



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

(21) BR 102013013965-3 A2

(22) Data do Depósito: 06/06/2013

(43) Data da Publicação: 27/10/2015

(RPI 2338)



(54) **Título:** BLENDA DE POLIESTIRENO E  
POLI ÁCIDO LÁTICO

(51) **Int. Cl.:** C08L 23/02

(52) **CPC:** C08L 23/02; C08L 2205/02

(73) **Titular(es):** PETRÓLEO BRASILEIRO S/A -  
PETROBRAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

(72) **Inventor(es):** VINÍCIUS GALHARD GRASSI,  
AUGUSTO CESAR DE CARVALHO PERES,  
MARCUS FERNANDO DAL PIZZOL, JOÃO  
MANOEL DA COSTA, ANDRÉIA OSSIG,  
CESAR LIBERATO PETZHOLD

(57) **Resumo:** BLENDA DE POLIESTIRENO E  
POLI ÁCIDO LÁTICO. São descritas blendas  
poliméricas de poliestireno (PS) e poli ácido  
lático (PLA) tendo adicionado um agente  
compatibilizante, preferencialmente um  
copolímero em bloco PS-PLA. Tais agentes  
compatibilizantes atuam controlando a  
separação de fases entre os componentes da  
blenda, não permitindo crescimento excessivo  
dos domínios de poliestireno dispersos na matriz  
de PLA, levando a obtenção de blendas com  
boa resistência térmica e mecânica.



## **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção diz respeito a blendas de poliestireno (PS) e poli ácido lático (PLA), que tem como agente compatibilizante um copolímero em bloco PS-PLA. Devido à incompatibilidade termodinâmica entre o PS e o PLA, suas blendas geram materiais heterogêneos de propriedades mecânicas, térmicas e processabilidade inadequadas para as aplicações a que se pretende, o que pode ser revertido com adição de um agente compatibilizante, tal como o descrito na presente invenção.

### **10 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

O uso de matérias-prima de fonte renovável em substituição as de fonte fóssil na produção de polímeros vem crescendo rapidamente nos últimos anos, impulsionado pela demanda da sociedade por produtos ambientalmente responsáveis. Entretanto os polímeros de fonte renovável ainda apresentam alto custo, baixa disponibilidade, além de propriedades e processabilidade insuficientes para atender ao mercado existente.

Os polímeros produzidos pela rota petroquímica, de fonte fóssil, em contra partida apresentam baixo custo, alta disponibilidade, além de propriedades e processabilidade que atendem as mais diversas aplicações.

Assim, uma alternativa para superar as deficiências dos polímeros de fonte renovável é produzir blendas com polímeros de fonte fóssil. Entretanto, em alguns casos, há incompatibilidade entre os polímeros constituintes de tais blendas levando a produtos de baixa qualidade e com propriedades químicas e mecânicas inadequadas para as aplicações a que se propõe.

No intuito de facilitar a obtenção de blendas poliméricas contendo polímeros de fonte renovável, grande parte da literatura evidencia o uso de agentes compatibilizantes.

30 O pedido de patente US 2009/0123728 descreve blendas de

polímeros alquênil aromáticos, tais como os polímeros estirênicos (por exemplo, o poliestireno e o poliestireno de alto impacto) e (bio-polímeros ou polímeros biodegradáveis (poli ácido láctico, ácido poliglicólico (PGA), polihidroxicanoato (PHA), polibutileno succinato (PBS) e policaprolactona (PCL)) compatibilizados com um copolímero baseado em estireno (copolímeros em bloco de estireno-etileno-butilestireno (SEBS), SEBS funcionalizado com um grupamento maleato, copolímero de estireno-anidrido maléico, copolímero de estireno-metilmacrilato (SMMA)) ou uma mistura de dois ou mais copolímeros baseados em estireno, tal como o SEBS e SMMA.

