



(11) *Número de Publicação:* PT 808856 E

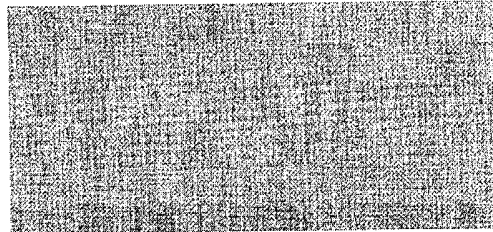
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08F279/04 A C08F287/00 B

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) <i>Data de depósito:</i> 1997.04.30	(73) <i>Titular(es):</i> ENICHEM S.P.A. PIAZZA DELLA REPUBBLICA, 16 I-20124 MILANO	IT
(30) <i>Prioridade:</i> 1996.05.21 IT MI961016		
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.11.26	(72) <i>Inventor(es):</i> ROBERTO NOCCI DAVIDE PRETI NICOLA VECCHINI ANNA GRAZIA ROSSI	IT IT IT IT
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.09.19	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA	PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE RESINA DE ABS

(57) *Resumo:*





DESCRIÇÃO

“Processo para a preparação de resinas de ABS”

O presente invento refere-se a um processo para a preparação de resinas de ABS.

Mais especificamente, o presente invento refere-se a um processo em contínuo e em solução em massa para a preparação de polímeros de ABS com distribuição multimodal das partículas da borracha contidas na matriz polimérica.

Ainda mais especificamente, o presente invento refere-se também a uma resina de ABS possuindo excelentes características mecânicas, tais como resistência ao impacto, módulo de elasticidade, ponto de ruptura, e resistência máxima à tracção em combinação com elevado brilho.

Os copolímeros vinil aromáticos reforçados com borracha, em particular borracha diénica, representam um grupo bem conhecido de tecnopolímeros no mercado e amplamente descrito na literatura. Exemplos específicos deste copolímeros são, por exemplo, copolímeros de estireno/acrilonitrilo contendo partículas de borracha, por exemplo polibutadieno, disperso na matriz polimérica, geralmente conhecidos como resinas de ABS.

Estes copolímeros podem ser preparados de acordo com vários processos de polimerização, que podem ser contínuos ou descontínuos, em emulsão, em massa, em solução ou com um processo combinado massa/suspensão.

O processo de polimerização em solução em massa e em contínuo é conhecido e descrito, por exemplo nas patentes U.S. 2694692, 3243481 e 3658946 e na publicação do pedido de patente europeia 400479. Este processo consiste em dissolver o material de borracha no monómero vinil aromático ou em mistura de monómeros, adicionando um iniciador de polimerização radicalar e opcionalmente um diluente inerte, seguindo-se a polimerização da solução resultante. Imediatamente após o início da reacção de polimerização, a solução do material de borracha na mistura de monómeros separa-se em duas fases, da qual a primeira fase, consistindo numa solução de borracha na mistura de monómeros mais o solvente forma, inicialmente, a fase contínua enquanto que a segunda fase, consistindo numa solução do copolímero resultante na mistura de monómeros mais solvente, permanece dispersa sob a forma de gotas na referida fase.

À medida que a polimerização, e em consequência a conversão prossegue, a quantidade da segunda fase aumenta à custa da primeira fase. Assim que o volume da segunda fase é igual ao da primeira, há uma alteração de fase, geralmente chamada de inversão de fase. Quando esta inversão de fase se dá, formam-se gotas da solução de borracha na solução de polímero. Estas gotas de solução de borracha por sua vez englobam pequenas gotas do que agora se tornou a fase contínua polimérica. Durante o processo existe também um enxerto da borracha na parte das cadeias de polímero.

A polimerização é geralmente efectuada em vários passos. No primeiro passo de polimerização, designado de pré-polimerização, a solução de borracha no monómero ou mistura de monómeros é polimerizada até se obter uma conversão que permita a inversão de fase. A polimerização é subsequentemente continuada até à conversão desejada.

