



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

(21) **PI0619677-2 A2**

(22) Data de Depósito: 03/11/2006
(43) Data da Publicação: 11/10/2011
(RPI 2127)



(51) *Int.Cl.:*

C08F 291/00

C08F 255/00

C08F 255/02

C08L 51/00

(54) **Título:** COPOLÍMERO ENXERTADO MEDIADO POR COAGENTE, PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO ENXERTADO MEDIADO POR COAGENTE E ARTIGO FABRICADO

(30) **Prioridade Unionista:** 04/11/2005 US 60/733,348

(73) **Titular(es):** Dow Global Technologies INC., Queen s University At Kingston

(72) **Inventor(es):** Bharat I. Chaudhary, Genaro A. Gutierrez, John S. Parent, Malcolm F. Finlayson, Saurav S. Sengupta, Stephen F. Hahn

(74) **Procurador(es):** Antonio Mauricio Pedras Arnaud
- API/OAB: SP/180.415

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006042981 de 03/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/056154de 18/05/2007

(57) **Resumo:** COPOLIMERO ENXERTADO MEDIADO POR COAGENTE, PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO ENXERTADO MEDIADO POR COAGENTE E ARTIGO FABRICADO. A presente invenção produz um copolímero enxertado, mediado por coagente preparado a partir de uma reação mediada por radical livre de uma mistura contendo ou produzida a partir de (a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre, (b) um segundo polímero orgânico reativo de radical livre, e (c) um coagente selecionado do grupo consistindo de coagentes de alila, vinila, e acrilato, sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos são polímeros quimicamente dissimilares por pelo menos uma propriedade física e ainda os polímeros orgânicos têm reatividades similares em adições ao coagente mediadas por radical.



PI0619677-2

"COPOLÍMERO ENXERTADO MEDIADO POR COAGENTE, PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO ENXERTADO MEDIADO POR COAGENTE E ARTIGO FABRICADO".

Campo da invenção

5 Esta invenção relaciona-se com enxerto de copolímero. Particularmente, esta invenção se relaciona com enxerto iniciado por radical livre de pelo menos dois polímeros entre si através de um coagente de alila, vinila, ou acrilato.

10 Descrição da técnica anterior

Compostos e misturas poliméricas têm muitas aplicações. Compostos e misturas poliolefínicos e poliestirênicos são de particular interesse comercial. Poliolefinas notáveis são polietileno, polipropileno, borrachas de
15 etileno/propileno, e poliisobutileno.

Misturas poliméricas são particularmente desejáveis porque as características de processamento ou os produtos acabados das misturas poliméricas tiram vantagem das propriedades equilibradas da mistura. Entretanto, em
20 muitos casos, uma mistura polimérica desejada não pode ser preparada porque (i) os polímeros são imiscíveis ou incompatíveis, (ii) a mistura polimérica somente exibirá uma faixa estreita de propriedades, ou (iii) efeitos prejudiciais ocorrerão se certos limites de dispersão do
25 polímero não forem cuidadosamente administrados.

Sumário da invenção

É desejável prover uma composição polimérica que supere as limitações inerentes de imiscibilidade ou incompatibilidade dos polímeros subjacentes. É
30 adicionalmente desejável ampliar a faixa de propriedades além daquelas presentemente alcançáveis com misturas poliméricas convencionais. É ainda mais desejável prover uma composição polimérica que evite efeitos prejudiciais enquanto aumentando os limites de dispersão do polímero
35 presentemente observados com misturas poliméricas convencionais.

Especificamente, é desejável prover um copolímero

enxertado, que alcance os atributos descritos anteriormente.

Em sua configuração preferida, a presente invenção produz um copolímero enxertado mediado por coagente preparado a partir de uma reação mediada por radical livre de uma
5 mistura compreendendo (a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre, (b) um segundo polímero orgânico reativo de radical livre, e (c) um coagente selecionado do grupo consistindo de coagentes de alila,
10 vinila, e acrilato, sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos são polímeros quimicamente dissimilares como determinado por pelo menos uma propriedade física e ainda os polímeros orgânicos têm reatividades similares em adições ao coagente mediadas
15 por radical livre.

Os copolímeros enxertados da presente invenção podem ser usados como compatilizadores interfaciais entre materiais dissimilares para melhorar propriedades tais como clareza, rigidez, dureza, e embranquecimento por tensão.

20 Os copolímeros enxertados da presente invenção podem ter propriedades únicas, geralmente não conseguíveis com polímeros simples ou as misturas simples de polímeros. Por exemplo, um copolímero resultante de polietileno e polipropileno pode ter a dureza a baixa temperatura do
25 polietileno combinada com a alta temperatura de serviço superior do polipropileno. Similarmente, um copolímero enxertado pode exibir alta resistência de fundido acoplada com boas características de endurecimento por tensão durante fluxo extensional de fundido.

30 As propriedades de estado sólido e fundido intensificadas dos copolímeros de enxerto também podem torná-los adequados como componentes de mistura únicos ou a maioria em processamento e fabricação de polímero. Esta invenção é útil para a fabricação de diferentes artigos por vários
35 processos tais como extrusão e moldagem por sopro e em certas aplicações tais como espumas e compostos ou construções de fios e cabos.

A invenção adicionalmente provê um processo para o enxerto de copolímeros iniciado por radical livre. O processo pode incluir enxerto iniciado por radical livre em estado fundido ou em solução.

5 Descrição resumida dos desenhos

A figura 1 mostra o espectro de FT-IV [Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier] da Fração Solúvel de Xileno de um copolímero enxertado de polipropileno e polietileno, mediado por coagente.

10 A figura 2 mostra a DSC [Calorimetria Diferencial de Varredura] da Fração Solúvel de Xileno de um copolímero enxertado de polipropileno e polietileno, mediado por coagente.

