

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95267

REQUERENTE: UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS COMPANY INC.,
norte-americana (Estado de New York), industrial e
comercial, com sede em 39 Old Ridgebury Road, Danbury,
Estado de Connecticut 06817-0001, Estados Unidos da A-
mérica

EPÍGRAFE: "Processo para a produção de borracha de etileno/Propi-
leno/Etilideno-Norborneno"

INVENTORES: MAHMOUD RASHAD RIFI, KIU HEE LEE, MARK JOHN KRISS,
HAN-TAI LIU

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

Prioridade nos E.U.A. em 11.09.89 sob o N.º 7-405,204


2

RESUMO

A invenção refere-se ao processo para a produção de borracha de etileno/propileno/etilideno-norborneno (EPDM), compreendendo a reacção de etileno, propileno, etilideno-norborneno e hidrogénio, em fase gasosa, num leito fluidizado, em condições de polimerização, na presença de um sistema catalisador que compreende:

(a) o produto da reacção de um composto de vanádio e um agente doador de electrões;

(b) pelo menos, um agente modificador de fórmula Bx_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$, na qual R significa alquilo ou arilo e é igual ou diferente; cada X é, independentemente, cloro, bromo ou iodo; e a é 0,1 ou 2; em que os componentes (a) e (b) são impregnados num suporte inorgânico;

(c) um agente promotor constituído por hidrocarbonetos halogenados; e

(d) um cocatalisador de hidrocarbílalumínio, com as seguintes condições:

(i) a pressão parcial de etileno está compreendida no intervalo entre cerca de 1,75 e cerca de 14 kg/cm² (cerca de 25 e cerca de 200 psi);

(ii) a proporção molar de propileno para etileno está compreendida no intervalo entre cerca de 0,2:1 e cerca de 2:1;

(iii) a proporção molar de hidrogénio para etileno está compreendida no intervalo entre cerca de 0,0001:1 e cerca de 0,01:1; e

(iv) a quantidade de etilideno norborneno está compreendida entre cerca de 1,5 e cerca de 15% em peso com base no peso de leito fluidizado.



Campo Técnico

A presente invenção refere-se a borrachas de etileno/propileno/etilideno-norborneno (EPDM) e um processo para a sua produção.

Técnica Anterior

O EPDM é um terpolímero elastomérico usado em aplicações como mangueiras e tubagens, fios e cabos, empanques e coberturas de telhados de camada simples. É geralmente formulado com cargas, óleos, agentes auxiliares de processamento e agentes estabilizadores e vulcanizada fazendo reagir o terpolímero com enxofre em presença de aceleradores ou com uma combinação de enxofre e um peróxido orgânico como, por exemplo, peróxido de dicumilo.

O EPDM é comercialmente produzido por processos em suspensão ou em solução em cargas descontínuas nos quais são exigidas complexas operações de recuperação do dissolvente, separação e eliminação de materiais que originam cinzas. Estas exigências originam elevados gastos de energia e de mão-de-obra que se reflectem em altos custos operacionais e de investimento. Para reduzir estes custos, foi sugerida a produção do EPDM em um reactor em leito fluidizado em fase gasosa mas isso requer a escolha de uma formulação do catalisador e condições operacionais apropriadas, para que seja proporcionada um EPDM equivalente, em termos de propriedades físicas, aos EPDM correntemente disponíveis.

Wifama
4

Descrição da Invenção

Portanto, um objectivo da invenção é proporcionar um processo em leito fluidizado, em fase gasosa, por meio do qual possa ser produzido um EPDM que possui propriedades físicas iguais ou superior às dos EPDM comercialmente disponíveis.

De acordo com a presente invenção, foi descoberto um processo para a produção de EPDM, em leito fluidizado em fase gasosa, que não apenas produz um EPDM equivalente aos EPDM comercialmente disponíveis, como também produz um EPDM estruturalmente diferente, possuindo excelentes propriedades físicas. Este processo compreende fazer reagir etileno, propileno, etilideno-norborneno (ENB) e hidrogénio em fase gasosa, em um leito fluidizado, sob condições de polimerização, em presença de um sistema de catalisador que compreende:

(a) o produto da reacção de um composto de vanádio e um doador de electrões;

(b) pelo menos, um modificador de fórmula Bx_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$, onde cada R é alquilo ou arilo e é igual ou diferente; cada X é, independentemente, cloro, bromo ou iodo; e a é 0,1 ou 2;

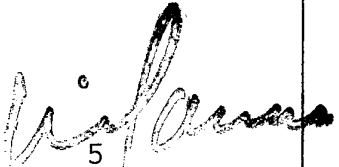
sendo os componentes (a) e (b) impregnados em um suporte inorgânico;

(c) um promotor de hidrocarboneto halogenado; e

(d) um cocatalisador de hidrocarbíl-alumínio.

