser usada em revestimentos de lata, revestimentos, revestimentos de celulose, ligantes e têxteis não tecidos, revestimentos têxteis, tintas e pigmentos, filmes, absorventes, troca iônica, revestimento protetor ou adesivo de tapete, adesivo de fibra, produtos de limpeza e espumas.

Exemplos

[75] Os exemplos a seguir ilustram a presente invenção, mas não se destinam a limitar o escopo da invenção.

[76] Uma dispersão aquosa de poliolefina é preparada utilizando uma extrusora KWP (Krupp Werner & Pfleiderer Corp. (Ramsey, New Jersey) ZSK25 (25 mm de diâmetro de parafuso, 60 L/D girando a 450 rpm) de acordo com o procedimento a seguir. A resina de poliolefina de base (um copolímero de etileno-octeno), como ENGAGE 8200 da The Dow Chemical Company (densidade= 0,87 g/cm³, índice fluidez = 5 (190°C/ 2,16 kg), temperatura de transição vítrea (Tg) = -53 °C) e polietileno maleado (como LICOCENE PE MA 4351 de Clariant International Ltd. (Muttentz, Switzerland)) são fornecidos para a garganta de alimentação da extrusora através de um alimentador de perda de peso de Schenck Mechatron e um alimentador volumétrico de Schenck, respectivamente. Os polímeros são misturados fundidos, e então

emulsionados na presença do fluxo aquoso inicial e um sulfato de lauril éter (2EO) (Empicol ESB 70 de Huntsman Corporation) a alta pressão. Além disso, uma mistura de peróxido, como LUPEROX 101, e/ou ácido maleico é adicionada a esta zona da extrusora, para que o peróxido reticule as partículas, e/ou reticule as partículas como bem como enxerte o anidrido maleico para a superfície das partículas. LUPEROX 101 está disponível de uma variedade de fontes, como Arkema, Inc. e Sigma-Aldrich Co., LLC.

[77] A fase de emulsão então é transportada para frente para a diluição e zona de resfriamento da extrusora onde a água de diluição adicional é adicionada para formar as dispersões aquosas tendo conteúdos de nível de sólido na faixa de menos que 70 por cento em peso. O fluxo inicial aquoso, e a água de diluição são todos fornecidos por bombas de seringa dupla Isco (de Teledyne Isco, Inc. (Lincoln, Nebraska, EUA)). A temperatura de barril da extrusora é definida como 150 °C. Uma solução de ácido maleico (1,75%) e peróxido de LUPEROX 101 (0,2%) é injetada antes da saída da dispersão da extrusora, com as percentagens baseadas nos sólidos da dispersão. Após a dispersão sair da extrusora, é ainda resfriado e filtrado através de um filtro de saco de tamanho de malha de 200 µm. A análise do tamanho de partícula pode ser feita com Dimensionador de Partícula de Espalhamento de Luz de Laser Beckman Coulter LS 13320 (Beckman Coulter Inc., Fullerton, California) usando o procedimento padrão para obter o tamanho de partícula médio de volume.

Tabela 1. Resumo das Dispersões de Poliolefina

	ENGAGE 8200	LICOCENE PE MA	Sulfato de lauril éter	LUPEROX 101*	Ácido maleico*
--	----------------	-------------------	---------------------------	-----------------	-------------------

	(parte)	4351	(2EO)		
Dispersão 1	80	16	4	0,2	1,75
Dispersão 2	88	10	2	0,15	1,5

*Pode ser adicionado a jusante na extrusora após a formação de partículas de poliolefina

[78] Polímero de núcleo/casca de compósito de poliolefina(met)acrílico é produzido usando polimerização de emulsão usando a dispersão de poliolefina aquosa como uma semente para produzir uma composição de polímero de núcleo/casca inventiva de acordo com o procedimento a seguir.