A figura 3 mostra o espectro de FT-IV da Fração Insolúvel de Xileno de um copolímero enxertado de polipropileno e polietileno, mediado por coagente.

A figura 4 mostra a DSC da Fração Insolúvel de Xileno de um copolímero enxertado de polipropileno e polietileno, mediado por coagente.

20 A figura 5 mostra o rendimento relativo de enxerto de benzoato de alila a quatro polímeros, polipropileno, polietileno, polietileno glicol, e um copolímero de etileno/acetato de vinila.

Descrição da invenção

25 Em uma configuração preferida, a presente invenção é um copolímero enxertado, mediado por coagente preparado a partir de uma reação mediada por radical livre de uma mistura compreendendo (a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre, (b) um segundo polímero orgânico reativo de radical livre, e (c) um coagente selecionado do grupo consistindo de coagentes de alila, vinila, e acrilato, sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos são polímeros quimicamente dissimilares como determinado por pelo menos uma
30 propriedade física e ainda os polímeros orgânicos têm reatividade similar em adições ao coagente mediadas por radical livre.
35

Os polímeros orgânicos reativos de radical livre podem ser sujeitos a (i) abstração de átomo de hidrogênio na presença de radicais livres centrados em oxigênio ou radicais livres centrados em carbono ou (ii) passar por
5 formação de radical livre quando sujeitos a calor de cisalhamento, energia térmica, ou radiação. Os polímeros orgânicos reativos de radical livre incluem tais polímeros como monômeros de etileno/propileno/dieno, borrachas de etileno/propileno, copolímeros de
10 etileno/alfa-olefina, homopolímeros de etileno, homopolímeros de propileno, copolímeros de etileno/éster insaturado, interpolímeros de etileno/estireno, polietilenos halogenados, copolímeros de propileno, borracha natural, borracha de estireno/butadieno,
15 copolímeros em blocos de estireno/butadieno, copolímeros de estireno/etileno/butadieno/estireno, borracha de polibutadieno, borracha de butila, borracha de cloropreno, borracha de polietileno clorosulfonado, copolímero de etileno/dieno, borracha de nitrila,
20 poliéteres, poliamidas, poliésteres, interpolímeros de etileno co-(ácido acrílico ou metacrílico) e seus ionômeros derivados, e derivados funcionalizados destes polímeros.

Com relação aos polímeros de etileno adequados, os
25 polímeros geralmente caem em quatro classificações principais: (1) altamente ramificados; (2) lineares heterogêneos; (3) lineares homogeneamente ramificados; e (4) substancialmente lineares homogeneamente ramificados. Estes polímeros podem ser preparados com catalisadores
30 Ziegler-Natta, catalisadores de sítio único baseados em metalloceno ou vanádio, ou catalisadores de sítio único de geometria restringida.

Polímeros de etileno altamente ramificados incluem polietileno de baixa densidade (PEBD). Estes polímeros
35 podem ser preparados com um iniciador de radical livre em altas temperaturas e alta pressão. Alternativamente, eles podem ser preparados com um catalisador de coordenação em

altas temperaturas e pressões relativamente baixas. Estes polímeros têm uma densidade entre cerca de 0,910 grama por centímetro cúbico e cerca de 0,940 grama por centímetro cúbico como medida pela ASTM D-792.

5 Polímeros de etileno lineares heterogêneos incluem polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), polietileno de densidade muito baixa (PEDMB), e polietileno de alta densidade (PEAD). Polímeros de etileno de baixa densidade
10 lineares têm uma densidade entre cerca de 0,850 grama por centímetro cúbico e cerca de 0,940 grama por centímetro cúbico e um índice de fundido entre cerca de 0,01 a cerca de 100 gramas por 10 minutos como medido pela ASTM 1238, condição I. Preferivelmente, o índice de fundido está
15 entre cerca de 0,1 a cerca de 50 gramas por 10 minutos. Também, preferivelmente, o PEBDL é um interpolímero de etileno e uma ou mais outras alfa-olefinas tendo de 3 a 18 átomos de carbono, mais preferivelmente de 3 a 8 átomos de carbono. Os comonômeros preferidos incluem 1-
20 buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, e 1-octeno.

Polietileno de ultra baixa densidade e polietileno de densidade muito baixa são conhecidos intercambiavelmente. Estes polímeros têm uma densidade entre cerca de 0,870 grama por centímetro cúbico e 0,910 grama por centímetro
25 cúbico. Polímeros de etileno de alta densidade são geralmente homopolímeros com uma densidade entre cerca de 0,941 grama por centímetro cúbico e cerca de 0,965 grama por centímetro cúbico.

Polímeros de etileno lineares homogeneamente ramificados
30 incluem PEBDL homogêneo. Os polímeros uniformemente ramificados/homogêneos são aqueles polímeros nos quais o comonômero está randomicamente distribuído dentro de uma dada molécula de interpolímero e onde as moléculas de interpolímero têm uma razão similar de etileno/comonômero
35 dentro daquele interpolímero.

Polímeros de etileno substancialmente lineares homogeneamente ramificados incluem (a) homopolímeros de

olefinas C_2-C_{20} , tais como etileno, propileno, e 4-metil-1-penteno, (b) interpolímeros de etileno com pelo menos uma alfa-olefina C_3-C_{20} , monômero acetilenicamente insaturado C_2-C_{20} , diolefina C_4-C_{18} , ou combinações dos monômeros, e (c) interpolímeros de etileno com pelo menos uma das alfa-olefinas C_3-C_{20} , diolefinas ou monômeros acetilenicamente insaturados em combinação com outros monômeros insaturados. Estes polímeros geralmente têm uma densidade entre cerca de 0,850 grama por centímetro cúbico e cerca de 0,970 grama por centímetro cúbico. Preferivelmente, a densidade está entre cerca de 0,85 grama por centímetro cúbico e cerca de 0,955 grama por centímetro cúbico, mais preferivelmente, entre cerca de 0,850 grama por centímetro cúbico e 0,920 grama por centímetro cúbico.