Já o documento WO 2010/120673 apresenta blendas de poliolefinas com um polímero biodegradável, como o poli ácido láctico (PLA) e polihidróxi butirato, que são compatibilizadas com a ajuda de um copolímero formado por uma olefina funcionalizada com um grupamento metacrílico.

Na mesma linha, podemos citar ainda o documento WO 2012/109144 que trata de blendas de poli ácido láctico. Tais blendas são produzidas com o auxílio de um processo que envolve o contato de uma poliolefina com poli ácido láctico e um modificador reativo, que atua como um agente compatibilizante. O modificador é um polipropileno do tipo glicidil metacrilato grafitizado (PP-g-GMA).

Desta forma, a técnica ainda necessita de agentes compatibilizantes para blendas de PLA e poliestireno, já que estes são incompatíveis termodinamicamente, tais como o descrito detalhadamente a seguir.

## **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção provê blendas de poliestireno com poli ácido láctico com poliestireno tendo incorporado um agente compatibilizante, neste caso um copolímero em bloco de PS-PLA.

Tais blendas compreendem uma mistura PLA/HIPS, onde o percentual em massa de PLA varia entre 30% a 70% e o de HIPS entre

70% a 30%, tendo adicionado a esta mistura um agente compatibilizante, neste caso um copolímero em bloco PS-PLA em concentração de 0,1% a 15% em relação à massa da mistura PS-PLA.

5 O agente compatibilizante, copolímero em bloco de PS-PLA, permite o controle e estabilidade morfológica da mistura HIPS/PLA. Nas blendas poliméricas HIPS/PLA sem a adição de agente compatibilizante ocorre à separação de fases entre HIPS e PLA gerando um material heterogêneo com propriedades mecânicas e térmicas instáveis.

10 A instabilidade das propriedades se dá porque o HIPS e o PLA apresentam diferente de resistências mecânica e térmica, e, portanto, cada fase se comportará como se fosse um componente isolado. Ou seja, a fase de PLA terá propriedades mecânicas e térmicas inferiores à fase do HIPS.

15 No caso da blenda compatibilizada, objeto desta invenção, há controle na separação de fases após resfriamento da mistura via fundido pela atuação do compatibilizante, que não permite o crescimento excessivo dos domínios discretos. Este controle morfológico gera um material homogêneo com propriedades térmicas e mecânicas estáveis, ou seja, que não se alteram em função do resfriamento e processamento.

## 20 **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

Figura 1: imagem de microscopia ótica de uma blenda não-compatibilizada de HIPS e PLA (aumento de 800 x)

Figura 2: imagem de microscopia ótica de uma blenda compatibilizada de HIPS e PLA após (aumento de 800 x)

## 25 **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

De um modo amplo, a invenção trata de blendas de poliestireno (PS), em especial o poliestireno de alto impacto (HIPS), com poli ácido láctico (PLA) produzidas via fundido, tendo como agente compatibilizante um copolímero em bloco PS-PLA.

30 Tais blendas são constituídas por PLA e poliestireno, tendo

adicionado um agente compatibilizante, nas seguintes proporções mássicas:

- 5 a) Mistura poliestireno/PLA, onde o poliestireno está em concentrações de 70% m/m a 30% m/m, preferencialmente de 60% m/m a 40% m/m, e o PLA em concentrações de 30% m/m a 70% m/m, preferencialmente de 40% m/m a 60% m/m;
- b) Copolímero em bloco PS-PLA em concentrações de 0,1% a 15% em relação à mistura poliestireno/PLA, preferencialmente de 3% a 12%, mais preferencialmente de 5% a 10%.

10 Para a mistura poliestireno/PLA utiliza-se um poliestireno obtido por polimerização em massa ou solução. Preferencialmente, o poliestireno é um poliestireno de alto impacto (HIPS) que tem como base uma matriz de polímero à base de estireno e, dispersa nesta matriz, uma fase borrachosa composta de partículas discretas de borracha à base de butadieno e/ou  
15 copolímero estireno-butadieno com diferente microestrutura (cis, trans e vinil).

