



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

(11) PI 0516379-0 B1

(22) Data do Depósito: 27/09/2005

(45) Data de Concessão: 31/05/2016



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UM COMPOSTO DE TRIOXEPANO; COMPOSIÇÃO INICIADORA; PROCESSO PARA A RETICULAÇÃO DE UM POLÍMERO RETICULÁVEL; MISTURA PADRÃO; PROCESSO PARA FORMAR UM ARTIGO MOLDADO; PROCESSO PARA O ENXERTO DE MONÔMEROS EM UM POLÍMERO; POLÍMERO; E ARTIGO MOLDADO

(51) Int.Cl.: C08J 3/24; C08K 5/159; C07D 323/00

(30) Prioridade Unionista: 23/12/2004 EP 04 078494.4, 31/01/2005 US 60/648,988

(73) Titular(es): AKZO NOBEL N.V.

(72) Inventor(es): JOHN MEIJER, LEONARDUS BERNARDUS GERHARDUS MARIA NIJHOF, HERMAN EVERT ROELOFS, HAIMO TONNAER, ROELOF VAN DE WOP

**“PROCESSO PARA PREPARAR UM COMPOSTO DE TRIOXEPANO;
COMPOSIÇÃO INICIADORA; PROCESSO PARA A RETICULAÇÃO DE UM
POLÍMERO RETICULÁVEL; MISTURA PADRÃO; PROCESSO PARA FORMAR
UM ARTIGO MOLDADO; PROCESSO PARA O ENXERTO DE MONÔMEROS EM
5 UM POLÍMERO; POLÍMERO; E ARTIGO MOLDADO”**

A presente invenção se refere a um processo para preparar um composto de trioxepano específico, uma composição iniciadora que compreende um tal composto de trioxepano, processos de modificação polimérica usando o composto de trioxepano, e produtos resultantes destes processos.

10 No processo de polímeros de reticulação, por exemplo, polímeros termoplásticos tais como polietileno de alta densidade, é prática comum usar uma composição iniciadora, por exemplo, uma composição iniciadora com base em peróxido. Nestes processos, ao polímero é dada a forma do artigo moldado (final) e o processo de reticulação é executado.

15 Os compostos de trioxepano são conhecidos na técnica e, por exemplo, apresentados na Kirk-Othmer, The Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition Volume 17, 1982, p. 57. De acordo com esta divulgação, eles podem ser preparados mediante a reação de um hidroperóxido de hidroxila com um aldeído ou cetona, especificamente acetona, na presença de um catalisador de ácido.

20 A WO 98/50354 apresenta a preparação de compostos de 1,2,4-trioxepano usando 62,58% de hexileno glicol hidroperóxido puro e qualquer uma das quatro cetonas; ciclohexanona, acetoacetato de etila, acetona, e 2,4-pentadiona. O produto resultante desta reação como descrito nos exemplos é uma composição de 1,2,4-trioxepano e mais do que 4% em peso do peróxido de dialquila. O peróxido de dialquila é inevitavelmente formado durante o processo de preparação.
25 A composição de trioxepano resultante é subsequentemente usada como uma composição iniciadora para a reticulação de um polímero termoplástico. Na WO 98/50354 é descrito que a reação de reticulação somente ocorre na presença tanto da composição iniciadora quanto de um co-agente. Mais especificamente, o co-
30 agente é cianurato de triálila. No entanto, como a maioria dos outros iniciadores que foram usados até agora, a composição iniciadora com base em peróxido da WO 98/50354 sofre do problema de que ela começa a se decompor em uma

temperatura a baixo daquela em que o polímero, reticulável se dissolve ou em uma temperatura em que a viscosidade do polímero reticulável é insuficientemente baixa para tornar o processamento o mais fácil possível. Por causa de tal decomposição prematura das composições iniciadoras conhecidas, o processo de reticulação não pode ocorrer em uma composição homogênea, por esse motivo a qualidade do artigo moldado não é a ideal. Além disso, a decomposição prematura do iniciador pode resultar em reticulação prematura do polímero reticulável durante o processamento. Se a decomposição prematura tiver de ser impedida, o processamento do polímero reticulável compreendendo a composição iniciadora não poderia ocorrer em uma temperatura em que o polímero reticulável está em um estado de fusão ou possui uma viscosidade suficientemente baixa. Neste caso, a formação do artigo moldado é um processo que consome energia e muito ineficiente, aquele que freqüentemente resulta em um artigo moldado com uma superfície imperfeita, propriedades mecânicas e físicas não homogêneas, e durabilidade baixa.

Fica de uma forma geral compreendido que uma distribuição homogênea do iniciador no polímero reticulável resulta em um processo de reticulação mais eficiente e mais simples e em um padrão superior, mais durável, e melhor polímero reticulado. Portanto, sugeriu-se até o momento que a mistura de revolvimento ou outras formas de pré-processamento do iniciador e do polímero reticulável sólido obtém uma distribuição homogênea de iniciador no polímero reticulável.

Será entendido que o processo de polímeros de reticulação e a distribuição de composição iniciadora no polímero reticulável estão sujeitos à melhora. Um meio de alcançar uma distribuição melhorada da composição iniciadora no polímero reticulável e um processo melhorado para reticular o polímero reticulável seria mediante a mistura do iniciador e do polímero reticulável em um estado mais facilmente processado.

Existiram alguns iniciadores até agora que não se decompõem em uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, por exemplo, de certos tipos de polietileno de peso molecular (ultra) elevado. Um exemplo é lau-

rohidroximato de etil-O-benzoíla. No entanto, este é um composto iniciador preparado usando um processo em que os compostos tóxicos são usados, tais como gás de HCl e cloreto de hidroxil amônio. Além disso, o lauroidroximato de etil-O-benzoíla é utilizável como um iniciador para a reticulação de

5 polímeros reticuláveis somente na presença de um co-agente tal como cianurato de trialila. O uso de cianuratos de trialila no processo de reticulação é desvantajoso, quando se adiciona um outro composto no processo de reticulação e, ademais, supõe-se que os cianuratos de trialila possam diminuir a temperatura de processamento segura.