Interpolímeros de etileno/estireno úteis na presente invenção incluem interpolímeros substancialmente randômicos preparados polimerizando um monômero de olefina (isto é, monômero de etileno, propileno, ou alfa-olefina) com um monômero aromático de vinilideno, monômeros de vinilideno alifáticos impedidos, ou monômero de vinilideno cicloalifático. Monômeros de olefina adequados contêm de 2 a 20, preferivelmente de 2 a 12, mais preferivelmente de 2 a 8 átomos de carbono. Tais monômeros preferidos incluem etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, e 1-octeno. Os mais preferidos são etileno e uma combinação de etileno com propileno ou alfa-olefinas C_{4-8} . Opcionalmente, os componentes da polimerização de interpolímeros de etileno/estireno também podem incluir monômeros etilenicamente insaturados tais como olefinas de anel tensionado. Exemplos de olefinas de anel tensionado incluem norborneno e norbornenos substituídos com alquila C_{1-10} ou arila C_{6-10} .

Copolímeros de etileno/éster insaturado úteis na presente invenção podem ser preparados por técnicas convencionais de alta pressão. Os ésteres insaturados podem ser

acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila, ou carboxilatos de vinila. Os grupos alquila podem ter 1 a 8 átomos de carbono e preferivelmente têm 1 a 4 átomos de carbono. Os grupos de carboxilato podem ter de 2 a 8 átomos de carbono e preferivelmente têm de 2 a 5 átomos de carbono. A porção do copolímero atribuída ao comonômero de éster pode estar na faixa de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso baseado no peso do copolímero, e está preferivelmente na faixa de cerca de 10 15 a cerca de 40 por cento em peso. Exemplos dos acrilatos e metacrilatos são acrilato de etila, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de t-butila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, e acrilato de 2-etilhexila. Exemplos dos carboxilatos de vinila são 15 acetato de vinila, propionato de vinila, e butanoato de vinila. O índice de fundido dos copolímeros de etileno/éster insaturado pode estar na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 50 gramas por 10 minutos.

Polímeros de etileno halogenados úteis na presente 20 invenção incluem polímeros de olefina fluorados, clorados, e bromados. O polímero de olefina base pode ser um homopolímero ou um interpolímero de olefinas tendo de 2 a 18 átomos de carbono. Preferivelmente, o polímero de olefina será um interpolímero de etileno com propileno ou 25 um monômero de alfa-olefina tendo 4 a 8 átomos de carbono. Comonômeros de alfa-olefina preferidos incluem 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, e 1-octeno. Preferivelmente, o polímero de olefina halogenado é um polietileno clorado.

30 Exemplos de polímeros de propileno úteis na presente invenção incluem homopolímeros de propileno e copolímeros de propileno com etileno ou um outro comonômero insaturado. Copolímeros também incluem terpolímeros, tetrapolímeros, etc. Tipicamente, os copolímeros de 35 polipropileno incluem unidades derivadas de propileno em uma quantidade de pelo menos cerca de 60 por cento em peso. Preferivelmente, o monômero de propileno está em

pelo menos 70 por cento em peso do copolímero, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 por cento em peso. Borrachas naturais adequadas na presente invenção incluem polímeros de isopreno de alto peso molecular.

5 Preferivelmente, a borracha natural terá um grau de polimerização médio numérico de cerca de 5000 e uma distribuição de peso molecular ampla.

Borrachas de estireno/butadieno úteis incluem copolímeros randômicos de estireno e butadieno. Tipicamente, estas
10 borrachas são produzidas por polimerização de radical livre. Copolímeros em blocos de estireno/butadieno/estireno da presente invenção são um sistema de fases separadas. Os copolímeros de estireno/etileno/butadieno/estireno úteis na presente
15 invenção são preparados a partir da hidrogenação de copolímeros de estireno/butadieno/estireno.

Exemplos de borrachas de polibutadieno úteis na presente invenção incluem polímeros que contêm a unidade repetida ou de 1,4-butadieno ou 1,2-butadienosamente ou onde ambos
20 os tipos de unidade repetida estão presentes, e onde a unidade repetida de 1,4-butadieno pode existir na configuração ou cis ou trans. O isopreno é tipicamente usado em uma quantidade entre cerca de 1,0 por cento em peso e cerca de 3,0 por cento em peso.

25 Para a presente invenção, borrachas de policloropreno são geralmente polímeros de 2-cloro-1,3-butadieno. Preferivelmente, a borracha é produzida por uma polimerização em emulsão. Adicionalmente, a polimerização pode ocorrer na presença de enxofre para incorporar
30 reticulação no polímero.

Preferivelmente, a borracha de nitrila da presente invenção é um copolímero randômico de butadieno e acrilonitrila.

A seleção do primeiro e segundo polímeros depende dos
35 polímeros terem reatividade similar em adições ao coagente mediadas por radical livre. Por exemplo, quando o coagente selecionado é um coagente de alila, um método

adequado para determinar uma reatividade de radical livre do polímero é medindo o rendimento de enxerto de benzoato de alila. Esta quantidade pode ser avaliada por medições espectroscópicas do teor de éster aromático dentro do produto purificado de uma reação iniciada por peróxido de benzoato de alila e do polímero de interesse. Aqueles derivados de polímero que contêm uma quantidade relativamente grande de éster aromático ligado são mais reativos com relação à adição mediada por radical livre de coagentes de alila.