O processo da invenção emprega as seguintes condições preferidas:

(i) a pressão parcial de etileno está compreendida no intervalo entre cerca de 3,5 e cerca de 14,0 kg/cm² (50-200 lb/pol²);


5

- (ii) a razão molar de propileno para etileno está compreendida no intervalo entre cerca de 0,2:1 e cerca de 2:1;
- (iii) a razão molar de hidrogénio para etileno está situada dentro do intervalo entre cerca de 0,0001:1 e cerca de 0,01:1; e
- (iv) a quantidade de ENB está compreendida entre cerca de 1,5 e cerca de 15% em peso, com base no peso do leito fluidizado.

Descrição Pormenorizada

O composto de vanádio pode ser um composto do qualquer grupo de compostos de vanádio conhecidos como utilizáveis na formação dos complexos usados como precursores de catalisadores nos processos de polimerização de olefinas. Os exemplos incluem tri-halogenetos de vanádio, tetra-halogenetos de vanádio e oxi-halogenetos de vanádio. Os halogenetos são, geralmente, cloretos, brometos ou iodetos ou as suas misturas. Destes compostos, podem ser mencionados $VC1_3$, $VC1_4$ e $VOC1_3$. Também são utilizáveis os acetilacetatonatos de vanádio, como triacetilacetonato de vanadilo.

O doador de electrões, usado no catalisador, é uma base de Lewis orgânica, líquida a temperaturas compreendidas no intervalo de cerca de 0° até cerca de $200^\circ C$, na qual os compostos de vanádio são solúveis. O doador de electrões pode ser um éster de alquilo de um ácido carboxílico alifático ou aromático, uma cetona alifática, uma amina alifática, um álcool alifático, um éter de alquilo ou de cicloalquilo ou as suas misturas destes, possuindo cada doador de electrões 2 a 20 átomos de carbono. Entre esses doadores de electrões, os preferidos

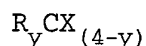
são os éteres de alquilo e de cicloalquilo que possuem 2 a 20 átomos de carbono; dialquil-cetona, diaril-cetonas e alquilaril-cetonas com 3 a 20 átomos de carbono; e ésteres de alquilo, alcoxi e alquilalcoxi ésteres de ácidos carboxílicos alquílicos e arílicos com 2 a 20 átomos de carbono. O doador de electrões mais preferido é o tetra-hidrofurano. Outros exemplos de doadores de electrões adequados incluem o formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, dioxano, éter-di-n-propílico, éter dibutílico, formiato de etilo, acetato de metilo, anisato de etilo, carbonato de etileno, tetra-hidropirano e propionato de etilo.

Apesar de inicialmente se utilizar um excesso do doador de electrões para se proporcionar o produto da reacção do composto de vanádio com o doador de electrões, o produto da reacção contém, no final, cerca de 1 até cerca de 20 moles de doador de electrões por mole do composto de vanádio e, de preferência, cerca de 1 até cerca de 10 moles de doador de electrões por mole do composto de vanádio. Uma quantidade igual a cerca de 3 moles de doador de electrões por mole de composto de vanádio verificou-se ser a mais preferível.

O modificador possui a fórmula Bx_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$, em que cada símbolo R representa um radical alquilo com 1 a 14 átomos de carbono e é igual ou diferente dos outros; cada símbolo X representa um átomo de cloro, bromo ou iodo, e é igual ou diferente dos outros; e o símbolo a é 0, 1 ou 2. Apesar de poderem ser usados um ou mais modificadores, prefere-se o uso de dois modificadores distintos. Os modificadores preferidos incluem monocloretos e dicloretos de alquilalumínio em que

cada radical alquilo possui 1 a 6 átomos de carbono, tricloreto de boro e triálquilalúminios. Uma combinação particularmente preferida de modificadores é a constituída por mistura de cloreto de dietialumínio com tri-n-hexilalumínio. São usadas cerca de 0,1 até cerca de 10 moles e, de preferência, cerca de 0,2 até cerca de 2,5 moles de modificador(es) por mole de doador de electrões. A razão molar de modificador para vanádio fica situada dentro do intervalo de cerca de 1:1 até cerca de 10:1 e, de preferência, no intervalo de cerca de 2:1 até cerca de 5:1.

Promotores de hidrocarbonetos halogenados utilizáveis possuem a seguinte fórmula



na qual R=hidrogénio ou um radical alquilo não substituído ou substituído por halogéneo, contendo 1 a 6 átomos de carbono;

X=um átomo de halogéneo; e

Y=0, 1 ou 2.

Os promotores preferidos incluem metano e etano substituídos por átomos de flúor, cloro e bromo, nos quais o índice de X é, pelo menos, 2, por exemplo, dicloreto de metileno, 1,1,1-tricloroetano, clorofórmio, CBr_4 , $CFC l_3$, hexacloroetano, CH_3CCl_3 e CF_2ClCCl_3 . São especialmente preferidos os três primeiros. Podem ser usadas cerca de 0,1 até cerca de 10 moles e, de preferência, cerca de 0,2 até cerca de 2 moles de promotor por mole de co-catalisador.