A polimerização em solução em massa permite a produção de copolímeros vinilaromáticos em que a borracha é distribuída na matriz polimérica sob a forma de partículas, possuindo um bom equilíbrio de propriedades físico-mecânicas e um brilho elevado. Contudo, pelo menos no caso de copolímeros de ABS, não é possível alcançar os valores típicos dos produtos obtidos com o processo de síntese em emulsão.

Têm sido feitas e descritas na literatura várias tentativas para tentar e melhorar o equilíbrio entre as propriedades físico-mecânicas e o brilho do ABS. Por exemplo, foi feita uma tentativa para experimentar e seleccionar as borrachas, trabalhando com as que possuem baixa viscosidade ou borrachas em bloco (radial ou ramificada), tal como descrito nas patentes U.S. 4421895, 4587294 e 4639494 ou na publicação do pedido de patente europeia 277687. Outras tentativas conduziram a resinas de ABS com uma distribuição bimodal de partículas de borracha.

A publicação do pedido de patente europeia 412801 descreve um processo para a preparação em solução em massa e em contínuo de copolímeros reforçados com borracha (HIPS e ABS) possuindo uma distribuição bimodal de partículas. De acordo com este processo, são formados dois pré-polímeros separadamente em dois reactores paralelos do tipo de fluxo laminar com uma conversão de entre 10 a 50% dos monómeros iniciais.

O primeiro pré-polímero contém partículas de borracha com dimensões entre 0,05 a 1,5 micrómetros, o segundo pré-polímero contém partículas de borracha com dimensões entre 0,7 a 10 micrómetros. Os dois pré-polímeros são extractados em contínuo a partir dos respectivos reactores, misturados em proporção adequada e polimerizados em dois ou mais



reactores dispostos em série até que seja alcançado o grau de conversão desejado (65-80%). O solvente e os monómeros não convertidos são subsequentemente removidos por desvolatilização.

A proporção entre as duas correntes de pré-polímero deve ser tal que as partículas de borracha que derivam do primeiro pré-polímero formam de 50 a 95% em peso do teor de borracha do produto final. Os polímeros assim preparados possuem um maior equilíbrio de propriedades mecânicas/brilho do que os produtos obtidos através da mistura mecânica dos constituintes sós num extrusor.

Este processo provou ser particularmente vantajoso para preparar poliestireno resistente ao choque com uma elevada resiliência e brilho enquanto que é menos vantajoso para as resinas de ABS uma vez que não são obtidos valores de resiliência significativos. Adicionalmente, para os últimos produtos, os valores de brilho que são um parâmetro fundamental para a sua avaliação, não são proporcionados.

Uma outra desvantagem do processo descrito acima, em particular para processos que se relacionam com a produção de resinas de ABS, reside no facto de que, no que respeita à distribuição em planta tradicional das instalações, deve ser adicionado pelo menos um reactor de polimerização extra. É também necessário efectuar controlos de processo da morfologia formada e, acima de tudo, na fase de mistura dos dois pré-polímeros. Qualquer possível mau funcionamento produtivo nesta secção da instalação prejudica irremediavelmente a qualidade do produto.

A Requerente verificou agora que um novo processo para produzir copolímeros de ABS com uma estrutura bimodal ou multimodal, possuindo um excelente equilíbrio entre o brilho e as propriedades mecânicas, ultrapassa as desvantagens do estado da arte.

O presente invento refere-se assim a um processo para a preparação de ABS com uma distribuição multimodal das dimensões das partículas de borracha contidas na matriz polimérica que compreende:



- a) preparação de uma solução que consiste numa borracha linear dibloco do tipo S-B dissolvida numa mistura de monómeros compreendendo estireno e acrilonitrilo;
- b) alimentação à solução do passo (a) de pelo menos uma resina de ABS pré-formada, possuindo um diâmetro volumétrico médio (D_w) das partículas de borracha contidas na matriz polimérica de mais de 1,5 micrómetros;
- c) dissolução do ABS pré-formado na solução do passo (a);
- d) alimentação em contínuo da solução assim obtida para um reactor de polimerização para resinas de ABS;
- e) polimerização da solução final para produzir um ABS com uma morfologia multimodal.