Baseado na presente descrição, uma pessoa experiente na técnica pode rapidamente determinar outras medições para reatividade de radical livre baseado no coagente de alila selecionado. Similarmente, métodos de teste para determinar uma reatividade de radical livre de polímero na presença de coagentes baseados em vinila ou acrilato podem ser prontamente desenvolvidos baseados neste pedido de patente. Como tal, aquelas medições são consideradas dentro do escopo da presente invenção.

Quando o rendimento de enxerto de benzoato de alila é usado como o critério para determinar a similaridade da reatividade de radical livre dos polímeros, os polímeros devem ter rendimentos de enxerto que difiram em não mais que 300 por cento. Preferivelmente, os rendimentos de enxerto diferirão em não mais que 200 por cento. Mais preferivelmente, os rendimentos de enxerto diferirão em não mais que 100 por cento. Rendimentos de enxerto similares devem ser conseguidos quando o coagente é baseado em vinila ou acrilato para os relevantes métodos comparativos.

Com relação aos coagentes adequados baseados em alila, os coagentes úteis incluem trimelitato de trialila (TATM), fosfato de trialila (TAP), pentaeritritol dialil éter (PE(Di)AE), pentaeritritol trialil éter (PE(Tri)AE), pentaeritritol tetraalil éter (PE(Tetra)AE), trimesato de trialila, cianurato de trialila, e misturas dos mesmos. Um exemplo de coagente de vinila adequado é

divinilbenzeno. Exemplos de coagentes adequados baseados em acrilato ou coagentes de metacrilato são acrilato de pentaeritritol (PETA), acrilato de trimetilolpropano (TMPTAc), diacrilato de 1,4-butanodiol (BDDA),
5 dimetacrilato de etileno glicol e diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA).

O coagente preferivelmente estará presente em uma quantidade na faixa de cerca de 0,05 por cento em peso a cerca de 20,0 por cento em peso. Mais preferivelmente, o
10 coagente estará presente em uma quantidade entre cerca de 0,1 por cento em peso e cerca de 10,0 por cento em peso. Ainda mais preferivelmente, o coagente estará presente em uma quantidade entre cerca de 0,3 por cento em peso e cerca de 5,0 por cento em peso.

15 Os radicais livres centrados em oxigênio ou radicais livres centrados em carbono podem ser formados de uma variedade de modos. Por exemplo, os radicais livres centrados em oxigênio podem ocorrer pelo uso de peróxidos orgânicos, iniciadores de radical livre Azo, bicumeno, oxigênio e ar. A este respeito, a mistura pode
20 adicionalmente compreender um peróxido orgânico, um iniciador de radical livre Azo, bicumeno, oxigênio ou ar. Quando um peróxido orgânico é usado, o peróxido orgânico está geralmente presente em uma quantidade entre cerca de
25 0,005 por cento em peso e cerca de 20,0 por cento em peso, mais preferivelmente, entre cerca de 0,01 por cento em peso e cerca de 10,0 por cento em peso, e ainda mais preferivelmente, entre cerca de 0,03 por cento em peso e cerca de 5,0 por cento em peso.

30 Por exemplo, os radicais livres centrados em carbono podem ocorrer a partir da fragmentação de radical alcoxi, ativação de coagente de alila, e transferência de cadeia para o polímero reativo de radical livre.

Em uma configuração alternativa, a presente invenção é um
35 copolímero enxertado preparado a partir de uma reação mediada por radical livre de mistura compreendendo (a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre tendo

enxertado ao mesmo um coagente selecionado do grupo consistindo de coagentes de alila, vinila, e acrilato e (b) um segundo polímero orgânico reativo de radical livre, sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos
5 são polímeros quimicamente dissimilares como determinado por pelo menos uma propriedade física e ainda os polímeros orgânicos têm reatividade similar em adições ao coagente mediadas por radical.

Preferivelmente, o primeiro polímero orgânico antes do
10 enxerto com o coagente demonstra uma reatividade de radical livre mais baixa do que o segundo polímero orgânico.

É acreditado que o rendimento de copolímero em sistemas cujos componentes poliméricos difiram amplamente em
15 termos de reatividade de adição de coagente possa ser melhorado funcionalizando o material menos reativo antes da síntese do copolímero. Esta funcionalização envolve a adição de enxerto mediada por radical de um coagente tal que o derivado do polímero contenha grupos residuais
20 alila, vinila, ou acrilato. Este processo de funcionalização transforma o polímero menos reativo em um coagente macromolecular, o qual quando ativado durante uma síntese de copolímero, contatará o polímero altamente reativo preferencialmente para gerar o produto de
25 copolímero desejado em bom rendimento.

Em ainda uma outra configuração, a presente invenção é um processo para preparar o copolímero enxertado, mediado por coagente. O processo pode ocorrer em um estado fundido se os polímeros forem completamente miscíveis ou
30 parcialmente miscíveis na temperatura da reação de enxerto. O processo também pode ocorrer em solução. Quando o processo ocorre em solução, preferivelmente o solvente selecionado tornará o primeiro polímero orgânico, o segundo polímero orgânico, e o coagente
35 completamente solúveis para formar uma mistura de fase única. Entretanto, uma pessoa experiente na técnica reconhecerá que o processo em solução pode ocorrer quando

os componentes da mistura demonstram miscibilidade pelo menos parcial no solvente.

Em ainda uma outra configuração, a presente invenção é um artigo fabricado preparado a partir do copolímero enxertado, mediado por coagente. Qualquer número de processos pode ser usado para preparar os artigos fabricados. Processos especificamente úteis incluem moldagem por injeção, extrusão, moldagem por compressão, moldagem rotacional, termoconformação, moldagem por sopro, misturadores Banbury de bateladas, torção de fibras, e calandragem.