O cocatalisador de hidrocarbíl-alumínio pode ser representado pela fórmula R_3Al , na qual cada R é, independentemente, alquilo, cicloalquilo, arilo ou hidrogénio; pelo menos um dos símbolos R é hidrocarbilo; e dois ou três radicais R podem ser ligados para formar uma estrutura heterocíclica. Cada R, que é um radical hidrocarbilo, pode possuir 1 a 20 átomos de carbono e, de preferência, possui 1 a 10 átomos de carbono.

São exemplos de compostos de hidrocarbíl-alumínio os seguintes: triisobutilalumínio, tri-hexilalumínio, hidreto de di-isobutilalumínio, di-hidreto de di-hexilalumínio, di-isobutil-hexilalumínio, isobutil-di-hexilalumínio, trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-propilalumínio, triisopropilalumínio, tri-n-butilalumínio, trioc-tilalumínio, tridecilalumínio, tridodecilalumínio, tribenzilalumínio, trifenilalumínio, trinaftilalumínio e tritolilalumínio. Os coca-talisadores preferidos são trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-hexilalumínio, hidreto de di-isobutilalumínio e hidreto de di-hexilalumínio. Os compostos de trialquilalumínio também podem servir como modificadores.

Apesar de a sílica ser o suporte preferido, outros suportes adequados incluem óxidos inorgânicos tais como fosfato de alumínio, alumina, misturas de sílica/alumina, sílica modificada com um composto de organoalumínio como trietilalumínio e sílica modificada com dietilzinco. Um suporte típico é um material sólido, em partículas porosas, essencialmente inerte em relação à polimerização. É usado como um pó seco que possui um tamanho médio de partículas compreendido


9

entre cerca de 10 e cerca de 100 micrómetros e, de preferência, entre cerca de 30 e cerca de 100 micrómetros; uma área superficial igual a, pelo menos, cerca de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ e, de preferência, pelo menos cerca de $250 \text{ m}^2/\text{g}$; e um tamanho dos poros de, pelo menos, cerca de 100 Angstroms ($\text{\AA}$) e, de preferência, pelo menos cerca de $200 \text{\AA}$. Em geral, a quantidade de suporte usada é aquela que proporciona cerca de 0,1 até cerca de 0,6 milimole de vanádio por grama de suporte e, de preferência, cerca de 0,2 até cerca de 0,5 milimole de vanádio por grama de suporte. A impregnação do catalisador acima mencionado em um suporte de sílica é efectuada misturando o complexo e gel de sílica no dissolvente doador de electrões, seguindo-se a remoção do dissolvente sob pressão reduzida.

Os modificadores são normalmente dissolvidos em um dissolvente orgânico, como isopentano, e impregnados no suporte após a impregnação do complexo à base de titânio, depois do que o catalisador é seco. O cocatalisador é, de preferência, adicionado puro, em separado, ou como uma solução em um dissolvente inerte, como isopentano, à reacção de polimerização, ao mesmo tempo em que se inicia a passagem da corrente de etileno.

A polimerização é realizada em fase gasosa, em um leito fluidizado feito de partículas de EPDM. O reactor em leito fluidizado pode ser operado a uma temperatura compreendida dentro do intervalo de cerca de 0°C até cerca de 60°C e é, de preferência operado no intervalo desde cerca de 10°C até cerca de 50°C . Uma velocidade superficial de cerca de 0,305 até cerca de 1,372 m/s (1 a 4,5 pés/s) e, de preferência,

cerca de 0,458 até cerca de 1,068 m/s (1,5 a 3,5 pés/s), também pode ser usada no leito fluidizado. A pressão total do reactor pode ficar compreendida no intervalo de cerca de 10,5 até cerca de 31,5 kg/cm² (150 a 450 lb/pol²) e, de preferência, fica compreendida no intervalo de cerca de 17,5 até cerca de 24,5 kg/cm² (250 a 350 lb/pol²). A pressão parcial do etileno pode ficar compreendida no intervalo de cerca de 3,5 até cerca de 14,0 kg/cm² (50 a 200 lb/pol²) e, de preferência, no intervalo entre cerca de 5,6 até cerca de 10,5 kg/cm² (80-150 lb/pol²). As correntes gasosas de alimentação, de etileno, propileno e hidrogénio, são alimentadas, de preferência, à linha de reciclagem do reactor, enquanto as soluções líquidas do catalisador e do etilideno norborneno são de preferência, directamente alimentadas ao reactor de leito fluidificado, para intensificar a mistura e a dispersão. A alimentação de correntes líquidas à linha de reciclagem do reactor pode causar um rápido acúmulo de uma camada de crosta, resultando uma operação muito fraca do reactor. O catalisador, de preferência, é injectado no leito fluidificado como um sólido ou uma pasta em óleo mineral. A composição da EPDM pode ser variada mudando-se a razão molar de propileno/etileno na fase gasosa e a concentração do dieno no leito fluidificado. O produto é continuamente descarregado do reactor à medida que aumenta o nível do leito, com a polimerização. A velocidade de produção é controlada por ajustamento da velocidade de alimentação do catalisador.