[79] Todas as polimerizações são realizadas por carregamento em um reator de balão de fundo redondo com a quantidade indicada como sólidos da dispersão de poliolefina na Tabela 1 e purgando com gás nitrogênio mantendo a 65°C. Solução de catalisador é adicionada no reator, com agitação. A reação é realizada por pré-mistura dos monômeros indicados (incluindo monômeros funcionais, bem como monômeros de reticulação) e preparação de uma emulsão de monômero nas proporções indicadas na Tabela 1 e injeção da mistura no reator durante 60 minutos. Ao mesmo tempo, um par de catalisador redox é alimentado no reator, como um iniciador de radicais livres durante 90 min. A reação é mantida a 60 °C por 90 min e então permitida para resfriar a 25 °C e filtrada por um filtro de 190 µm. A dispersão resultante seria composta de partículas de poliolefina contendo PMMA com base em casca acrílica, com 15% em peso em relação à poliolefina.

Tabela 2. Composição de Polimerização de Emulsão Semeada

Carga do Reator	Água deionizada (água DI) 811,35 g Dispersão de poliolefina 2 na Tabela 1 (50,8% em peso de sólido) 2700 g
Catalisador (dose)	FeSO ₄ 0,135 g Água deionizada 5,4 g
Emulsão de Monômero:	Água DI: 49,5 g Sulfonato de sódio dodecil 1,88 g Metacrilato de etilhexil (EHA) 12,33 g Metilmetacrilato (MMA) 190,35 g Ácido metacrílico (MAA) 12,33 g Metacrilato de <u>3-(trimetoxosilol)propol</u> 1,03 g <u>Dimetacrilato de etileno glicol</u> (EGDMA) 2,06 g
Iniciadores (coalimentados)	Peróxido de t-butil (70% ativo) 0,99 g dissolvido em 27 g de água deionizada Sulfoxilato de formaldeído de sódio 0,69 g dissolvido em 27 g de água deionizada

[80] Alterando a razão dos monômeros para olefina, partículas de poliolefina com casca acrílica baseada em PMMA (10-40% em peso em relação à poliolefina) podem ser obtidas.

[81] A composição de polímero núcleo/casca inventiva é seca por pulverização de acordo com o procedimento a seguir. Um atomizador de bocal de dois fluídos equipado em um secador de pulverizador Mobile Minor (GEA Process Engineering Inc. (Copenhagen, Denmark)). A pressão de nitrogênio ao bocal é fixada em 1 bar com 50% fluxo que é equivalente a 6,0 kg/hora de fluxo de ar. Um frasco de vidro é colocado sob o ciclone com a válvula na parte inferior do ciclone aberto. Dispersão olefina-acrílica (~40% em peso de sólido) é então bombeado para a câmara aquecida por uma bomba de alimentação de emulsão. O experimento

de secagem por pulverizador é realizado em ambiente de N₂ com uma temperatura de entrada fixada a 120 °C, e a temperatura de saída é controlada a 40 °C, por meio do ajuste da taxa de alimentação da dispersão. Enquanto isso, a superfície hidrofóbica modificada com CaCO₃ (WINNOFIL® S, de Solvay Chemicals (Brussels, Belgium)) é alimentada na câmara como um agente antiaglomerante. O tamanho de partícula médio do pó seco deverá estar na faixa de 20-40 µm.

[82] A composição de polímero compósito inventivo (olefinas:acrílico = 100:15, fase acrílica 90,5%MMA/ MAA4%/EHA4%/1,5% dimetacrilato de etileno glicol e 0,5% em peso trimetilsilimetacrilato (TMOSMA) poderia ser usada como um modificador de impacto em policarbonato (141 LEXAN, comercialmente obtido de SABIC Americas, Inc. (Houston, Texas), índice de fusão 12 g/min).

Procedimento de composição

[83] O núcleo-casca de poliolefina enxertada é usado como modificador de impacto em policarbonato (como LEXAM 141R, disponível de Saudi Basic Industries Corporation (SABIC)) ou poliamida 6 (como ULTRAMID 8202, disponível de BASF). Antes da composição, as resinas são secas completamente 4 horas a 110°C em um secador de baixa pressão.