Exemplos adequados da presente configuração incluem isolações de cabos e fios, artigos semicondutores de cabos e fios, revestimentos e camisas de cabos e fios, solas de calçados, solas de calçados multicomponente (incluindo polímeros de diferentes densidades e tipo), calafetação, juntas, perfis, produtos duráveis, fita ultraestirada rígida, insertos para pneu que roda vazio, painéis de construção, compostos (p.ex., compostos de madeira), tubos, espumas, películas sopradas, e fibras (incluindo fibras de ligante e fibras elásticas).

Produtos de espuma adequados incluem, por exemplo, espuma de polímero termoplástico extrudado, espuma de cordão de polímero extrudado, glóbulos de espuma termoplástica expansível, glóbulos de espuma termoplástica expandida, glóbulos de espuma termoplástica expandida e fundida, e vários tipos de espumas reticuladas. Os produtos de espuma podem assumir qualquer configuração física conhecida, tal como folha, redondos, geometria de cordão, haste, prancha sólida, prancha laminada, prancha de cordão coalescido, perfis, e bloco.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos não limitantes ilustram a invenção

Exemplo 1

Um copolímero de enxerto foi preparado a partir de polipropileno (isotático) e polietileno em homopolímero tendo um peso molecular médio numérico de 1700 através de

um co-enxerto iniciado com peróxido de trimelitato de triálila (TATM). O polipropileno foi um pó de polipropileno (PP) de homopolímero isotátctico de reator experimental produzido pela The Dow Chemical Company. As

5 propriedades desta resina foram como segue: Taxa de Fluxo de Fundido (MFR) de 3,14 g/10 min; Ponto de Fusão por DSC de 167°C; e uma Densidade Aparente de 0,47 g/cm³.

PP (1 g), PE (1 g), e triclorobenzeno (20 ml) foram aquecidos a 150°C em um banho de óleo, resultando em uma

10 solução límpida. TATM (0,06 g, 3 por cento em peso) e peróxido de dicumila (DCP) (0,002 g, 0,1 por cento em peso) foram adicionados e a mistura foi mantida a 150°C por 60 minutos. Os produtos poliméricos da reação foram recuperados por precipitação a partir de acetona (50 ml),

15 e a amostra resultante foi secada sob pressão.

Para fracionar o produto da reação, o polímero seco foi agitado em xileno (25 ml) a 140°C para produzir uma solução límpida. A solução foi imersa em um banho de óleo a 70°C e agitada por 1 h, resultando no surgimento de uma

20 fase sólida expandida dentro de uma solução límpida. A solução límpida foi decantada e a fração solúvel em xileno foi precipitada em acetona (100 ml). A fase sólida expandida passou por uma segunda etapa de extração de xileno para garantir a remoção de todos os componentes

25 solúveis em xileno.

A fase sólida expandida foi purificada redissolvendo em xileno (20 ml) e precipitando em acetona (80 ml). Análise por FT-IV desta fração revelou as ressonâncias características de tanto PE (719 cm⁻¹) quanto PP (843 cm⁻¹

30 e 999 cm⁻¹) e também a ressonância de carbonila característica de éster enxertado em 1724 cm⁻¹, isto é, evidência de copolímero de enxerto (PP-g-PE) (figura 3). Análise por DSC desta fase sólida expandida revelou duas temperaturas de transição em 103,2°C e 159,9°C (figura

35 4). A análise gravimétrica em todos os componentes recuperados revelou que, do 1 g de PE carregado no vaso de reação, aproximadamente 0,29 g de PE foi tornado

insolúvel como um resultado do processo de enxerto. Isto indica que a razão de PE/PP era 0,29 na fase sólida expandida.

5 A análise por FT-IV da fração solúvel em xileno revelou a ressonância de PE característica em 719 cm^{-1} e a ressonância de carbonila característica de éster enxertado em 1724 cm^{-1} (figura 1). A análise DSC nesta amostra mostrou uma T_m de 106°C que é consistente com PE-g-TATM (figura 2).

10 Exemplo 2

Como descrito anteriormente, a preparação de copolímeros enxertados, mediados por coagente é dependente da reatividade relativa de radical livre dos polímeros orgânicos, particularmente no sentido de adição de grupo
15 alila. A reatividade de quatro materiais de interesse foi avaliada por uma série de reações de adição de benzoato de alila (AB) mediada por peróxido. Homopolímero de polipropileno isotático e polietileno (PE, $M_n = 1.700$, Sigma-Aldrich) foi purificado antes de usar por
20 dissolução/precipitação (xilenos/acetona). Óxido de polietileno (PEO, $M_n = 5.000$, Alfa-Aeser) e um copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA, 25 por cento em peso de VA, Scientific Polymers Products) foram purificados por
25 dissolução/precipitação (triclorobenzeno/acetona). Benzoato de alila (AB, 99 por cento, TCI), e peróxido de dicumila (DCP, 98 por cento, Sigma-Aldrich) foram usados como recebidos.

O enxerto de AB a cada polímero foi conduzido de acordo com o procedimento seguinte. O polímero desejado (1 g)
30 foi dissolvido em triclorobenzeno (20 ml) a 150°C . Benzoato de alila (0,05 g) e a quantidade requerida de peróxido de dicumila foram adicionados à solução polimérica e a mistura foi agitada a 150°C por 60 min. O polímero foi precipitado a partir de acetona (100 ml)
35 filtrado e secado sob vácuo. No caso de produtos de PP, PE e PEO, películas finas dos materiais purificados foram analisadas usando um espectrômetro Nicolet Avatar 360 FT-

IR ESP. O teor limite de AB para cada polímero foi determinado a partir da área derivada da ressonância 1670-1751 cm^{-1} do carbonila limite em relação a 491-422 cm^{-1} de PP, 2100-1986 cm^{-1} de PE e 2287-2119 cm^{-1} de PEO.