A razão molar de propileno para etileno fica compreendida entre cerca de 02:1 e cerca de 1,5:1 e, de preferência, no intervalo entre cerca de 0,35:1 e cerca de 0,8:1. A razão molar de propileno/etileno é

ajustada para controlar o teor de propileno incorporado ao terpolímero. A razão molar de hidrogénio para etileno fica compreendida no intervalo entre cerca de 0,0001:1 e cerca de 0,01:1 e, de preferência, no intervalo entre cerca de 0,0005:1 e cerca de 0,008:1. A razão molar de hidrogénio/etileno é ajustada para controlar os pesos moleculares médios. O teor de etilideno norboneno no leito fica compreendido entre cerca de 1,5 e cerca de 15% por peso, com base no peso do leito e, de preferência, entre cerca de 2 e cerca de 10%, por peso.

Várias etapas podem ser consideradas, além do controlo de temperatura, para evitar a aglomeração do polímero elastomérico. A linha de descarga do produto, entre o reactor e o recipiente do produto, frequentemente fica bloqueada por pedaços grossos entre intervalos de quedas do produto. Um fluxo contínuo de purgação de nitrogénio, na linha, evita os problemas de bloqueio. Também, revestir a superfície do reactor com um material de baixa energia superficial, demonstrou ser vantajoso para diminuir a velocidade de formação de crostas. Além disso, o controle do nível electrostático no leito evita a aglomeração de partículas induzida por estática. A estática pode ser ajustada num nível satisfatório pelo uso controlado da velocidade de reacção, rápida mudança na composição do gás, uso selectivo de compostos químicos neutralizadores de estática e passivação da superfície com alquil alumínios.

Prefere-se o controlo da estática no sistema de reactor durante a partida. Se a estática não for controlada, camadas, induzidas por



12

estática, de partículas finas ricas em catalisador podem formar-se nas superfícies do reactor. Essas partículas finas podem, por sua vez, induzir pontos quentes localizados e a formação de pedaços grossos. A passivação da superfície do reactor com um alquilalumínio minimiza a formação de camadas de partículas finas. Isto é efectuado primeiramente tornando a concentração de alquilalumínio no leito inicial ou de partida até cerca de 300 a 1000 ppm, com base no peso do leito e, então, fluidificando o leito com nitrogénio purificado ou etileno, por várias horas. No final deste período de passivação, o reactor é purgado, enquanto se mantém a circulação, as condições da reacção são estabelecidas e a reacção é iniciada pela alimentação do catalisador ao sistema. Se a estática ainda persistir, purgações adicionais ou o uso selectivo de compostos químicos neutralizadores de estática podem ser necessários para remover, essencialmente, toda a estática.

O tempo de permanência da mistura de resina, catalisador e líquido, no leito fluidificado, pode ficar compreendido no intervalo de cerca de 1,5 até cerca de 8 horas e, de preferência, entre cerca de 3 até cerca de 6 horas. O produto final de EPDM contém as seguintes quantidades de comonómero reagido: cerca de 50 até cerca de 80%, por peso, de etileno; cerca de 18 até cerca de 50%, por peso, de propileno e cerca de 2 até cerca de 10%, por peso de etilideno norboneno. A cristalinidade, também em % por peso, com base no peso total da EPDM, pode situar-se no intervalo entre zero (essencialmente amorfa) até cerca de 15% por peso e, de preferência, entre 0 e cerca de 10%, por peso. A viscosidade Mooney pode ficar compreendida no intervalo de cerca de 20 até cerca de 150 e, de preferência, entre cerca de 30 e cerca

de 100. A viscosidade Mooney é medida introduzindo a EPDM num recipiente com um grande rotor, pré-aquecendo durante um minuto até 100°C e, em seguida, agitando durante 4 minutos, à mesma temperatura. A viscosidade é medida a 100°C, da forma convencional.

A EPDM da invenção é um produto do processo acima descrito, cerca de 20 até cerca de 50%, por peso, do total de cadeias do terpolímero da EPDM contendo menos de cerca de 15% por peso das partes totais, com base no ENB. De preferência, esta parte das cadeias do terpolímero contém menos que cerca de 12% por peso de partes de ENB. Uma EPDM preferida compreende cadeias de terpolímero, das quais cerca de 20 até cerca de 30% por peso contém menos que cerca de 15, ou até 12%, por peso das partes totais, com base em ENB. A EPDM pode ser adicionalmente caracterizada pelo facto de, quando curada com enxofre, se dissolver parcialmente quando refluxada com xileno, a parte dissolvida fica compreendida no intervalo de cerca de 20 até cerca de 50% por peso, com base no peso total do terpolímero. A alta percentagem da parte dissolvida da EPDM da invenção contrasta acentuadamente com as EPDMs comerciais que, quando curadas com enxofre e refluxadas em xileno, são mais de 90%, por peso, insolúveis. Numa EPDM preferida, a parte dissolvida está compreendida no intervalo de cerca de 20 até cerca de 30%, por peso.