O processo do presente invento pode ser realizado com uma instalação de polimerização convencional para ABS em solução em massa e em contínuo, consistindo em dois ou mais reactores do tipo fluxo laminar dispostos em série e um ou mais desvolatilizadores. Este tipo de instalação e os relativos processos de produção são descritos nas patentes U.S. 2694692, 3243481 e 3658946 ou na publicação do pedido de patente 400479.

De acordo com o processo do presente invento, para preparar a solução do passo (a), é usada uma borracha linear dibloco do tipo S-B, em que S representa um bloco polimérico não elastomérico derivando de um monómero vinilaromático, por exemplo estireno, com um peso molecular médio (M_w) entre 5.000 e 50.000, enquanto que B representa um bloco polimérico elastomérico derivando de um dieno conjugado, por exemplo butadieno, com um peso molecular médio (M_w) entre 2.000 e 250.000. Nestas borrachas, a quantidade de bloco S está entre 5 e 15% em peso no que respeita ao total da borracha S-B.

As borrachas S-B usadas no processo do presente invento possuem a característica de originar, em processos de solução em massa para a preparação de resinas de ABS, um copolímero com partículas de borracha possuindo um diâmetro volumétrico médio de 0,1-1,5 micrómetros.

A solução do passo (a) é preparada com técnicas convencionais, por dissolução da borracha dibloco na mistura de monómeros à temperatura ambiente ou a uma temperatura

não superior a 100°C. A quantidade de borracha, em correspondência com os processos de polimerização para resinas de ABS, está entre 5 e 30% em peso, preferencialmente 10-20%, do total da solução.

A mistura de monómeros, que actua como solvente da borracha dibloco, compreende estireno e acrilonitrilo. Na mistura, o acrilonitrilo está entre 5 e 40% em peso, preferencialmente entre 15 e 35%, enquanto que o estireno, em correspondência, está entre 95 e 55% em peso, preferencialmente entre 85 e 65%. Opcionalmente, o estireno pode ser parcialmente substituído até 50% em peso, com outro monómero vinilaromático, tal como por exemplo α -metilestireno, viniltolueno, cloroestirenos, ou com outros monómeros etilenicamente insaturados tais como, por exemplo, anidrido maleico. O acrilonitrilo pode também ser parcialmente substituído, até 50% em peso, com outro monómero acrílico tal como, por exemplo, um monómero seleccionado de ésteres alquílicos de ácido acrílico ou metacrílico, em que o grupo alquilo contém de 1 a 8 átomos de carbono.

Assim como os monómeros, o solvente pode conter um diluente adicional seleccionado de hidrocarbonetos aromáticos, que permanece líquido à temperatura de polimerização. Exemplos de diluentes são tolueno, etilbenzeno, xilenos, ou misturas destes produtos. Alternativamente, uma mistura de um composto apolar, por exemplo um ou mais dos hidrocarbonetos aromáticos mencionados atrás, e de um composto polar, pode ser usada como solvente. Um componente polar refere-se a um composto orgânico consistindo de carbono e hidrogénio e contendo um ou mais heteroátomos, tais como oxigénio ou azoto, na molécula. Este derivado é preferencialmente alifático, saturado e líquido à temperatura de polimerização, e é caracterizado por um valor de momento dipolar superior a $3 \cdot 10^{-30}$ C*m quando a sua molécula não é simétrica. As moléculas simétricas tais como o dioxano estão também incluídas neste grupo. Exemplos de componentes polares são: ciclo-hexanona, metiletilcetona, dietilcetona, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, acetato de etilo, acetato de butilo, tetra-hidrofurano, dioxano. Destes são preferidos o acetonitrilo e o propionitrilo. O teor de componente polar na mistura de solventes pode variar de 1 a 99% e preferencialmente de 5 a 50% em peso.

É adicionada pelo menos uma resina de ABS pré-formada, caracterizada por um diâmetro volumétrico médio das partículas de borracha contidas na matriz polimérica de mais do que 1,5 micrómetros, por exemplo entre 3 e 15 micrómetros, de acordo com o presente invento, à solução da borracha dibloco na mistura de monómeros. O ABS pré-formado é adicionado em quantidades de modo a formar 0,5-15% em peso do produto final.