Tais partículas de borracha apresentam-se dispersas na matriz polimérica em concentrações entre 3% e 15% em massa em relação à composição total.

20 A morfologia das partículas de borracha úteis para a invenção são conhecidas como “core Shell” ou “salami”, ou ainda a mistura destas em distintas proporções, podendo seu diâmetro médio variar de 0,1 micron a 8 micron em uma curva de distribuição de tamanhos de partícula. A matriz estirênica apresenta, em geral, uma massa molar ponderal média (Mw) entre  
25 120.000 g/mol e 300.000 g/mol.

O PLA adequado para esta blenda pode ser obtido pela polimerização por abertura de anel de lactídeo, tais como aqueles citados nas patentes US 7,507,561 e US 6,326,458, sem estar limitados a estes. O PLA pode apresentar diferentes isomerias do tipo D ou L, ou seja,  
30 podendo gerar PLLA, PLLA ou ainda mistura de isômeros e gerando

PDLLA, sendo a massa molar numérica média ( $M_n$ ) do PLA de 30.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferencialmente de 50.000 g/mol a 160.000 g/mol.

5 Devido à incompatibilidade termodinâmica da mistura de poliestireno/PLA, um agente compatibilizante é adicionado à mesma, neste caso, um copolímero em bloco PS-PLA, sendo este obtido em duas fases.

Na primeira fase o bloco de PS com funcionalidade terminal OH (grupo hidroxila) é sintetizado via polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP), tendo o tribromoetanol como iniciador.

10 Na segunda etapa o bloco de PS-OH é usado para iniciar a polimerização por abertura de anel do lactídeo, formando o copolímero em bloco PS-PLA, onde a massa molar numérica média ( $M_n$ ) do bloco de PS é de 2.000 g/mol a 20.000 g/mol, preferencialmente de 5.000 g/mol a 15.000 g/mol, e a massa molar numérica média ( $M_n$ ) do bloco de PLA é de  
15 2.000 g/mol a 20.000 g/mol, preferencialmente de 5.000 g/mol a 15.000 g/mol.

O bloco de PLA utilizado na obtenção do copolímero PS/PLA empregado como agente compatibilizante pode apresentar diferentes isomerias, sejam estas do tipo D ou L, ou seja, o bloco ser de PLLA, PLLA  
20 ou ainda mistura de isômeros PDLLA. Preferencialmente os blocos de PS e de PLA possuem a mesma massa molar, mas também podem apresentar massas molares diferentes.

As blendas poliméricas de poliestireno/PLA produzidas com o auxílio de um agente compatibilizante, tal como na presente invenção,  
25 apresentam tamanho reduzido dos domínios de HIPS, o que indica que houve controle morfológico pela atuação do compatibilizante, controlando a separação de fases entre os componentes da blenda, não permitindo crescimento excessivo dos domínios de HIPS dispersos na matriz de PLA, tal como evidenciado pela Figura 2.

30 Este controle morfológico não ocorre em blendas produzidas sem o

agente compatibilizante, o que pode ser observado na Figura 1, onde se pode verificar a heterogeneidade dos domínios de HIPS dispersos na matriz de PLA, sendo os domínios de HIPS de tamanho elevado, evidenciando a separação de fases que ocorre após o resfriamento do fundido.

As blendas poliméricas objeto da presente invenção podem ser produzidas através da mistura via fundido de PS e PLA, tendo adicionado um copolímero em bloco PS-PLA. A mistura pode ser efetuada em uma extrusora do tipo mono ou dupla rosca. Após a mistura, a blenda compatibilizada é resfriada em um banho de água e peletizada.

A temperatura de mistura na extrusora deve estar entre 160°C a 230°C, preferencialmente de 165°C a 210°C, e mais preferencialmente de 170°C a 190°C. Na forma peletizada, a blenda compatibilizada pode ser posteriormente processada via extrusão para gerar uma chapa para termoformagem ou ser injetada para assumir a forma definida de um molde.