As vantagens do processo em leito fluidificado, na fase gasosa, em relação a outros processos na fase gasosa, em solução ou em suspensão, são: (i) simplicidade; (ii) eliminação do dissolvente ou diluente; (iii) propriedades superiores do produto; (iv) alta produtividade do

catalisador; (v) eliminação da etapa de remoção do resíduo de catalisador; (vi) produtos granulares de EPDM podem ser directamente transferidos para serem transformados em peletes ou para vertedouros, após a purgação do gás monomérico residual; (vii) o processo pode ser operado a temperaturas mais baixas, mantendo ao mesmo tempo uma razoável produtividade do catalisador; e (viii) capacidade de produzir produtos possuindo uma ampla faixa de pesos moleculares, particularmente os de alto peso molecular.

O catalisador é similar ao catalisador descrito na patente norteamericana US 4.508.842. Um reactor de leito fluidificado típico é descrito na patente norteamericana US 4.482.687. Ambas as patentes são aqui incorporadas como referência.

Exemplos 1 e 2

Preparou-se o precursor de catalisador por impregnação de tricloreto de vanádio em sílica que havia sido desidratada a 600°C, para remover água e a maior parte dos silanóis superficiais. A impregnação foi conduzida misturando-se a sílica desidratada na solução precursora, que foi preparada dissolvendo-se tricloreto de vanádio em tetrahydrofurano a 70° a 80°C e expulsando a maior parte do tetrahydrofurano sob a atmosfera de nitrogénio.

O precursor foi então modificado com cloreto de dietil alumínio (DEAC) em solução de isopentano, para proporcionar uma razão molar de DEAC/V em torno de 4,5. A etapa de modificação foi conduzida pela transformação do precursor numa pasta, com solução de isopentano, e pela

secagem sob atmosfera de nitrogénio, até se obter um catalisador pronto, de escoamento livre.

A polimerização foi conduzida em um reactor contínuo de leito fluidificado, na fase gasosa. O leito fluidificado era constituído por partículas de EPDM. As correntes gasosas de alimentação, de etileno, propileno e hidrogénio, foram alimentadas à linha de reciclagem do reactor. As soluções líquidas, do cocatalisador e de etilideno norboneno (ENB), foram directamente alimentadas ao reactor de leito fluidificado, para intensificar a mistura e a dispersão. O cocatalisador era o triisobutilalumínio (TiBA). Introduziu-se o catalisador no leito fluidificado como partículas sólidas, usando nitrogénio purificado como um gás veicular.

Manteve-se fluxo contínuo de purgação de nitrogénio foi mantido na linha de descarga do produto. Uma sonda estática foi instalada no reactor, para regular o nível de estática.

As condições de reacção, análise do catalisador e propriedades da EPDM, são mostradas na Tabela I.

Tabela I

<u>Condições da reacção</u>	<u>Exemplo 1</u>	<u>Exemplo 2</u>
Temperatura (°C)	40	30
Pressão total do reactor, kg/cm ² (1b/pol ²)	22,05 (315)	22,05 (315)
etileno (pressão parcial) kg/cm ² (1b/pol ²)	8,61 (123)	9,24 (132)
ENB (% por peso, no leite)	6,3	7,8
C ₃ /C ₂ (razão molar)	0,37	0,48
H ₂ /C ₂ (razão molar)	0,002	0,0006
agente de modificação	DEAC	DEAC
cocatalisador	TiBA	TiBA
promotor	clorofórmio	clorofórmio
concentração do cocata- lisador (ppm)	300	325
promotor/cocatalisador (razão molar)	0,8	0,8
velocidade superficial, m/s (pés/s)	0,61 (2.0)	0,61 (2.0)
diâmetro do leite do reactor, cm (pol)	33,66 (13.25)	33,66 (13.25)
altura do leite, m (pés)	1,53 (5)	1,53 (5)
peso do leite, kg (1b)	36,29 (80)	29,48 (65)
<u>Análise do catalisador</u>		
(% por peso)		
vanádio	1,15	1,15
alumínio	3,04	3,04

Wifama

Tabela I (cont.)

<u>Análise do catalisador</u>	<u>Exemplo 1</u>	<u>Exemplo 2</u>
(% por peso)		
cloreto	6,0	6,0
THF	6,5	6,5
Sílica	<u>83,3</u>	<u>83,3</u>
	99,99	99,99
<u>Propriedades da EPDM</u>		
(não curada)		
C ₃ (% por peso)	30	36
ENB (% por peso)	4,9	2,4
cinzas do catalisador		
(% por peso)	0,28	0,32
vanádio residual (ppm)	41	50
viscosidade Mooney	110	94
cristalinidade (% por peso)	11,0	2,4
módulo de tracção, kg/cm ²		
(1b/pol ²)	78,4 (1120)	54,2 (775)
resistência à tracção		
kg/cm ² (1b/pol ²)	102,9 (1470)	71,4 (1020)
alongamento (%)	1650	830

Exemplo 3

Quando a EPDM, preparada pelo processo da invenção, foi curada, continha uma apreciável quantidade de polímero que não podia ser extraída com xileno a quente. Verificou-se que a fracção extraída continha, por ressonância magnética nuclear, muito pouco etilideno norborneno incorporado. Esta parte da EPDM não foi curada, mas actua como um agente plastificante para o equilíbrio da EPDM, que é submetida à cura, e melhora significativamente as propriedades mecânicas da EPDM. Pode-se observar que a EPDM, na forma de produto, apresenta melhores tenacidades (resistência à tracção), alongamento e resiliência (deformação por compressão) do que os produtos de EPDMs comerciais, com composição comparável.