[84] A resina e o modificador de impacto em nível de adição de 5%, são combinados com Werner e Pfleiderer ZSK 30 extrusora de parafuso duplo de corotação (L/D=26).

[85] A resina e os modificadores são fornecidos para a garganta de alimentação da extrusora através os alimentadores K-Tron gravimétricos e então misturados fundidos. O fio extrudido é então resfriado e peletizado com uma granulometria (Sheer & Cie - Stuttgart 30).

[86] O perfil de temperatura da extrusora é tipicamente 260-270-280-285-290°C (do funil para a matriz) e a composição é feita com uma velocidade de rosca de 150 RPM e uma potência de 10 Kg/hr.

Métodos de Teste

[87] Métodos de teste incluem o seguinte:

A densidade de polímeros baseados em etileno é medida de acordo com ISO 1183.

A densidade de polímeros baseados em propileno é medida de acordo com ASTM D792.

O índice de fluidez é medido de acordo com ASTM D-1238.

[88] A presente invenção pode ser incorporada em outras formas sem se afastar do espírito e dos atributos essenciais da mesma e, nesse sentido, referência deve ser feita às reivindicações anexas, em vez de ao relatório descritivo acima, como indicando o escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero compósito, caracterizada pelo fato de que compreende:

o produto de polimerização em emulsão de:

(i) uma dispersão aquosa, compreendendo o produto de amassamento em fusão de uma ou mais poliolefinas, de 2 a 25% em peso de um ou mais agentes estabilizantes de dispersão, água e opcionalmente um agente neutralizante, e

(ii) um ou mais monômeros (met)acrílicos;

em que as uma ou mais poliolefinas têm uma Tg igual a ou menor que 50 °C e compreendem de 0,5 a 100% em peso de poliolefina funcionalizada; em que dita poliolefina funcionalizada é uma poliolefina enxertada com anidrido maleico e em que a funcionalização do componente de poliolefina funcionalizado ocorre antes da formação da dispersão aquosa, e

em que o produto de amassamento em fusão de uma ou mais poliolefinas compreende partículas de polímero tendo um tamanho de partícula médio de volume entre 150 nm e 2000 nm dispersas na água; e

em que os um ou mais monômeros (met)acrílicos são polimerizados em partículas de polímero para formar partículas de polímero compósito.

2. Composição de polímero compósito, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a uma ou mais poliolefinas são reticuladas com peróxidos durante a formação da dispersão aquosa.

3. Composição de polímero compósito, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a uma ou mais poliolefinas são reticuladas com peróxidos após a formação da dispersão aquosa.

4. Composição de polímero compósito, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão em peso da uma ou mais poliolefinas para o um ou mais monômeros (met)acrílicos está entre 60:40 e 95:5.

5. Composição de polímero compósito, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a poliolefina funcionalizada é preparada por um ou mais processos selecionados do grupo que consiste em geração de radical por graftização térmica, fotoiniciação e redox.

RESUMO**"COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO COMPÓSITO"**

Uma composição de polímero compósito compreendendo o produto de polimerização de emulsão de: (i) uma dispersão aquosa, compreendendo o produto de amassamento de fusão de uma ou mais poliolefinas, de 2 a 25% em peso de um ou mais estabilizadores de dispersão, água e opcionalmente um agente neutralizante, e (ii) um ou mais monômeros de (met)acrílico; em que as uma ou mais poliolefinas têm uma Tg igual ou menor que 50 °C e compreendem de 0,5 a 100% em peso de poliolefina funcionalizada; e em que o produto de amassamento de fusão (i) compreende partículas de polímero tendo um tamanho de partícula médio de volume entre 150 nm e 2000 nm disperso na água; e em que os um ou mais monômeros de (met)acrílico polimerizam para as partículas de polímero para formar partículas de polímero compósito usando um processo de polimerização de emulsão é fornecida.