#### EXEMPLO 1:

Este exemplo ilustra o preparo de uma blenda de 40% m/m de HIPS contendo 6% m/m de polibutadieno (Innova R 870E) e 60% de PLLA sem compatibilizante.

Os materiais foram misturados, nas proporções indicadas, via extrusão, a uma temperatura de 180°C, tendo sido a blenda resultante resfriada em banho de água. Neste caso, houve separação de fases e heterogeneidade de propriedades mecânicas e térmicas na blenda, conforme pode ser observado na Figura 1.

#### EXEMPLO 2:

Este exemplo ilustra o preparo de uma blenda objeto da presente invenção.

Foi preparada uma mistura via fundido de 60% m/m de HIPS contendo 6% m/m de polibutadieno (Innova R 870E) e 40% m/m de PLLA,

com 10% m/m de compatibilizante PS-PLA em relação ao total de HIPS e PLA. Os materiais foram misturados via extrusão a 210°C e a blenda resultante foi resfriada em banho de água. Não houve separação de fases, conforme ilustra a Figura 2, e as propriedades mecânicas e térmicas da blenda foram homogêneas. A resistência ao impacto Izod (conforme ASTM D 256) foi de 18 J/m, e a resistência à deflexão térmica (HDT, conforme ASTM D 684) foi de 73,6°C.

### EXEMPLO 3:

Este exemplo ilustra o preparo de uma blenda objeto da presente invenção.

Foi preparada uma mistura via fundido de 40% de HIPS contendo 6% de polibutadieno (Innova R 870E) e 60% de PLLA, com 10% compatibilizante PS-PLA em relação ao total de HIPS e PLA.

Os materiais foram misturados via extrusão a 180°C e a blenda resultante foi resfriada em banho de água. Não houve separação de fases e as propriedades mecânicas e térmicas da blenda foram homogêneas. A resistência ao impacto Izod (conforme ASTM D 256) foi de 15 J/m, e a resistência à deflexão térmica (HDT, conforme ASTM D 684) foi de 56°C.