Também se constatou que produtos de EPDM preparados com a EPDM produzida pelo presente processo necessitam de muito menos energia para serem processados. Assim, quando se mistura a EPDM produzida pelo presente processo com cerca de 20 até cerca de 30%, por peso, de cargas, a EPDM pode-se processar facilmente a cerca de 130°C, enquanto que é necessário usar uma temperatura de cerca de 170°C para se conseguir uma mistura apropriada de produtos análogos de EPDM comercial.

Na Tabela II mostra-se uma comparação entre 3 diferentes EPDMs (A, B e C), preparadas pelo presente processo e 2 EPDMs comerciais, Royalene 539 (D) e Royalene 552 (E) (Royalene é uma marca registada da Uniroyal).

Indicam-se as propriedades mecânicas antes e após a cura. As propriedades depois da cura são mostradas sob as propriedades pré-cura. A seguinte formulação foi curada a 160°C, por 20 minutos:

<u>Componentes</u>	<u>Parte por peso</u>
EPDM	150
óxido de zinco	7,5
ácido esteárico	1,5
monossulfeto de tetrametiltiuramo (TMTM)	2,25
mercaptobenzotiazol (MBT)	0,75
enxofre	2,25

Tabela II

	A	B	C	D	E
Viscosidade Mooney	74	48	45	110	83
ENB (% por peso)	5,6	3,2	4,7	4,1	4,6
C3 (% por peso)	33,8	25,2	30,5	21	24
Cristalinidade (% por peso)	8,4	16,4	8,3	11	13
Módulo de tracção, kg/cm2	51,8 (740)	140,0 (2000)	101,5 (1450)	103,6 (1480)	84,0 (1200)
(1b/pol2)	91,0 (1300)	182,0 (2600)	140,0 (2000)	114,1 (1630)	91,0 (1300)
Módulo de tracção, 100%	11,2 (160)	18,2 (260)	14,0 (200)	21,0 (300)	18,9 (270)
kg/cm2 (1b/pol2)	21,7 (310)	29,1 (415)	24,8 (350)	22,4 (320)	26,0 (400)
Resistência à tracção,	52,5 (750)	66,5 (950)	46,9 (670)	63,0 (900)	59,5 (850)
kg/cm2 (1b/pol2)	80,5 (1150)	200,9 (2870)	136,8 (1950)	95,9 (1370)	77,0 (1100)
Alongamento (%)	1850	1850	1900	850	1215
	570	980	1100	470	430

Exemplo 4

A cura ocorre a uma certa temperatura, durante um certo tempo. Este tempo e esta temperatura são as condições do ciclo de cura. As propriedades da EPDM formulada e curada dependem da natureza e da concentração dos componentes da formulação de EPDM e do ciclo de cura.

Uma EPDM preparada pelo presente processo (A) e uma EPDM Royalene 539 (B), foram formuladas e curadas como se segue:

<u>Formulação</u>	<u>Partes por peso</u>
1. EPDM	200
Viscosidade Mooney = 110	
cristalinidade = 11%, por peso	
2. óxido de zinco	10
3. ácido esteárico	2
4. talco	60
5. peróxido de dicumila	5,4
6. enxofre	0,6

Preparação:

Os componentes 1 a 4 foram misturados em um misturador Brabender ou Banbury, a 120-130°C. Quando a mistura ficou bem fluída, como é indicado pela ausência de talco sem estar misturado, adicionaram-se o peróxido e o enxofre e a operação de mistura prosseguiu por 2 a 5 minutos. Observou-se que, durante a preparação, a temperatura da EPDM A aumentou até cerca de 150°C; no entanto, durante a preparação da EPDM B, a temperatura subiu até cerca de 170°C. Acima de 170°C, pode

Wifana

22

ocorrer uma vulcanização prematura. O produto foi descarregado, curado a 180°C por 20 minutos e avaliado. As propriedades encontram-se na Tabela III.

Tabela III

<u>Propriedades</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
1. módulo de tracção, kg/cm ² (1b/pol ²)	193,2 (2760)	133,0 (1900)
2. resistência à tracção, kg/cm ² (1b/pol ²)	122,5 (1750)	84,0 (1200)
3. Alongamento, %	450	250
4. deformação por compressão, %	31	49

Exemplo 5

<u>Formulação</u>	<u>Partes por peso</u>
1. EPDM da invenção viscosidade Mooney = 74 cristalinidade = 8,5%, por peso	150
2. negro de fumo	75
3. óleo	23
4. óxido de zinco	7,4
5. ácido esteárico	1,5
6. TMTM	2,5
7. MBT	0,75

Preparação:

Misturaram-se os componentes 1 a 7 num misturador Brabender a 130°C. por 20 a 30 minutos. Neste momento, a temperatura subiu para 150°C. O produto foi descarregado, achatado numa prensa, reintroduzido no misturador e fundido a 130°C. Adicionou-se o enxofre e a fusão prosseguiu por 2 a 3 minutos. O produto foi então descarregado, moldado por compressão a 160°C, por 20 minutos, e avaliado. As propriedades encontram-se na Tabela IV.