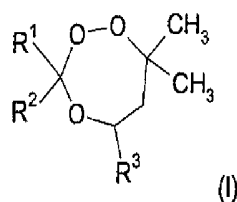
10 Existe, portanto, uma necessidade para uma composição iniciadora e um processo para reticular um polímero reticulável que não sofra das desvantagens acima. Mais especificamente, existe uma necessidade de uma composição iniciadora para a reticulação de polímeros que seja estável em uma temperatura em que os polímeros reticuláveis entrem em fusão ou tenham uma viscosidade baixa para tornar o processamento fácil e a distribuição

15 homogênea da composição iniciadora possível, em que a composição seja ambientalmente amigável, não requeira co-agente, e possa ser preparada sem fazer uso de materiais tóxicos. Existe uma necessidade na técnica por um processo para reticular polímeros em que os polímeros e o iniciador

20 possam ser misturados em um estado fundido ou viscoso inferior, em cujo processo o processamento em um artigo moldado e a reticulação podem ocorrer simultaneamente, e que resulta em um polímero reticulado durável e processável.

De acordo com a invenção, um processo é fornecido para se

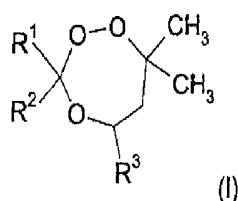
25 preparar um composto de trioxepano da seguinte fórmula (I)



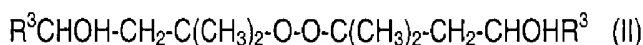
que compreende menos do que 3,5 % em peso de peróxido de dialquila com base na quantidade total de peróxidos, o dito processo compreendendo as etapas de reagir um composto de glicol da fórmula $R^3\text{CHOH-CH}_2\text{-}$

C(CH₃)₂OH com peróxido de hidrogênio na presença de um ácido para formar um hidroperóxido de glicol, purificar o hidroperóxido de glicol, reagir o hidroperóxido de glicol purificado com uma cetona ou aldeído da fórmula R¹R²CO na presença de um ácido para formar o composto de trioxepano, e
 5 purificar o composto de trioxepano, em que R¹, R² e R³ são independentemente selecionados de hidrogênio e um grupo hidrocarbila substituído ou não substituído, com a condição de que se R¹ e R² forem ambos grupos metila, R³ não é hidrogênio.

De acordo com a invenção, uma composição iniciadora é fornecida compreendendo um composto de trioxepano da seguinte fórmula (I)
 10



e 0 ppm a 3,5 % em peso de um composto de peróxido de dialquila da fórmula (II)



com base na quantidade total de peróxidos, em que R¹, R² e R³ são independentemente selecionados de hidrogênio e um grupo hidrocarbila substituído ou não substituído, e opcionalmente dois do grupo de R¹, R², e R³ são
 15 ligados para formar uma estrutura de anel, com a condição de que se R¹ e R² forem ambos grupos metila, R³ não é hidrogênio.

A invenção corrente ainda fornece um processo para preparar
 20 um polímero reticulado em que uma mistura de reação que compreende o polímero reticulável é levada para uma temperatura entre 160°C e 500°C, que é adequada para começar a reação de reticulação do polímero reticulável na presença de uma composição iniciadora compreendendo um 1,2,4-trioxepano da fórmula (I) acima e 0 a 3,5 % em peso da quantidade total de
 25 peróxidos de um peróxido de dialquila de fórmula (II). Da mesma forma, uma mistura padrão que compreende um polímero reticulável e a composição iniciadora é fornecida.

A invenção corrente além do mais fornece um polímero reticula-

do obtenível pelo processo, um artigo moldado compreendendo um tal polímero reticulado, e um processo para formar um artigo moldado que compreende uma etapa em que um polímero reticulável é processado em uma forma desejada e uma outra etapa em que o polímero reticulável é reticulado.

- 5 No processo acima a etapa de reticulação preferivelmente ocorre simultaneamente com ou subsequente à etapa de moldagem do artigo. Para polímeros termoplásticos (TPE), no entanto, a etapa de reticulação preferivelmente ocorre antes ou simultaneamente com a etapa de moldagem do artigo.

Quando um composto de 1,2,4-trioxepano for preparado pelo
10 processo convencional, este processo convencional que compreende a primeira reação de um glicol com hidroperóxido, subsequente a reação do hidroperóxido de glicol com uma cetona ou aldeído, onde a segunda etapa é como apresentada tanto na Kirk-Othmer's *Encyclopedia of Chemical Technology* quanto na WO 98/50354, e subsequente purificada por
15 método convencionais como as etapas de lavagem para remover o peróxido de hidrogênio indesejado e subprodutos solúveis em água para adquirir um produto tecnicamente puro, a quantidade de peróxido de dialquila remanescente é observada ser sempre pelo menos cerca de 4 % em peso.

Foi agora observado que um composto de trioxepano contendo
20 menos do que 3,5 % em peso de peróxido de dialquila pode ser preparado se o glicol de hidroperóxido for purificado entre as duas etapas de reação. Preferivelmente, o glicol de hidroperóxido é purificado tal que seja mais do que 65 % puro, mais preferivelmente mais do que 75 % puro, ainda mais preferivelmente mais do que 85 % puro, e o mais preferível mais do que 90
25 % puro, com base na quantidade total de peróxidos.