5 As calibrações do instrumento foram desenvolvidas usando misturas conhecidas dos polímeros e benzoato de butila. O teor limite de benzoato de alila para amostras de EVA modificado foram determinadas por RMN de ^1H . A integração quantitativa do espectro de RMN de ^1H foi realizada
10 carregando quantidades conhecidas de brometo de tetrabutilamônio para as amostras para servir como um padrão interno. O pico de éster a partir do coagente limite (δ 4,20-4,35 ppm) foi integrado em relação ao padrão interno (δ 3,31-3,44 ppm) para derivar conversões
15 de benzoato de alila para o sistema de EVA.

Os resultados são apresentados na figura 5. Diferenças distintas foram observadas em reatividade contra enxerto de grupo alila para diferentes polímeros. A seletividade de adição de coagente pode ser refletida na formação do
20 copolímero. Polímeros com reatividades similares no sentido de adição de grupo alila formarão copolímeros com maior facilidade (p.ex., PP-g-PE ou PEO-g-EVA). É acreditado que polímeros com grandes diferenças em reatividades no sentido de adição de grupo alila não
25 formarão copolímeros tão prontamente (p.ex., PP/EVA ou PP/PEG) porque o polímero mais reativo será preferencialmente enxertado (p.ex., EVA ou PEG).

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero enxertado mediado por coagente, preparado a partir de uma reação mediada por radical livre de uma mistura caracterizado pelo fato de a mistura compreender:
- 5 (a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre;
- (b) um segundo polímero orgânico reativo de radical livre; e
- (c) um coagente selecionado do grupo consistindo de
- 10 coagentes de alila, viniila, e acrilato, sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos são polímeros quimicamente dissimilares como determinado por pelo menos uma propriedade física e ainda os polímeros orgânicos têm reatividades similares em adições ao
- 15 coagente mediadas por radical.
2. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos um dos polímeros orgânicos reativos de radical livre ser sujeito a abstração de átomo de hidrogênio na presença de radicais
- 20 livres centrados em oxigênio ou radicais livres centrados em carbono.
3. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos um dos polímeros orgânicos reativos de radical livre ser sujeito à
- 25 formação de radical livre quando sujeito a calor de cisalhamento, energia térmica, ou radiação.
4. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o coagente ser selecionado do grupo consistindo de trimelitato de trialila, fosfato de
- 30 trialila, pentaeritritol dialil éter, pentaeritritol trialil éter, pentaeritritol tetraalil éter, trimesato de trialila, cianurato de trialila, e misturas dos mesmos.
5. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o coagente ser divinilbenzeno.
- 35 6. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o coagente ser selecionado do grupo consistindo de triacrilato de pentaeritritol,

triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de etileno glicol, e diacrilato de 1,6-hexanodiol.

7. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os polímeros orgânicos reativos de radical livre terem rendimentos similares de enxerto de coagente.

8. Copolímero, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de os polímeros orgânicos reativos de radical livre terem rendimentos similares de enxerto de benzoato de alila.

9. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os polímeros orgânicos reativos de radical livre terem rendimentos de enxerto diferindo em cerca de 100 por cento ou menos.

10. Copolímero enxertado mediado por coagente, preparado a partir de uma reação mediada por radical livre de uma mistura, caracterizado pelo fato de a mistura compreender:

(a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre tendo enxertado ao mesmo um coagente selecionado do grupo consistindo de coagentes de alila, vinila, e acrilato; e

(b) um segundo polímero orgânico reativo de radical livre,

sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos são polímeros quimicamente dissimilares como determinado por pelo menos uma propriedade física e ainda os polímeros orgânicos têm reatividades similares em adições ao coagente mediadas por radical.

11. Copolímero, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o primeiro polímero orgânico reativo de radical livre antes de enxertar com o coagente ter uma reatividade de radical livre mais baixa do que o segundo polímero orgânico reativo de radical livre.

12. Processo para preparar um copolímero enxertado mediado por coagente, caracterizado pelo fato de

compreender a etapa de acoplar reativamente uma mistura compreendendo:

(a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre;

5 (b) um segundo polímero orgânico reativo de radical livre; e

(c) um coagente selecionado do grupo consistindo de coagentes de alila, vinila, e acrilato,

sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos são
10 polímeros quimicamente dissimilares como determinado por pelo menos uma propriedade física e ainda os polímeros orgânicos têm reatividades similares em adições ao coagente mediadas por radical.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12,
15 caracterizado pelo fato de a etapa ocorrer em um estado fundido.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a etapa ocorrer em solução.

15. Processo para preparar um copolímero enxertado
20 mediado por coagente, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de acoplar reativamente uma mistura compreendendo:

(a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre tendo enxertado ao mesmo um coagente selecionado do
25 grupo consistindo de coagentes de alila, vinila, e acrilato; e

(b) um segundo polímero orgânico reativo de radical livre,

sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos são
30 polímeros quimicamente dissilimiarees como determinado por pelo menos uma propriedade física e ainda os polímeros orgânicos têm reatividades similares em adições ao coagente mediadas por radical.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15,
35 caracterizado pelo fato de a etapa ocorrer em um estado fundido.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15,

caracterizado pelo fato de a etapa ocorrer em solução.

18. Artigo fabricado, caracterizado pelo fato de ser preparado a partir de um copolímero enxertado mediado por coagente como identificado na reivindicação 1.

5 19. Artigo fabricado, caracterizado pelo fato de ser preparado a partir de um copolímero enxertado mediado por coagente como identificado na reivindicação 10.