Tabela IV

<u>Propriedades</u>	
Módulo de tracção, kg/cm ² (1b/pol ²)	175,0 (2500)
Módulo de tracção, 100%, kg/cm ² (1b/pol ²)	42,0 (600)
Módulo de tracção, 300%, kg/cm ² (1b/pol ²)	140,0 (2000)
Resistência à tracção, kg/cm ² (1b/pol ²)	252,0 (3600)
Alongamento, %	550
Dureza Shore (Escala D)	80
Deformação por compressão, %	18

Exemplo 6

<u>Formulação</u>	<u>Partes por peso</u>
1. EPDM contendo 4,5%, por peso, de ENB	150
2. óxido de zinco	7,5
3. ácido esteárico	1,5
4. MBT	2,25
5. TMTM } agentes de aceleração	
6. enxofre	2,2

Misturam-se os componentes num misturador Brabender e a mistura resultante foi moldada por compressão e curada a 160°C por 20 minutos. Uma parte da película resultante (11,7 partes por peso) foi cortada em pequenos pedaços [1,27 x 1,27 cm (0,5 x 0,5 pol.)], que foram colocados num frasco de fundo redondo equipado com agitador mecânico e um condensador. Introduziu-se xileno no frasco, cerca de 500 ml, e aqueceu-se até uma temperatura que permitisse o refluxo do xileno. Agitou-se a EPDM, no xileno em refluxo, por 24 horas, até a temperatura ambiente e filtrou-se. O filtrado de xileno foi concentrado por destilação a vácuo e isolaram-se cerca de 5 partes por peso duma substância polimérica tipo borracha (cerca de 40%, por peso, da EPDM inicial). Análise deste produto, por ressonância magnética nuclear, revelou conter menos de 0,5% por peso de ENB, com base no peso total da EPDM inicial. A análise da EPDM filtrada, isto é, da EPDM insolúvel, efectuada por ressonância magnética nuclear, é difícil devido à sua insolubilidade em dissolventes adequados.



Quando se repetiu a experiência acima mas utilizando-se a EPDM Royalene 539, os elementos solúveis em xileno foram menos de 10% por peso, ao invés dos 40% por peso da EPDM da presente invenção.

Concluiu-se que cerca de 40% por peso das cadeias de polímero da EPDM inicial da invenção continham menos de 0,5% por peso de ENB, com base no peso total da EPDM inicial e, portanto, não foram curadas com enxofre e assim podiam ser extraídas com xileno, e cerca de 60% por peso das cadeias de polímero da EPDM inicial da invenção continham mais de 4% por peso de ENB e foram curadas com enxofre, tornando-se insolúveis em xileno.

Observações sobre as Tabelas:

1. A percentagem por peso de ENB no leito baseia-se no peso total do leito.
2. A quantidade, em partes por milhão (ppm), do cocatalisador, baseia-se no peso total do leito.
3. A velocidade superficial é a velocidade da mistura de gases.
4. As percentagens por peso de C_3 , ENB incorporado à EPDM e cinzas do catalisador e ppm de vanádio residual, são baseadas no peso da EPDM.
5. A viscosidade Mooney é como acima descrita.
6. Cristalinidade (% por peso) é o peso da EPDM cristalina, com base no peso total da EPDM. É determinada usando um Calorímetro de Exploração Diferencial, da DuPont.
7. ENB (% por peso) é o peso de etilideno norborneno incorporado à EPDM, com base no peso da EPDM.



8. Módulo de tracção (em kg/cm^2 e lb/pol^2) é determinado pelo Método D, ASTM 412.
9. Módulo de tracção, 100% (em kg/cm^2 e lb/pol^2) é determinado pelo Método D, ASTM 412.
10. Resistência à tracção (em kg/cm^2 e lb/pol^2) é determinada pelo Método D, ASTM 412.
11. Alongamento (%) é determinado pelo Método ASTM D-638.
12. Deformação por compressão (%) é determinada pelo Método ASTM 395, a uma deformação de 25% sob carga, a 25°C , por 24 horas. É a percentagem pela qual um pedaço padronizado de EPDM falha em voltar à sua espessura original após ter sido submetido a uma carga de compressão padronizada durante um tempo fixo. Quanto menor a percentagem, mais resiliente é a amostra.
13. Módulo de tracção, 300% (em kg/cm^2 e lb/pol^2) é determinado pelo Método D, ASTM 412.
14. Dureza Shore (Escala D) é determinada pelo Método ASTM D-2240.