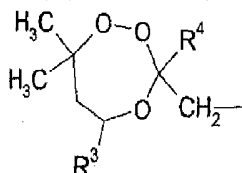
A composição iniciadora de acordo com a presente invenção é caracterizada por uma temperatura de processamento segura aumentada, enquanto ao mesmo tempo uma boa eficiência de reticulação é mantida. A temperatura de processamento segura aumentada está relacionada com
30 uma temperatura de decomposição mais elevada da composição iniciadora. Um tempo de processamento seguro aumentado significa uma reticulação prematura diminuída do polímero reticulável. Como a composição iniciadora

contendo polímero reticulável de acordo com a invenção possui uma temperatura de processamento segura aumentada, pode ser processada em temperaturas mais elevadas do que 160°C, preferivelmente mais elevadas do que 170°C, ainda mais preferivelmente mais elevadas do que 175°C, sem reticulação prematura resultante. Além do mais, visto que o polímero reticulável pode ser reticulado em um estado viscoso baixo ou fundido, o processamento deste em objetos moldados é significativamente mais fácil e pode ocorrer simultaneamente com a reticulação do polímero reticulável na presença da composição iniciadora, por exemplo, mediante a extrusão do polímero fundido. Um benefício adicional de ser capaz de adicionar a composição iniciadora ao polímero reticulável fundido é que o polímero reticulado resultante é mais uniformemente reticulado, o que é demonstrado por uma durabilidade melhorada e uma melhor superfície do polímero reticulado. Como um benefício adicional uma ocorrência reduzida de formação de bolhas foi observado no polímero reticulado.

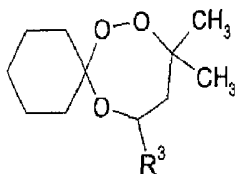
No processo para se preparar um composto de trioxepano em um estado purificado a purificação do hidroperóxido de glicol e o composto de 1,2,4-trioxepano pode ser por qualquer método de purificação convencional. A purificação do hidroperóxido de glicol preferivelmente é feita por extração, cristalização, filtração, evaporação de solvente ou uma combinação de um ou mais destes métodos de purificação. A purificação do composto de 1,2,4-trioxepano preferivelmente é feita por extração, destilação, evaporação de solvente ou uma combinação de um ou mais destes métodos de purificação. A(s) etapa(s) de purificação pode(m) ser repetida(s) uma ou mais vezes.

Os compostos de 1,2,4-trioxepano preferidos de fórmula (I) e peróxido de dialquilas de fórmula (II) são aqueles em que R^{1-3} são independentemente selecionados do grupo consistindo em hidrogênio e C_1 - C_{20} alquila, C_3 - C_{20} cicloalquila, C_6 - C_{20} arila, C_7 - C_{20} aralquila, e C_7 - C_{20} alcarila substituídas ou não substituídas, cujos os grupos podem incluir porções de alquila linear ou ramificada, enquanto dois dos grupos R^{1-3} podem ser conectados para formar um anel de cicloalquila (substituído); o um ou mais substituintes

- opcionais em cada um de R^1 - R^3 sendo selecionados do grupo consistindo em hidróxi, alcóxi, alqu(en)ila linear ou ramificada, arilóxi, halogêneo, ácido carboxílico, éster, carbóxi, nitrila, e amido. Deve ser observado, no entanto, que se R^1 e R^2 foram ambos grupos de metila, R^3 não é hidrogênio. Preferi-
- 5 velmente, R^1 e R^3 são selecionados de grupos alquila inferiores, mais preferivelmente grupos alquila C_1 - C_6 , tais como metila, etila, e isopropila, metila e etila sendo os mais preferidos. R^2 é preferivelmente selecionado de hidrogênio, metila, etila, iso-propila, iso-butila, terc-butila, amila, iso-amila, cicloexila, fenila, $CH_3C(O)CH_2$ -, $C_2H_5OC(O)CH_2$ -, $HOC(CH_3)_2CH_2$ -, e



- 10 em que R^4 é independentemente selecionado de qualquer um do grupo de compostos dados para R^{1-3} . Um outro produto preferido é:



- A composição iniciadora preferivelmente compreende pelo menos 1 ppm de peróxido de dialquila, mais preferivelmente pelo menos 10 ppm, e ainda mais preferivelmente pelo menos 100 ppm de peróxido de dial-
- 15 quila. Na modalidade mais preferida, a quantidade é pelo menos 500 ppm. A composição iniciadora preferivelmente compreende menos do que 3 % em peso peróxido de dialquila, mais preferivelmente menos do que 2.5 % em peso, e ainda mais preferivelmente menos do que 2 % em peso. Na modalidade mais preferida, a quantidade de peróxido de dialquila é menor do que 1
- 20 % em peso. Todas as quantidades de peróxido de dialquila se baseiam na quantidade total de peróxidos na composição.

- A quantidade de composto de trioxepano na composição iniciadora em geral está acima de 85 % em peso. Preferivelmente, a quantidade é mais do que 91 %, mais preferivelmente mais do que 92 % em peso, e o
- 25 mais preferível mais do que 95 %. A quantidade de composto de trioxepano

geralmente é menor do que 100 % em peso, preferivelmente menor do que 99,9 % em peso. Todas as quantidades de composto de trioxepano se baseiam na quantidade total de peróxidos na composição.

Os polímeros reticuláveis são polímeros reticuláveis que podem ser curados com iniciadores de peróxido. Os polímeros reticuláveis incluem, mas não são limitados a resinas termoplásticas tais como (co)polímeros de polietileno, borrachas tais como borracha natural, borracha de silício, borracha de flúor, borracha de etileno-propileno(dieno), borracha de polibutadieno, borracha de poliisopreno, borracha de policloropentano, borracha de estireno butadieno, borracha de poliuretano, borracha de polissulfeto, e borracha de vinilacetato de etileno, misturas de borrachas, misturas de borrachas e termoplásticos (TPEs), e misturas de termoplásticos. Preferivelmente, o polímero reticulável é um polímero de polietileno de alta densidade (HDPE), um polímero de polietileno de baixa densidade (LDPE), uma borracha de flúor, uma borracha de silicone, uma borracha de polibutadieno, ou uma borracha de etileno-propileno (dieno) (EP(D)M). Mais preferivelmente, o polímero reticulável é um polietileno de alta densidade.