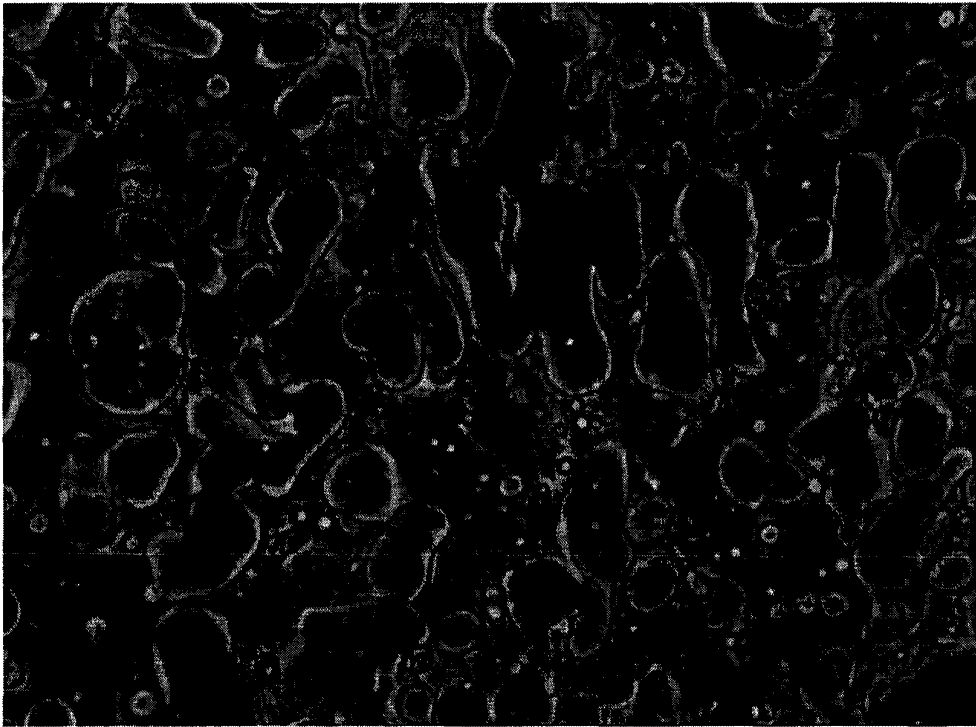
## REIVINDICAÇÕES

- 1- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, caracterizadas por compreender:
- 5 a) Mistura poliestireno (PS) / poli ácido láctico (PLA), onde o poliestireno está em concentrações de 70% m/m a 30% m/m, e o PLA em concentrações de 30% m/m a 70% m/m;
- b) Copolímero em bloco PS-PLA em concentrações de 0,1% a 15% em relação à mistura poliestireno/PLA.
- 10 2- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por o poliestireno estar em concentrações de 60% m/m a 40% m/m na mistura poliestireno/poli ácido láctico.
- 15 3- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por o poli ácido láctico estar em concentrações de 40% m/m a 60% m/m na mistura poliestireno/poli ácido láctico.
- 20 4- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por o copolímero PS-PLA estar em concentrações de 3% m/m a 12% m/m em relação a mistura poliestireno/poli ácido láctico.
- 25 5- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por o copolímero PS-PLA estar em concentrações de 5% m/m a 10% m/m em relação a mistura poliestireno/poli ácido láctico.
- 30 6- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por o poliestireno na mistura poliestireno/poli ácido láctico ser um poliestireno de alto impacto (HIPS) que tem como base uma matriz polimérica à base de estireno e, dispersa nesta matriz, uma fase borrachosa composta de partículas discretas de borracha à base de butadieno e/ou copolímero estireno-

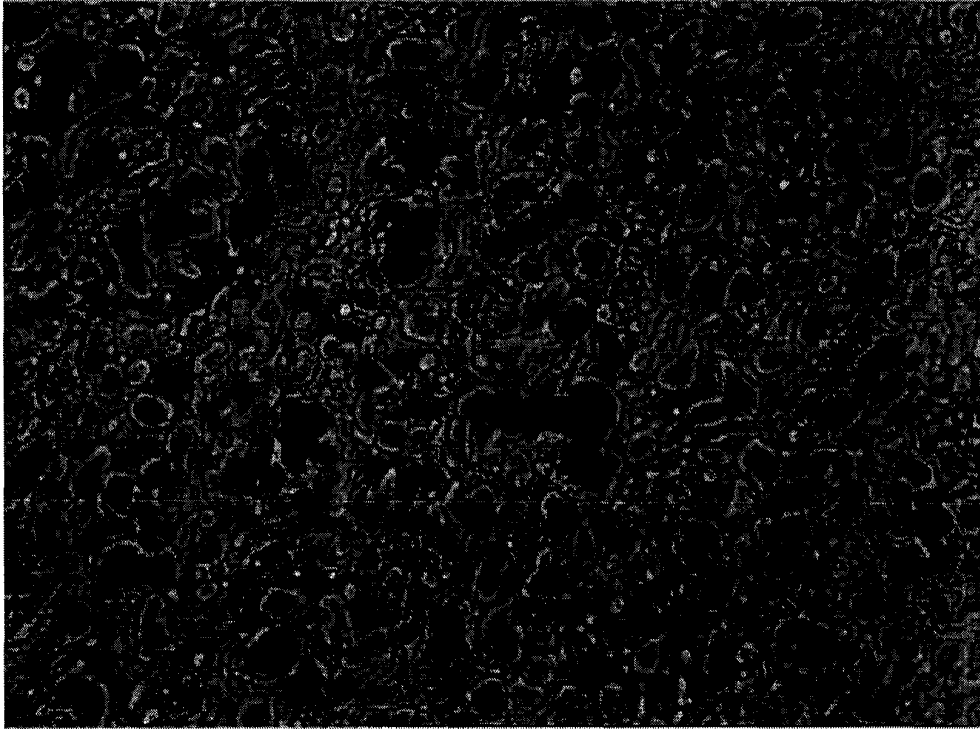
butadieno com diferentes microestruturas (cis, trans e vinil).