Reivindicações:

1.^a - Processo para a produção de borrachas de etileno/propileno/etilideno-norborneno (EPDM), caracterizado pelo facto de se fazer reagir etileno, propileno, etilideno-norborneno e hidrogénio, em fase gasosa, num leito fluidizado, em condições de polimerização, na

presença de um sistema catalisador que compreende (a) o produto da reacção de um composto de vanádio e um agente doador de electrões; (b) pelo menos, um agente modificador de fórmula BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$, na qual R significa alquilo ou arilo e é igual ou diferente; cada X é, independentemente, cloro, bromo ou iodo; e a é 0, 1 ou 2; em que os componentes (a) e (b) são impregnados num suporte inorgânico (c) um agente promotor constituído por hidrocarbonetos halogenados; e

(d) um cocatalisador de hidrocarbílalumínio, com as seguintes condições:

- (i) a pressão parcial de etileno está compreendida no intervalo entre cerca de 1,75 e cerca de 14 kg/cm² (cerca de 25 e cerca de 200 psi);
- (ii) a proporção molar de propileno para etileno está compreendida no intervalo entre cerca de 0,2:1 e cerca de 2:1;
- (iii) a proporção molar de hidrogénio para etileno está compreendida no intervalo entre cerca de 0,0001:1 e cerca de 0,01;1; e
- (iv) a quantidade de etilideno-norborneno está compreendida entre cerca de 1,5 e cerca de 15% em peso com base no peso de leito fluidizado.

2.^a - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente doador de electrões ser uma base orgânica de Lewis, na qual o composto de vanádio é solúvel.

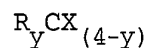
3.^a - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de R ter 1 a 14 átomos de carbono.



4.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente doador de electrões ser tetra-hidrofurano.

5.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente modificador ser cloreto de dietilalumínio.

6.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente promotor possuir a fórmula



na qual

R = hidrogénio ou um radical alquilo insubstituído ou substituído por halogéneo, tendo 1 a 6 átomos de carbono;

X = um halogéneo; e

y = 0, 1 ou 2.

7.^a — Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de o agente promotor ser clorofórmio, cloreto de metileno ou 1,1,1-tricloroetano.

8.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de pressão parcial, de etileno estar compreendida no intervalo entre cerca de 5,6 kg/cm² e cerca de 10,5 kg/cm² (cerca de 80 psi e cerca de 150 psi).

9.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção molar de propileno para etileno estar compreendida no intervalo entre cerca de 0,35:1 e cerca de 0,8:1.



10.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção molar de hidrogénio para etileno estar compreendida no intervalo entre cerca de 0,0005:1 e cerca de 0,008:1.

11.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o processo ser contínuo.

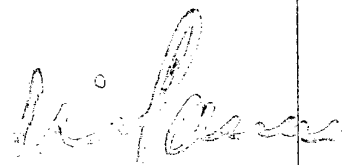
12.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a temperatura reaccional estar compreendida no intervalo entre cerca de 0° e cerca de 60°C.

13.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se eliminar essencialmente a electricidade estática.

14.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a quantidade de etilideno-norborneno estar compreendida entre cerca de 2 e cerca de 10% em peso com base no peso do leito fluidizado.

15.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se obterem borrachas de EPDM em que cerca de 20 a cerca de 50% em peso das cadeias de terpolímero contêm menos de cerca de 15% em peso da totalidade dos agrupamentos baseados em etilideno-norborneno.

16.^a — Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de cerca de 20 até cerca de 30% em peso das cadeias de terpolímero



conterem menos de cerca de 15% em peso da totalidade de agrupamentos baseados de etilideno-norborneno.

17.* - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de cerca de 20 a cerca de 50% em peso das cadeias de terpolímero conterem menos do que cerca de 15% em peso da totalidade de agrupamentos à base de etilideno-norborneno e se submeterem a vulcanização.

18.* - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de cerca de 20 a cerca de 30% em peso das cadeias de terpolímero conterem menos de cerca de 15% em peso da totalidade de agrupamentos baseados em etilideno-norborneno.

19.* - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se obterem borrachas de EPDM que, depois de submetidas a vulcanização com enxofre são parcialmente solúveis quando são submetidas a refluxo com xileno, estando a proporção dissolvida compreendida no intervalo entre cerca de 20 e cerca de 50% em peso com base no peso total do terpolímero.

20.* - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de a proporção dissolvida estar compreendida no intervalo entre cerca de 20 e cerca de 30% em peso.

21.* - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se obter uma borracha de EPDM vulcanizado.

[Handwritten signature]

31

22.^a — Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se obter uma borracha de EPDM que contém cerca de 50 a cerca de 80% em peso de agrupamentos de etileno; cerca de 18 a cerca de 50% em peso de agrupamentos de propileno; e cerca de 2 a cerca de 10% em peso de estruturas de etilideno-norborneno.

Lisboa, 10 de Setembro de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

[Handwritten signature]

Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-8. E.-1000 LISBOA
Telefs. 65 13 39 - 65 46 13