O processo para reticular o polímero reticulável na presença da composição iniciadora normalmente ocorre em uma temperatura igual ou mais elevada do que a temperatura adequada para iniciar a reticulação. Preferivelmente, a temperatura é mais elevada do que 175°C, mais preferivelmente mais elevada do que 185°C, e o mais preferível mais elevada do que 190°C. Preferivelmente, a temperatura está abaixo de 400°C, mais preferivelmente abaixo de 350°C, e o mais preferível abaixo de 300°C. A quantidade de composição iniciadora preferivelmente é de 0,1 a 20 mmols por 100 g de polímero reticulável, mais preferivelmente de 0,5 a 15 mmols por 100 g, o mais preferível de 1,0 a 10 mmols por 100 g de polímero reticulável.

O processamento do polímero reticulável pode ser realizado por qualquer método conhecido tal como extrusão, moldagem por injeção, rotomoldagem, moldagem por compressão, moldagem por transferência.

Os artigos moldados particularmente adequados de acordo com a invenção são canos, tubos, cabos, perfilados, correias, recipientes, etc.

Um artigo moldado preferido de acordo com a presente invenção é um cano ou cabo que compreende um polietileno reticulado como polímero reticulado.

A composição iniciadora, de acordo com a presente invenção, pode também ser adequadamente usada para modificar o peso molecular (distribuição) dos termoplásticos e/ou elastômeros termoplásticos de modo a 5 mudar suas propriedades reológicas. Portanto, a presente invenção também se refere a um processo em que a reologia de um polímero ou copolímero é modificada por meio de radicais livres, usando a composição iniciadora de acordo com a presente invenção. A composição iniciadora pode ser empregada em processos tais como a degradação de polipropileno, o enxerto de 10 monômeros em polímeros (por exemplo, anidrido maléico em polipropileno), e a funcionalização de poliolefinas. Pode também ser usada para processos de degradação perto de uma frente de chama. Nestes processos, a composição iniciadora pode ser colocada em contato com o material polimérico 15 mediante a aplicação da composição iniciadora na superfície de um objeto polimérico, misturá-la através de uma matriz polimérica (no estado fundido, dissolvido, granulado ou pulverizado), ou incorporando-a no polímero durante a etapa de polimerização. Estes processos podem ser executados de acordo com os métodos convencionais.

20 A quantidade de composto de trioxepano a ser usada nestes processos preferivelmente é de 0,001 a 15,0 % em peso, mais preferivelmente de 0,005 a 10,0 % em peso, o mais preferível de 0,01 a 5,0 % em peso, com base no peso do material polimérico.

Os polímeros que podem ser degradados ou funcionalizados usando a composição iniciadora de acordo com a invenção incluem polipropileno isostático, polipropileno a-estático, polipropileno sindiotático, copolímeros de alquileno/propileno tais como copolímeros aleatórios e em bloco 25 de etileno/propileno; copolímeros monoméricos de propileno/dieno, copolímeros de propileno/estireno, poli(buteno-1), poli(buteno-2), poliisobuteno, 30 copolímeros de isopreno/isobutileno, copolímeros de isopreno/isobutileno clorados, poli(metilpenteno), álcool polivinílico, poliestireno, poli(α -metil)estireno, óxido de 2,6-dimetil polifenileno, estirênicos, e misturas ou

combinações destes polímeros e/ou com outros polímeros não degradáveis. Tipicamente, com a degradação algumas propriedades do polímero são melhoradas, tais como tenacidade das fibras, deformação dos artigos moldados por injeção, a transparência das películas poliméricas, e/ou fluidez longe de
5 uma frente de chama. O processo de modificação da presente invenção é particularmente vantajoso para vários processos de polipropileno tais como fiação de fibra, moldagem de injeção em alta velocidade, e sopro em fusão de não tecidos.

Exemplos de polímeros adequados que podem ser enxertados
10 por meio da composição iniciadora, de acordo com a presente invenção, são copolímeros e copolímeros em bloco de 1,3-dienos conjugados, e um ou mais monômeros copolimerizáveis monoetilenicamente insaturados tais como hidrocarbonetos de monovinilideno aromáticos, hidrocarbonetos de monovinilideno aromáticos halogenados, (met)acrilonitrila, (met)acrilatos de al-
15 quila, acrilamidas, cetonas insaturadas, ésteres vinílicos, vinilidenos, e hale-
tos de vinila; copolímeros de etileno/propileno e copolímeros de etileno/propileno com outros compostos (poli)insaturados tais como hexadieno-
1,4, dicitopentadieno e 5-etilideno norborneno; poliolefinas tais como polietileno, polipropileno, e copolímeros destes; e polióis incluindo polióis que são
20 essencialmente livres de insaturação etilênica. Tais polióis incluem polialquilenos poliéter polióis tendo de 2 a 6 átomos de carbono por unidade monomérica e um Mn de 400 a 2000, poliésteres contendo poliídrola, poliésteres terminados em hidróxi, e polióis alifáticos. Os monômeros adequados para o enxerto nos polímeros mencionados acima são monômeros olefínicos ou
25 etilenicamente insaturados tais como: monômeros aromáticos de vinila substituídos ou não substituídos incluindo estireno e α -metilestireno; ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados e derivados destes tais como ácidos (met)acrílicos, ésteres (met)acrílicos e metacrilato de glicidila; nitrilas e amidas etilenicamente insaturados tais como acrilonitrila, metacrilonitrila, e acrilamida;
30 lamida; monômeros substituídos ou não substituídos etilenicamente insaturados tais como butadieno; ésteres vinílicos tais como acetato de vinila e propionato de vinila; ácidos dicarboxílicos etilenicamente insaturados e seus

derivados incluindo mono e diésteres, anidridos, e imidas, tais como anidrido maléico, anidrido citracônico, ácido citracônico, ácido itacônico, anidrido ná-dico, ácido maléico, citraconimidas e maleimidas de arila, alquila e aralquila; halogenídeos de vinila tais como cloreto de vinila e cloreto de vinilideno; ole-
 5 finas tais como isobuteno e 4-metilpenteno; e epóxidos.

EXEMPLOS

Nos Exemplos, os seguintes métodos são usados.