A resina de ABS pré-formada é preferencialmente obtida por polimerização em massa contínua ou com um processo de suspensão em massa, e é caracterizada por um teor de fase de borracha não inferior a 20% em peso, por um MFI não inferior a $5 \text{ g}/10^7$, medido a $220^\circ\text{C}/10 \text{ kg}$ (ASTM D1238), e uma resistência ao impacto não inferior a 80 J/m num provete de $12,7 \text{ mm}$ (ASTM D256). Estes produtos estão também disponíveis no mercado, por exemplo sob a marca comercial SINKRAL série X2000, da Requerente.

Mesmo que o ABS com a distribuição antimodal de dimensões das partículas de borracha, do presente invento, possa ser preparado através de uma qualquer técnica convencional usada para produzir polímeros reticulados resistentes ao choque, tal como por exemplo por polimerização em massa, em solução e suspensão em massa, as vantagens são mais evidentes se a polimerização for efectuada em contínuo e em solução em massa.

De acordo com esta técnica de polimerização, a borracha e a resina de ABS pré-formada são dissolvidas nos monómeros na presença do solvente possível. Este último está presente numa quantidade de entre 0 e 100% em peso, com respeito ao total de monómeros, mais a borracha e o ABS pré-formado, e a solução resultante é sujeita a polimerização na presença de um iniciador.

A polimerização é geralmente efectuada em dois ou mais reactores verticais, tubulares agitados com fluxo laminar, dispostos em série. Os reactores tubulares verticais possuindo uma razão comprimento/diâmetro superior a 2 e preferencialmente entre 3 e 10, são preferidos.

Cada reactor é mantido a uma pressão superior àquela a que se dá a evaporação dos componentes alimentados. A pressão está geralmente entre 0,5 e 5 bares enquanto que a temperatura está entre 70 e 170°C .

É preferível obter na saída do primeiro reactor uma conversão de polimerização de 20-60% em peso, preferencialmente 25-50%, com respeito aos monómeros, e completar a polimerização nos reactores subsequentes.

Quando o grau de conversão desejado for atingido (65-95%), os solventes presentes e os monómeros não convertidos são removidos sob vácuo e a uma temperatura elevada (200 - 260°C), e o polímero resultante é extrudido através de uma fieira, arrefecido e cortado em grânulos com as dimensões desejadas. Os produtos gasosos removidos sob vácuo são

condensados e opcionalmente reciclados para o primeiro reactor ou para o dispositivo para dissolução da borracha e ABS.

A dissolução da borracha e da resina de ABS pré-formada na mistura monómero/solvente pode ser efectuada num misturador único ou em dois misturadores separados em que, no primeiro, mantido a uma temperatura não superior a 100°C, são introduzidos o estireno, solvente, borracha e resina de ABS pré-formada, e no segundo, que não é aquecido, são adicionados o iniciador de polimerização, o acrilonitrilo e possivelmente uma alíquota adicional de solvente.

Os iniciadores usados são os convencionais geralmente usados na polimerização de estireno, tal como por exemplo iniciadores de radicais peroxídicos orgânicos. Exemplos destes iniciadores são: peróxido de dibenzoílo, peroctoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de di-terc-butilo, peroxiciclo-hexano de 1,1'-di-terc-butilo. Estes iniciadores são adicionados em quantidades entre 0,005 e 0,5% em peso em relação aos monómeros.

O ABS preparado através do processo do presente invento compreende partículas de borracha possuindo uma distribuição bimodal dos diâmetros. Nesta distribuição é possível encontrar, com as técnicas usuais de microscopia electrónica de transmissão, uma primeira população possuindo um diâmetro volumétrico médio de entre 0,1 e 1,5 micrómetros, e uma segunda população com um diâmetro volumétrico médio de entre 1,5 e 12 micrómetros. As partículas possuem uma morfologia celular típica com oclusões de copolímeros enxertados e não enxertados.