- 5 7- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 6, caracterizadas por as partículas de borracha dispersas na matriz polimérica estarem em concentração variando entre 3% e 15%, em massa, em relação à massa total do poliestireno.
- 8- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 6, caracterizadas por as partículas de borracha apresentarem morfologia do tipo “core Shell” ou “salami”, ou ainda a mistura destas em distintas proporções.
- 10 9- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 6, caracterizadas por o diâmetro médio das partículas de borracha variar de 0,1 microm a 8 microm em uma curva de distribuição de tamanhos de partícula.
- 15 10- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 6, caracterizadas por a matriz polimérica a base de estireno apresentar uma massa molar ponderal média (Mw) entre 120.000 g/mol e 300.000 g/mol.
- 20 11- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por o PLA adequado para esta blenda ser obtido pela polimerização por abertura de anel de lactídeo.
- 12- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por o PLA apresentar diferentes isomerias do tipo D ou L, ou seja, podendo gerar PLLA, PDLA ou ainda mistura de isômeros, gerando PDLLA.
- 25 13- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por a massa molar numérica média (Mn) do PLA ser de 30.000 g/mol a 200.000 g/mol.
- 30 14- **BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por a massa molar numérica média (Mn) do PLA de 50.000 g/mol a 160.000 g/mol.

- 5 **15- BLENDA DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por o copolímero em bloco PS-PLA, ser obtido em duas etapas, sendo na primeira etapa o bloco de PS com funcionalidade terminal OH (grupo hidroxila) sintetizado via polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP), tendo o tribromoetanol como iniciador; e na segunda etapa sendo o bloco de PS-OH usado para iniciar a polimerização por abertura de anel do lactídeo, formando o copolímero em bloco PS-PLA.
- 10 **16- BLENDA DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 15, caracterizadas por a massa molar numérica média (Mn) do bloco de PS ser de 2.000 g/mol a 20.000 g/mol, e a massa molar numérica média (Mn) do bloco de PLA é de 2.000 g/mol a 20.000 g/mol.
- 15 **17- BLENDA DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 15, caracterizadas por a massa molar numérica média (Mn) do bloco de PLA ser de 5.000 g/mol a 15.000 g/mol.
- 18- BLENDA DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 15, caracterizadas por a massa molar numérica média (Mn) do PS ser de 5.000 g/mol a 15.000 g/mol.
- 20 **19- BLENDA DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por serem preparadas por extrusão, em uma extrusora do tipo mono ou dupla rosca, a temperaturas entre 160°C a 230°C, seguida de resfriamento e peletização.
- 25 **20- BLENDA DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 19, caracterizadas por a temperatura de mistura na extrusora estar entre 165°C e 210°C.
- 30 **21- BLENDA DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1 e 19, caracterizadas por a temperatura de mistura na extrusora estar entre 170°C e 190°C.



**FIGURA 1**



**FIGURA 2**

**RESUMO**

**BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLI ÁCIDO LÁTICO**

São descritas blendas poliméricas de poliestireno (PS) e poli ácido láctico (PLA) tendo adicionado um agente compatibilizante, preferencialmente um copolímero em bloco PS-PLA. Tais agentes compatibilizantes atuam controlando a separação de fases entre os componentes da blenda, não permitindo crescimento excessivo dos domínios de poliestireno dispersos na matriz de PLA, levando a obtenção de blendas com boa resistência térmica e mecânica.