Determinação da Temperatura de Processamento Segura

O aumento na viscosidade em fusão das amostras poliméricas
 10 reticuladas foi medido nas temperaturas indicadas nas tabelas abaixo usan-
 do um Alpha Technology Rheometer MDR 2000E. Para determinar a tempe-
 ratura de processamento segura o ts2 (min) foi medido, ts2 (min) sendo o
 tempo de início da medição na viscosidade mínima + 0,22 Nm. Um ts2 (min)
 mais elevado está diretamente relacionado com uma temperatura de pro-
 15 cessamento segura aumentada.

Determinação da Eficiência de Reticulação

Para todos os polímeros o torque Δ (representado por delta S
 nas tabelas) das amostras foi medido usando o Alpha Technology Rheome-
 ter MDR 2000E. O torque delta está diretamente relacionado com a eficiên-
 20 cia de reticulação.

Além disso, para o polímero reticulado de polietileno de alta
 densidade a eficiência de reticulação foi também determinada por meio da
 fração de gel após a cura. A fração de gel foi determinada pela adição de 0,3
 grama de HDPE reticulado do Reômetro em xileno, ebulição da mistura re-
 25 sultante durante 16 horas em uma temperatura de 136 a 138°C. Durante o
 processo de ebulição, o HDPE não reticulado foi extraído do xileno. Após o
 processo de ebulição, as amostras de HDPE foram lavadas com acetona e
 secadas em um forno de ar quente durante 2 horas e a amostra foi pesada
 novamente. A fração de gel é calculada como se segue

$$30 \quad \text{Fração de gel} = \frac{\text{Peso}_{\text{após a extração}}}{\text{Peso}_{\text{antes da extração}}} \cdot 100 \%$$

A perda de peso está relacionada com a quantidade de polímero

não reticulado, por isso quanto mais baixa a fração de gel, tanto mais baixa a eficiência de reticulação. Além disso, o t_{90} (min) foi medido, sendo o tempo necessário para alcançar 90 % das reticulações totais.

Preparação de uma Composição Iniciadora de acordo com a Presente Invenção

5 Hidroperóxido de hexileno glicol foi preparado mediante a reação de 118,1 g (1,0 mol) de hexileno glicol e 145,7 g (3 mols) de peróxido de hidrogênio na presença de ácido sulfúrico em uma temperatura de 30°C durante 1 hora. A mistura de reação foi esfriada para 20°C e neutralizada com hidróxido de sódio até o pH = 6,8. Após a separação a subcamada foi drenada.
10 O hidroperóxido de hexileno glicol bruto remanescente foi convertido em sal de sódio pela adição de 160 g de uma solução de NaOH a 25 %. Subseqüentemente, o sal de sódio foi extraído 3 vezes com éter etílico de modo a diminuir o teor de peróxido de dialquila (di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido). O sal de sódio remanescente de hidroperóxido de hexileno glicol
15 col foi acidificado com H_2SO_4 a 25 % até o pH 3. O hidroperóxido de hexileno glicol foi isolado da solução com éter etílico. Após a evaporação do éter etílico, o produto resultante foi analisado e observado conter 92 % de hidroperóxido de hexileno glicol.

73 g (0,5 mol) do hidroperóxido de hexileno glicol preparado acima foram reagidos com 35 g (0,6 mol) de acetona na presença de ácido sulfúrico em uma temperatura de 20°C durante 1 hora. Após a separação, a camada de ácido foi removida e o trioxepano bruto foi lavado uma vez com uma solução de NaOH a 4 %. O trioxepano foi secado em sulfato de magnésio. O produto filtrado foi analisado e observado conter 95 % de 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano e 0,3 % de dialquilperóxido (di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido).
25

Exemplos de Preparação de A a M (Comparativos)

Usando o procedimento acima, as seguintes composições iniciadoras foram preparadas.

Composições Iniciadoras	Trioxepano	Quantidade de Dialquilperóxido (% em peso sobre os peróxidos totais)	Dialquilperóxido
A	3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano	0,20	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
B	3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano	0,28	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
C	3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano	0,80	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
D	3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano	2,20	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
E	3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano	3,10	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
F (Comparativo)	3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano	4,00	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
G (Comparativo)	3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano	4,50	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
H	3-etil-3,5,7,7-tetrametil-1,2,4-trioxepano	0,10	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
I	3-etil-3,5,7,7-tetrametil-1,2,4-trioxepano	1,95	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
J	3-etil-3,5,7,7-tetrametil-1,2,4-trioxepano	2,88	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
K (Comparativo)	3-etil-3,5,7,7-tetrametil-1,2,4-trioxepano	3,80	Di(3-hidróxi-1,1-dimetilbutil)peróxido
L (Comparativo)	-	100	Di-terc-butilperóxido
M (Comparativo)	-	100	2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxi)hexina,

Composições Iniciadoras	Trioxepano	Quantidade de Dialquilperóxido (% em peso sobre os peróxidos totais)	Dialquilperóxido
			85 % em óleo mineral

Exemplos de 1 a 11 (Comparativa)

Determinação do tempo de processamento seguro e eficiência de reticulação das composições iniciadoras na reticulação de polietileno de alta densidade

- 5 A 100 g de HDPE (Lupolen 5216Z da Elenac) em um pote de 250 ml, uma composição iniciadora foi adicionada e a mistura de reação foi misturada por revolvimento durante 30 minutos em temperatura ambiente. A quantidade de composição iniciadora foi tal que 5 mmols de trioxepano estavam presentes por 100 g de polietileno. Após 16 horas, a amostra foi colocada no Rheometer e o ts2 (min) foi medido. Após a amostra ter alcançado o torque máximo, foi removida do Rheometer e a eficiência de reticulação (fração de gel) do produto foi determinada. Os resultados são como se segue:

Exemplo	1	2	3	4	5 (comp.)
Composição Iniciadora	A	C	D	E	F
ts2 (min) em 180°C	22,6	9,50	2,90	1,97	1,76
ts2 (min) em 200°C	3,66	1,84	0,97	0,81	0,76
t90 (min) at 200°C	36,6	16,5	14,8	13,9	13,8
Delta (Nm) em 200°C	S 1,25	1,34	1,34	1,33	1,32
Fração de Gel	88,9	89,8	88,3	85,6	88,8

Exemplo	6	7	8	9 (comp.)	10 (comp.)	11 (comp.)
Composição Iniciadora	H	I	J	K	L	M
ts2 (min) em 180°C	2,74	1,61	1,30	1,23	0,84	0,78
t90 (min) at 180°C	25,0	24,5	23,9	24,2	7,07	11,5
Delta S (Nm) em 180°C	1,44	1,37	1,37	1,37	1,79	2,14
ts2 (min) em 200°C	0,82	0,69	0,70	0,63	0,45	0,46
t90 (min) at 200°C	5,77	5,76	5,63	5,94	1,60	2,40
Delta S (Nm) em 200°C	1,44	1,36	1,36	1,33	1,80	2,04
Fração de Gel (%)	95,5	94,3	95,8	94,9	99,0	98,8

Exemplos 12 e 13 (Comparativos)

Determinação do tempo de processamento seguro e eficiência de reticulação das composições iniciadoras na reticulação de borrachas de

5 silicone

A 100 g de borracha de silicone reticulável (Silopren HV3/611U da GE Bayer) uma composição iniciadora foi adicionada e o conjunto foi misturado em um moinho de dois rolos Dr. Collin durante 5 minutos em temperatura ambiente. A quantidade de composição iniciadora foi selecionada tal que 2 mmols estava presente por 100 g de borracha de silicone. Depois a mistura do composto foi colocada no Rheometer e o ts2 e a eficiência de reticulação (torque Δ) foram medidos. Os resultados são fornecidos na tabela abaixo.

Exemplo	12	13 (comp.)
Composição Iniciadora	B	G
ts2 (min) em 200°C	1,85	1,10
ts90 (min) em 200°C	7,2	8,3
Delta S (Nm) em 200°C	0,61	0,63

- 5 Como demonstrado, a temperatura de processamento segura (ts_2) em borracha de sílcio da composição iniciadora de acordo com a invenção tendo um teor de dialquila baixo é significativamente mais elevada do que aquela da composição iniciadora comparativa tendo um teor de dialquila elevado.

Exemplos 14 e 15 (Comparativos)

Determinação do tempo de processamento seguro e eficiência de reticulação das composições iniciadoras na reticulação de borrachas de EPDM

- 10 A um composto de borracha de EPDM reticulável (100 g de EPDM, Keltan 578 (da DSM), 70 g de negro-de-fumo SRF, 70 g de negro-de-fumo FEF (da Cabot), e 50 g de óleo (Sunpar 2280; da Sunoco oil), uma composição iniciadora foi adicionada e o conjunto foi misturado em um moinho de dois rolos Dr. Collin durante 5 minutos em 60°C. A quantidade de
- 15 composição iniciadora foi selecionada tal que 14 mmols de trioxepano por 100 g de borracha foram usados. Após a mistura, o composto foi colocado no Rheometer e o ts_2 e a eficiência de reticulação (torque Δ) foram medidos. Os resultados são fornecidos na tabela abaixo.

Exemplo	14	15 (comp.)
Composição Iniciadora	B	G
ts_2 (min) em 200°C	10,6	8,5
ts_{90} (min) em 200°C	22,9	22,0
Delta S (Nm) em 200°C	0,35	0,39
ts_2 (min) em 220°C	2,7	2,2
ts_{90} (min) em 220°C	6,3	5,7
Delta S (Nm) em 220°C	0,36	0,37

- 20 Como demonstrado, a temperatura de processamento segura (ts_2) em borracha de EPDM da composição iniciadora tendo um teor de dialquila baixo é significativamente mais elevada do que aquela da composição iniciadora comparativa tendo um teor de dialquila elevado.

Exemplos de 16 a 23

Tempo de processamento seguro dependente da quantidade de

composição iniciadora usada na reticulação de HDPE

- A 100 g de HDPE (Lupolen 5216Z da Elenac) em um pote de 250 ml, uma composição iniciadora foi adicionada e a mistura de reação foi misturada por revolvimento durante 30 minutos em temperatura ambiente. A
- 5 quantidade de composição iniciadora foi tal que 2, 5, 10, 17,2 ou 17,3 mmols de trioxepano estava presente por 100 g de polietileno. Após 16 horas, a amostra foi colocada no Rheometer e o ts_2/min foi medido. Após a amostra ter alcançado o torque máximo, foi removida do Rheometer e a eficiência de reticulação (fração de gel) do produto foi determinada. Os resultados são
- 10 fornecidos nas tabelas abaixo.

Exemplo	16	17	18	19
Composição Iniciadora	C	C	C	C
Quantia em mmol trioxepano/100 g HDPE	2	5	10	17,2
ts_2 (min) em 180°C	24,6	9,50	4,90	2,49
ts_2 (min) em 200°C	3,68	1,84	1,06	0,82
ts_{90} (min) em 200°C	-	16,50	11,58	9,93
ts_{90} (min) em 200°C	7,23	3,94		
Delta S (Nm) em 200°C	1,27	1,34	1,38	1,33
Fração de Gel (%)	90,9	89,8	89,8	95,8

Exemplo	20	21	22	23
Composição Iniciadora	H	H	H	H
Quantia em mmol trioxepano/100 g HDPE	2	5	10	17,3
ts_2 (min) em 180°C	5,75	2,78	1,70	1,15
ts_2 (min) em 200°C	1,48	0,84	0,67	0,52
ts_{90} (min) em 200°C	13,2	6,31	4,44	2,68
Delta S (Nm) em 200°C	1,28	1,45	1,47	1,71
Fração de Gel (%)	88,1	93,5	94,7	97,8

A partir da tabela acima pode ser observado que a temperatura de processamento seguro, como expressada em ts_2 , e o tempo de reticulação, como expressado em t_{90} , diminuem quando a quantidade de iniciador aumenta.