O ABS com uma estrutura bimodal do presente invento possui um excelente equilíbrio das propriedades físico-mecânicas, tais como a resistência ao impacto à temperatura ambiente ou inferior a 0°C, o alongamento à ruptura, o ponto de ruptura e a carga de ruptura, o módulo de elasticidade e um elevado brilho. Para estas características, os ABS do invento são adequados para serem usados em todas as aplicações de alta qualidade, típicas do ABS obtido através do processo de emulsão.

Alguns exemplos ilustrativos são proporcionados a seguir para um melhor entendimento do presente invento e para a sua concretização. Nos exemplos, foram usados os seguintes métodos para a determinação das características dos copolímeros obtidos.



Propriedades mecânicas

Foram determinados a resiliência Izod com um entalhe a 23°C de acordo com a norma ASTM D256 em provetes com uma espessura de 3,2 mm e 12,7 mm: o alongamento à ruptura e o módulo de elasticidade de acordo com a norma ASTM D638.

Propriedades térmicas

A temperatura de amolecimento de Vicat a 5 kg em óleo foi determinada de acordo com a norma ISO 306.

Propriedades reológicas

O índice de escoamento em fusão (M.F.I.) foi determinado de acordo com a norma ASTM D1238, a 220°C e 10 kg.

Propriedades ópticas

O brilho foi determinado e medido de acordo com a norma ASTM D523-80 com um ângulo de incidência de 60° sobre uma amostra possuindo as dimensões de 10 cm x 10 cm x 3 mm. A amostra foi moldada por injeção a 215°C com um molde mantido a 35°C, possuindo uma superfície lisa, com um factor de aspereza da superfície de 0,02. A medida foi efectuada a 3,5 cm do lado da amostra oposto ao ponto de injeção.

Exemplo 1 (Referência)

Uma mistura consistindo dos produtos seguintes foi alimentada a um reactor agitado do tipo CFSTR, possuindo um volume de 1 litro:

- 53,5 partes em peso de estireno;
- 17,8 partes em peso de acrilonitrilo;
- 20,0 partes em peso de etilbenzeno;
- 0,10 partes em peso de um antioxidante fenólico (IRGANOX 1076);
- 0,02 partes em peso de um iniciador peroxídico (1,1'-di-t-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclo-hexano);
- 0,05 partes em peso de um agente de transferência de cadeia (t-dodecilmercaptano);
- 8,70 partes em peso de copolímero dibloco linear de poliestireno-polibutadieno possuindo um teor de poliestireno igual a 10% em peso e de polibutadieno igual a 90%



em peso; um peso molecular ponderal médio de 120.000, medido por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) usando a calibração de polibutadieno (constantes de Mark-Houwink: $k = 3,9 \times 10^{-4}$ e $a = 0,713$) e um peso molecular ponderal médio do bloco de poliestireno de cerca de 20.000, medido por GPC usando a calibração de poliestireno (constantes de Mark-Houwink: $k = 1,5 \times 10^{-4}$ e $a = 0,7$).

A mistura resultante foi alimentada a uma temperatura de 99°C e com um caudal de 0,65 kg/h para o topo do primeiro reactor de fluxo laminar tubular vertical, possuindo um volume de 2 litros e uma razão comprimento/diâmetro de 7,4.

O reactor foi dividido em duas zonas reaccionais, cada uma regulada por termostato, de modo a manter a mistura reaccional de acordo com o seguinte perfil de temperatura:

1ª zona: 99°C

2ª zona: 104°C.

O reactor foi equipado com um agitador consistindo em 20 braços horizontais rodando a 100 rpm. A pressão do reactor foi era de 4 bar.

O tempo de residência da mistura reaccional na primeira zona do primeiro reactor foi de cerca de 85 minutos, enquanto que o tempo de residência total foi de cerca de 2,8 horas.

0,06 partes em peso de n-dodecilmercaptano foram adicionadas à mistura reaccional descarregada em contínuo a partir do reactor e possuindo um teor de sólidos de cerca de 33% em peso, que foi alimentada ao segundo reactor tubular vertical, igual ao primeiro reactor e termostaticado, de modo a manter a mistura reaccional de acordo com o seguinte perfil de temperatura:

1ª zona: 125°C

2ª zona: 160°C.