1/3

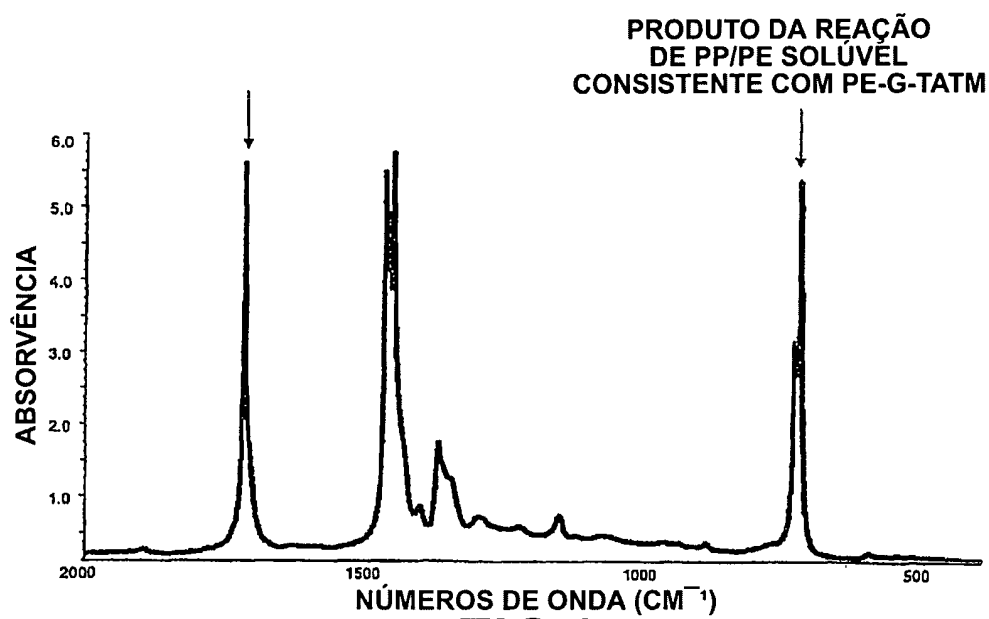


FIG.1

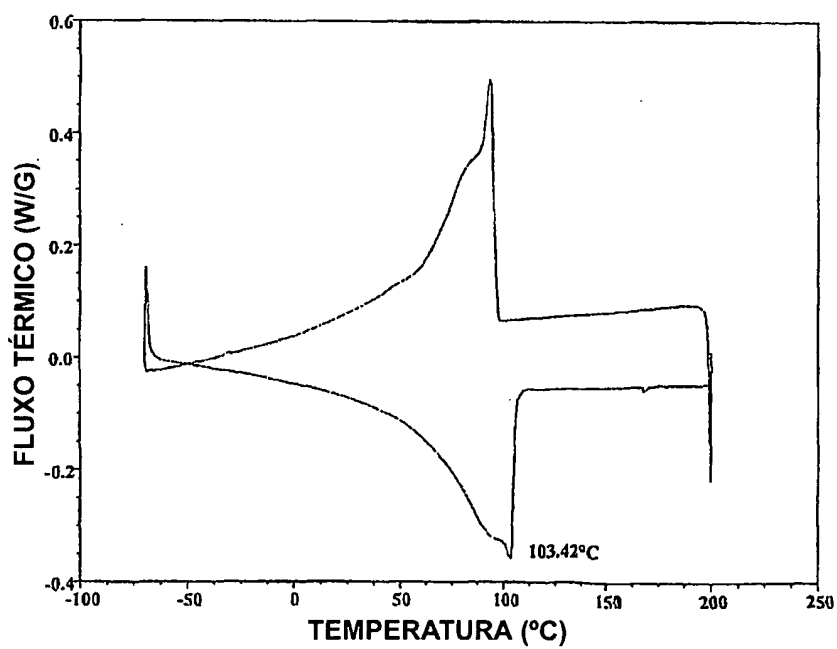


FIG.2

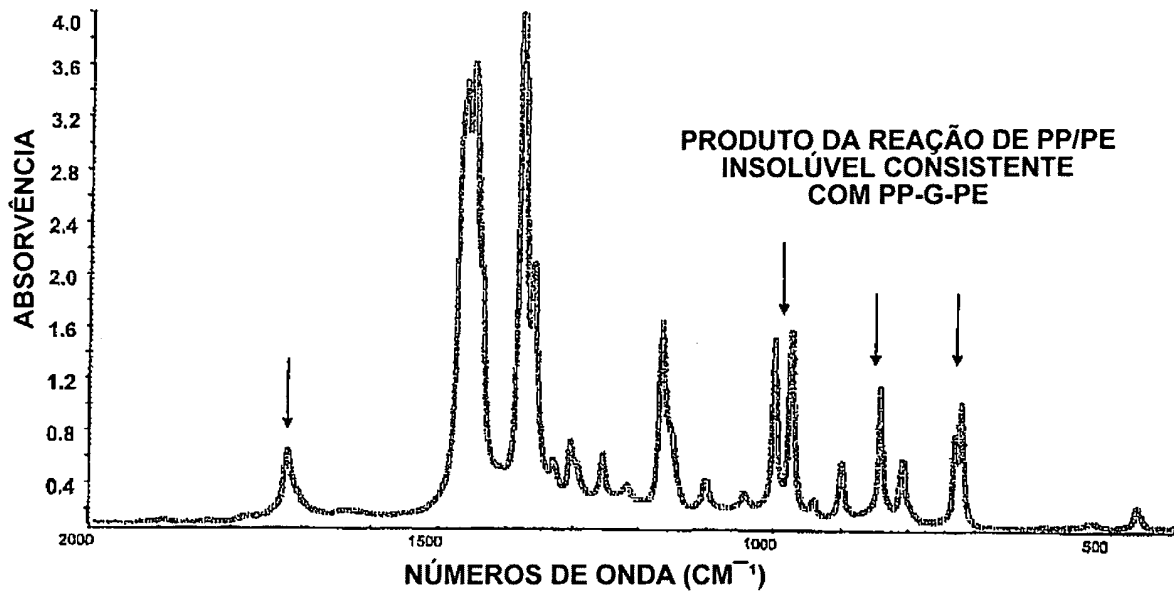


FIG.3

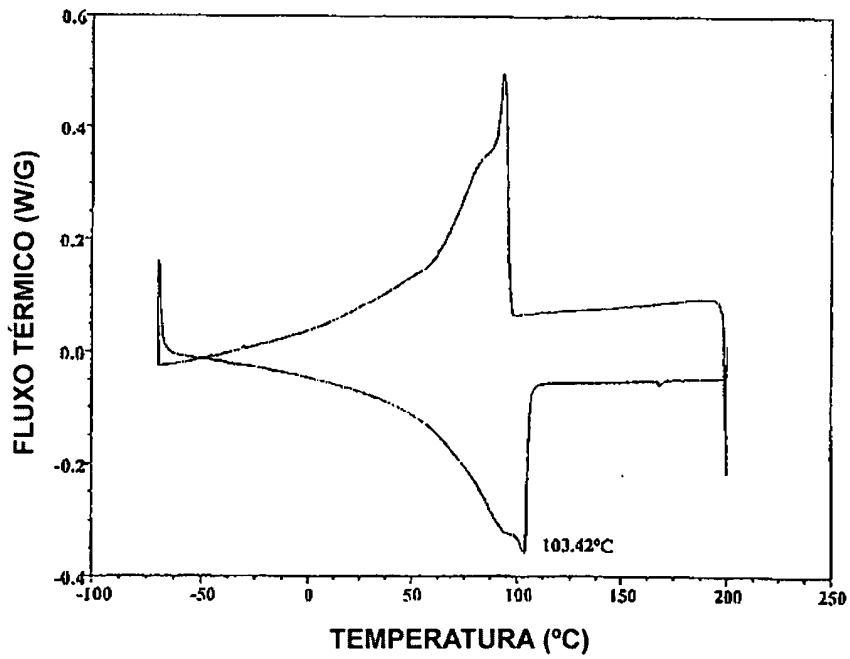


FIG.4

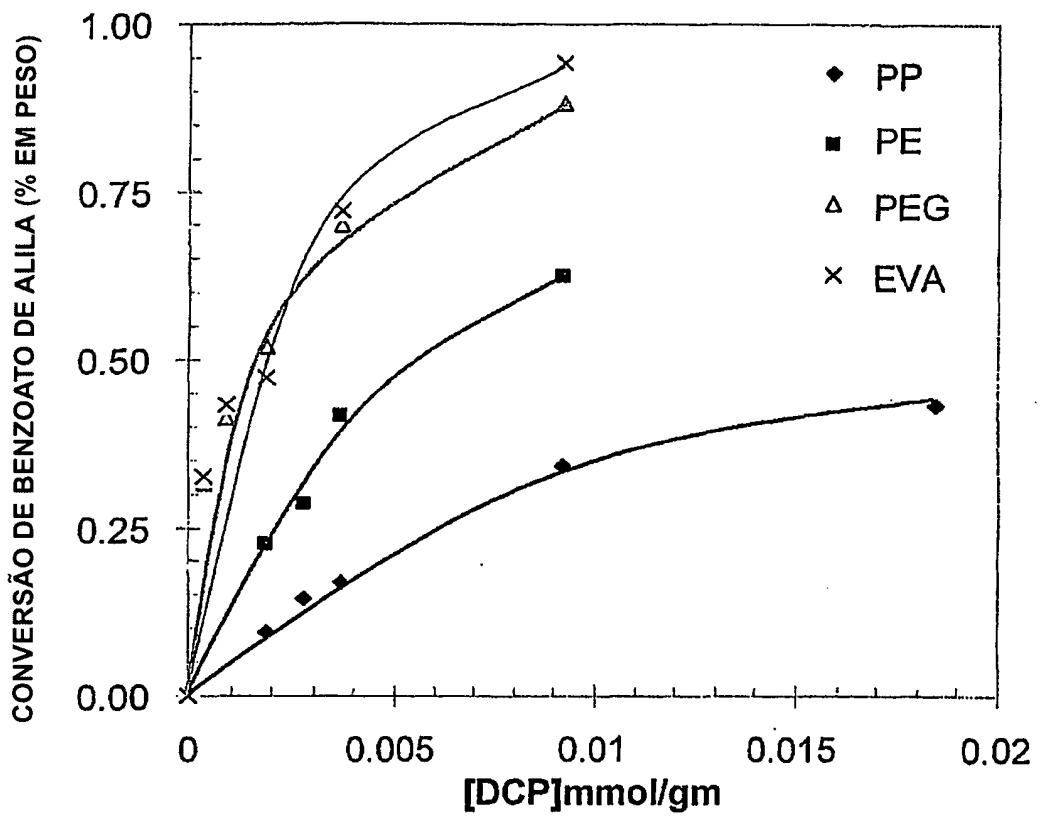


FIG.5

RESUMO

"COPOLÍMERO ENXERTADO MEDIADO POR COAGENTE, PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO ENXERTADO MEDIADO POR COAGENTE E ARTIGO FABRICADO".

5 A presente invenção produz um copolímero enxertado, mediado por coagente preparado a partir de uma reação mediada por radical livre de uma mistura contendo ou produzida a partir de (a) um primeiro polímero orgânico reativo de radical livre, (b) um segundo polímero
10 orgânico reativo de radical livre, e (c) um coagente selecionado do grupo consistindo de coagentes de alila, vinila, e acrilato, sendo que o primeiro e segundo polímeros orgânicos são polímeros quimicamente dissimilares por pelo menos uma propriedade física e
15 ainda os polímeros orgânicos têm reatividades similares em adições ao coagente mediadas por radical.