- 15 Exemplos de 24 a 26 (Comparativos)

Degradação de Polipropileno

A composição iniciadora A (quando usada) foi dissolvida em diclorometano (aprox. 5 % em peso de solução) e misturada com pó de polipropileno (PP) em uma quantidade de 0 (Exemplo Comparativo 24), 0,325 (Exemplo 25) ou 0,65 (Exemplo 26) meq peróxido/100 g de PP. As misturas foram colocadas em um armário de vapor durante 4 horas para remover o diclorometano. Além disso, 0,05 % em peso de pó de Irganox 1010 (antioxidante), com base no peso de PP, foi misturado.

A mistura resultante foi alimentada para dentro de um Haake Rheocord system 40 com hélices de mistura intensiva Rheomex TW100 usando um mecanismo alimentador de hélice única Plasticolor 2000 com invólucro de hélice tipo 15/22. De modo a manter as condições de baixo teor de oxigênio, nitrogênio foi introduzido no depósito alimentador (2,5 ltr/min) e ao redor da matriz (9 ltr/min). Durante a extrusão, a velocidade de hélice foi fixada em 50 rpm e os parâmetros de temperatura foram 190/250/250/250°C. O filamento resultante foi esfriado usando um banho de água e granulado usando um granulador Automatik ASG5.

Antes da análise, os grânulos foram secados durante a noite em um forno de circulação a 60°C. O índice de fluxo de fusão (MFI) do polímero foi analisado da maneira convencional usando o método ASTM D1238 (230°C/2,16 kg).

Os resultados são fornecidos na Tabela abaixo. Ela mostra que a composição iniciadora de acordo com a presente invenção pode ser adequadamente usada para a degradação de polipropileno.

Exemplo	24 (comp.)	25	26
Composição-Iniciadora (% em PP)	-	0,06%	0,12%
meq peróxido/100 gramas de PP	-	0,325%	0,65
MFI (g/10 min) (230°C/2,16 kg densidade 0,72 g/ml)	3	318	>400

Exemplos de 27 a 29 (Comparativos)

Enxerto de Anidrido Maléico em Polipropileno

A composição iniciadora A (quando usada) foi dissolvida em diclorometano (aprox. 5 % em peso de solução) e misturada com um homopolímero de propileno (grau HC001A-B1 da Borealis) em uma quantidade de 0
5 (Exemplo Comparativo 27), 0,5 (Exemplo 28) ou 1,0 (Exemplo 29) meq peróxido/100 g de PP. As misturas foram colocadas em um câmara com ventilação durante 4 horas para remover o diclorometano. Subseqüentemente, 0,05 % em peso de Irganox 1010 (antioxidante) e 1 % em peso de pó de anidrido maléico (MAH), ambos com base no peso de PP, foram misturados.
10

A mistura resultante foi alimentada para dentro de um Haake Rheocord system 9000 com hélices de mistura intensiva Rheomex TW100 usando um mecanismo alimentador de hélice única Plasticolor 2000 com invólucro de hélice tipo 15/22. De modo a manter as condições de baixo teor
15 oxigênio, nitrogênio foi introduzido no depósito alimentador (2,5 ltr/min) e ao redor da matriz (9 ltr/min). Durante a extrusão, a velocidade de hélice foi fixada em 80 rpm e os parâmetros de temperatura foram 190/220/220/220°C. O filamento resultante foi esfriado usando um banho de água e granulado usando um granulador Automatik ASG5.

20 Antes da análise, os grânulos foram secados durante a noite em um forno de circulação a 60°C. O MFI do polímero foi analisado da maneira convencional usando o método ASTM D1238 (190°C/2,16 kg).

Para remover MAH não enxertado, o polímero secado foi extraído com 80 ml de uma mistura de diclorometano/cicloexano 3:1 V/V durante 3
25 horas no modo em ebulição e 1 hora no modo de enxágüe em um Tecator Soxtec System HT2 (1045 Extraction unit + 1046 Service unit). Subseqüentemente, o polímero extraído foi secado a vácuo durante a noite em um forno a vácuo em 70°C. O polímero extraído e seco foi usado para comprimir o material de película em uma prensa Fontijne.

30 As condições usadas foram:

1,3 grama de polímero

1 min em 190°C/10 kN

1 min em 190°C/50 kN

1 min em 190°C/150 kN

1 min em 30°C/150 kN

- O material de película obtido foi usado para analisar o índice de enxerto de MAH mediante a medição infravermelha usando um Brüker Vector 22 FT-IR. Este índice é definido como a relação de absorbância do pico de MAH em 1790 cm⁻¹ e o pico de PP em 1167 cm⁻¹ (correção para a espessura da película) multiplicada por 100.

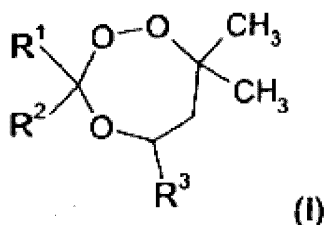
- Os resultados são mostrados na tabela abaixo. Ela mostra que a composição iniciadora de acordo com a presente invenção pode ser adequadamente usada para o enxerto de anidrido maléico em polipropileno.