O tempo de residência da mistura reaccional no segundo reactor foi de cerca de 2,8 horas.

A massa reaccional na saída do segundo reactor tinha um teor em sólidos de cerca de 70% em peso, correspondendo a uma conversão de cerca de 85% em peso.



A massa reaccional foi então aquecida a 250°C num pré-aquecedor e o solvente e os monómeros não convertidos desvolatilizados num evaporador sob vácuo a 40 mm Hg.

O ABS descarregado a partir do evaporador possuía um teor de produtos voláteis total de cerca de 0,3% em peso. As suas propriedades são mostradas na Tabela 1.

Exemplo 2

O Exemplo 1 foi repetido, substituindo as 8,7 partes em peso do copolímero dibloco por 7,75 partes do mesmo copolímero, as 53,5 partes em peso de estireno por 51,6 partes do mesmo monómero, as 17,8 partes em peso de acrilonitrilo por 17,2 partes do mesmo monómero. Adicionalmente, foram introduzidas 3,45 partes em peso do copolímero de ABS pré-formado disponível no mercado sob a marca registada de SINKRAL X2002M.

A quantidade em peso do agente de transferência de cadeia (t-dodecilmercaptano) foi reduzida de 0,05 partes para 0,04 partes em peso. O produto final tinha uma razão em peso:

$$\frac{\text{Borracha com pequenas partículas}}{\text{Borracha com grandes partículas}} = \frac{95,1}{4,9}$$

As características do produto assim obtido são mostradas na Tabela 1.

Exemplo 3

O Exemplo 1 foi repetido, substituindo as 8,7 partes em peso do copolímero dibloco por 7,25 partes do mesmo copolímero, as 53,5 partes em peso de estireno por 50,6 partes do mesmo monómero, as 17,8 partes em peso de acrilonitrilo por 16,9 partes do mesmo monómero. Adicionalmente, foram introduzidas 5,25 partes em peso do copolímero de ABS pré-formado do tipo SINKRAL X2002M.

A quantidade em peso do agente de transferência de cadeia (t-dodecilmercaptano) foi reduzida de 0,05 partes para 0,035 partes em peso. O produto final tinha uma razão em peso:

$$\frac{\text{Borracha com pequenas partículas}}{\text{Borracha com grandes partículas}} = \frac{92,3}{7,7}$$

As características do produto assim obtido são mostradas na Tabela 1.

Exemplo 4

O Exemplo 1 foi repetido, substituindo as 8,7 partes em peso do copolímero dibloco por 5,35 partes do mesmo copolímero, as 53,5 partes em peso de estireno por 46,8 partes do mesmo monómero, as 17,8 partes em peso de acrilonitrilo por 15,6 partes do mesmo monómero. Adicionalmente, foram introduzidas 12,25 partes em peso do copolímero de ABS pré-formado do tipo SINKRAL X2002M.

A quantidade em peso do agente de transferência de cadeia (t-dodecilmercaptano) foi reduzida de 0,05 partes para 0,025 partes em peso. O produto final tinha uma razão em peso:

$$\frac{\text{Borracha com pequenas partículas}}{\text{Borracha com grandes partículas}} = \frac{79,2}{20,8}$$

As características do produto assim obtido são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1

Exemplos		1	2	3	4
MFI	g/10'	8,5	9,2	9,5	10,0
Vicat	°C	103	103	103	103
<i>Propriedades de tracção</i>					
Alongamento à ruptura	%	8,0	13,0	15,0	20,0
Mód. Elasticidade	N/mm ²	2600	2500	2550	2500
<i>Resil. IZOD</i>					
1/8", 23°C	J/m	70	190	180	140
1/8", 23°C	J/m	105	230	210	175
Brilho (60°C)	%	95	90	90	80
<i>Diâm. Volum. (*)</i>					
Part. Pequenas	μ	0,26	0,26	0,27	0,3
Part. Pequenas	μ	---	6,0	6,0	6,0

(*) O diâmetro volumétrico médio das partículas de borracha foi determinado por fotografias de camadas fina obtidas no TEM (Microscópio Electrónico de Transmissão).

Exemplos 5 e 6 (Comparativo)

Os materiais dos Exemplos 2 e 3 foram repetidos por mistura em fusão, misturando o material do Exemplo 1 e a resina SINKRAL X2002M num extrusor de parafuso duplo do tipo Baker-Perkins, a uma temperatura de 230°C. Certas quantidades de resina SAN (estireno-acrilonitrilo) do tipo KOSTIL B25/5, da Requerente, foram também adicionados à mistura para controlar a razão quantitativa da distribuição de partículas.

O produto final possuía uma razão em peso:

Borracha com pequenas partículas

Borracha com grandes partículas

de 95/5 e 92/8, respectivamente.

As características do produto assim obtido são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2

Exemplos		5	6
MFI	g/10'	9,5	10,5
Vicat	°C	103	103
<i>Propriedades de tracção</i>			
Alongamento à ruptura	%	18,0	25,0
Mód. Elasticidade	N/mm ²	2500	2500
<i>Resil. IZOD</i>			
1/8", 23°C	J/m	160	155
1/8", 23°C	J/m	200	175
Brilho (60°C)	%	88	85
<i>Diâm. Volum. (*)</i>			
Part. Pequenas	μ	0,26	0,26
Part. Pequenas	μ	5,6	5,6

(*) O diâmetro volumétrico médio das partículas de borracha foi determinado por fotografias de camadas fina obtidas no TEM (Microscópio Electrónico de Transmissão).


A Tabela 3 mostra a composição da mistura alimentada ao extrusor.

Tabela 3

Exemplos		5	6
ABS do Exemplo 1	%	90	85
SINKRAL X2000M	%	5	7,5
KOSTIL B25/5	%	5	7,5

Lisboa, 24. 01. 1981

Por ENICHEM S.p.A.
- O AGENTE OFICIAL -



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74 - 4.º
1200-195 LISBOA



REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de ABS com uma distribuição multimodal das dimensões das partículas de borracha contidas na matriz polimérica que compreende:

- a) preparação de uma solução que consiste numa borracha linear dibloco do tipo S-B dissolvida numa mistura de monómeros compreendendo estireno e acrilonitrilo;
- b) alimentação da solução do passo (a) com pelo menos uma resina de ABS pré-formada possuindo um diâmetro volumétrico médio das partículas de borracha contidas na matriz polimérica de mais de 1,5 micrómetros;
- c) dissolução do ABS pré-formado na solução do passo (a);
- d) alimentação em contínuo da solução assim obtida para um reactor de polimerização para resinas de ABS;
- e) polimerização da solução final, para produzir um ABS com uma morfologia multimodal.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a borracha linear dibloco é do tipo S-B em que S representa um bloco polimérico não elastomérico derivado de um monómero vinilaromático, com um peso molecular médio (M_w) entre 5.000 e 50.000, enquanto que B representa um bloco polimérico elastomérico derivado de um dieno conjugado, com um peso molecular médio (M_w) entre 2.000 e 250.000.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que a quantidade de bloco S está entre 5 e 15% em peso no que respeita ao total da borracha S-B.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o ABS pré-formado é adicionado em quantidades tais que forme 0,5-15% em peso do produto final.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a resina de ABS pré-formada é obtida por polimerização em massa contínua ou num processo de suspensão em massa, e é caracterizada por um teor da fase de borracha não inferior a 20%

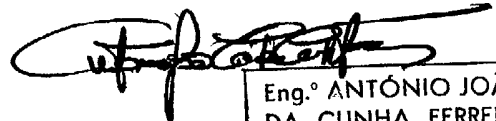
87 217
EP 0 808 856 / PT

2/2

em peso, um MFI não inferior a 5 g/10', medido a 220°C/10 kg (ASTM D1238), e uma resistência ao impacto não inferior a 80 J/m num provete de 12,7 mm (ASTM D 256).

Lisboa, 24. OUT. 2001

Por ENICHEM S.p.A.
- O AGENTE OFICIAL -



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.º
1200-195 LISBOA