Exemplo	27 (comp.)	28	29
Polipropileno	100	100	100
Irganox 1010 da Ciba (phr*)	0,05	0,05	0,05
Pó de Anidrido Maléico (MAH) (phr)	1	1	1
Composição Iniciadora A (phr)	-	0,085	0,170
meq peróxido/ 100 gramas de PP		0,5	1,0
Torque (Nm)	46	36	36
MFI (190°C/2 16 Kg) g/10 min	1,1	112	145
(densidade 0,77 g/ml)			
Enxerto de MAH em FTIR: AU em 1790 cm ⁻¹	0	0,040	0,056
PP (espessura de película) FTIR: AU em 1167 cm ⁻¹	0,709	0,478	0,426
Índice de Enxerto de MAH	0	8,4	13,1

*por centena de resina.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA PREPARAR UM COMPOSTO DE TRIOXEPANO, caracterizado por ser da seguinte fórmula (i),



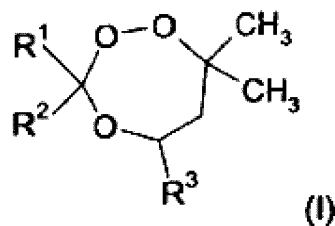
em que compreende menos do que 3,5 % em peso de peróxido de dialquila com base na quantidade total de peróxidos, o dito processo compreendendo as etapas de reagir um composto de glicol da fórmula $R^3\text{CHOH-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{OH}$ com peróxido de hidrogênio na presença de um ácido para formar um hidroperóxido de glicol, purificar o hidroperóxido de glicol, reagir o hidroperóxido de glicol purificado com uma cetona ou aldeído da fórmula $R^1R^2\text{CO}$ na presença de um ácido para formar o composto de trioxepano, e purificar o composto de trioxepano, em que R^1 , R^2 e R^3 são independentemente selecionados de hidrogênio e um grupo hidrocarbila substituído ou não substituído, com a condição de que se R^1 e R^2 forem ambos grupos metila, R^3 não é hidrogênio.

10

15

2. COMPOSIÇÃO INICIADORA, caracterizada por compreender um composto de trioxepano da fórmula (I),

20



25 e 0 ppm a 3,5 % em peso de um composto de peróxido de dialquila da fórmula (II)



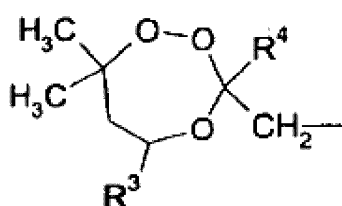
com base na quantidade total de peróxidos, em que R^1 , R^2 e R^3 são independentemente selecionados de hidrogênio e um grupo hidrocarbila substituído ou não substituído, e opcionalmente dois do grupo

30

de R^1 , R^2 , e R^3 são ligados para formar uma estrutura de anel, com a condição de que se R^1 e R^2 forem ambos grupos metila, R^3 não é hidrogênio.

3. COMPOSIÇÃO INICIADORA, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por R^1 e R^3 serem selecionados de grupos alquila inferior, tais como metila, etila e isopropila, R^2 ser selecionado de hidrogênio, metila, etila, iso-propila, iso-butila, terc-butila, amila, iso-amila, cicloexila, fenila, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2-$, $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, e

10



em que R^4 é independentemente selecionado de qualquer um do grupo de compostos dados para R^{1-3} .

4. PROCESSO PARA A RETICULAÇÃO DE UM POLÍMERO RETICULÁVEL, caracterizado por uma mistura de reação que compreende o polímero reticulável ser levado a uma temperatura adequada para o início da reação de reticulação do polímero reticulável na presença de uma composição iniciadora, conforme definida em uma das reivindicações 2 ou 3.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela temperatura ser de 160 a 500°C, preferivelmente de 170 a 400°C.

6. MISTURA PADRÃO, caracterizada por compreender um polímero reticulável e uma composição iniciadora, conforme definida em uma das reivindicações 2 ou 3.

7. PROCESSO PARA FORMAR UM ARTIGO MOLDADO, caracterizado por compreender uma etapa em que um polímero reticulável é processado em uma forma desejada e uma outra etapa em que o polímero reticulável é reticulado, conforme definido na reivindicação 4.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pela etapa de reticulação ocorrer simultaneamente ou subsequente à etapa de moldagem.

9. PROCESSO, caracterizado pela reologia de um polímero ou copolímero ser modificada por meio de radicais livres usando a composição iniciadora, conforme definida em uma das reivindicações 2 ou 3.

5 10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo polímero ser polipropileno.

11. PROCESSO PARA O ENXERTO DE MONÔMEROS EM UM POLÍMERO, caracterizado por usar a composição iniciadora, conforme definida em uma das reivindicações 2 ou 3.

10 12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo anidrido maleico ser enxertado em polipropileno.

13. POLÍMERO, caracterizado por ser obtível pelo processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 4 a 5 ou 7 a 12.

14. ARTIGO MOLDADO, caracterizado por compreender um polímero, conforme definido na reivindicação 13.

RESUMO

**“PROCESSO PARA PREPARAR UM COMPOSTO DE TRIOXEPANO;
COMPOSIÇÃO INICIADORA; PROCESSO PARA A RETICULAÇÃO DE UM
POLÍMERO RETICULÁVEL; MISTURA PADRÃO; PROCESSO PARA FORMAR
5 UM ARTIGO MOLDADO; PROCESSO PARA O ENXERTO DE MONÔMEROS EM
UM POLÍMERO; POLÍMERO; E ARTIGO MOLDADO”**

A presente invenção refere-se a um processo para preparar um composto de trioxepano da seguinte fórmula (I) que compreende menos do que 3,5 % em peso de peróxido de dialquila com base na quantidade total
10 de peróxidos, o dito processo compreendendo as etapas de reagir um composto de glicol da fórmula $R^3\text{CHOH-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{OH}$ com peróxido de hidrogênio na presença de um ácido para formar um hidroperóxido de glicol, purificar o hidroperóxido de glicol, reagir o hidroperóxido de glicol purificado com uma cetona ou aldeído da fórmula $R^1R^2\text{CO}$ na presença de um ácido
15 para formar o composto de trioxepano, e purificar o composto de trioxepano, em que R^1 , R^2 e R^3 são independentemente selecionados de hidrogênio e um grupo de hidrocarbila substituído ou não substituído, com a condição de que se R^1 e R^2 forem ambos grupos metila, R^3 não é hidrogênio. As composições iniciadoras compreendendo o assim preparado
20 composto de trioxepano são caracterizadas por uma temperatura de processamento segura elevada em combinação com uma boa eficiência de reticulação.