



(11) *Número de Publicação:* PT 907677 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )  
C08K005/14 A C08F008/50 B

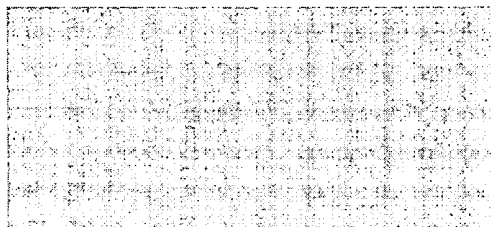
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1997.06.12	(73) <i>Titular(es):</i> AKZO NOBEL N.V. VELPERWEG 76 NL-6824 BM ARNHEM NL
(30) <i>Prioridade:</i> 1996.06.24 NL 1003406	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1999.04.14	(72) <i>Inventor(es):</i> ANDREAS HERMAN HOGT HANS WESTMUZE BOEN HO O NL NL NL
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.01.10	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA AUMENTAR A RESISTÊNCIA EM FUSÃO DE (CO)POLÍMEROS DE POLIPROPILENO

(57) *Resumo:*

PROCESSO PARA AUMENTAR A RESISTÊNCIA EM FUSÃO DE  
(CO)POLÍMEROS DE POLIPROPILENO





## DESCRIÇÃO

### **“Processo para aumentar a resistência em fusão de (co)polímeros de polipropileno.”**

O invento refere-se a um processo para aumentar a resistência em fusão de um (co)polímero de polipropileno, misturando um iniciador com o (co)polímero de polipropileno a uma temperatura inferior à temperatura de decomposição e aquecendo a mistura, com a maior parte do iniciador a decompor-se antes do polímero fundir e com os radicais formados a reagir com o polímero.

Este processo é conhecido a partir de DE-A-4340194, onde se mistura um homopolímero ou copolímero de polipropileno com bis(2-etil-hexil)peroxidicarbonato, após o que se obtém, como resultado da decomposição do iniciador e um pós tratamento com aquecimento numa atmosfera inerte, um polímero modificado com maior resistência em fusão. Para maior facilidade de manuseamento e de distribuição efectiva através do polímero, dilui-se num solvente inerte o iniciador utilizado.

No entanto, existem várias desvantagens do processo exposto no pedido de patente alemã. Em particular, o manuseamento do bis(2-etil-hexil)peroxidicarbonato utilizado é efectuado com certos riscos, entre os quais a decomposição prematura (explosiva). É verdade que se diminui este risco misturando o iniciador com um solvente inerte, mas isso significa que se introduz no produto final uma quantidade substancial de um aditivo não desejado. Para além disso, a temperatura de armazenagem requerida e a temperatura à qual é ainda possível manusear o iniciador dissolvido continua a ser baixa. A publicação mostra também que apenas um iniciador específico é adequado para aumentar a resistência em fusão do polímero, o supracitado bis(2-etil-hexil)peroxidicarbonato.

Surpreendentemente, agora verificou-se que usando formulações de iniciadores específicas se pode melhorar a eficácia do processo significativamente, e que a gama de iniciadores adequados aumentou substancialmente.

Para este fim, o invento caracteriza-se por se promover o contacto do (co)polímero de polipropileno com uma dispersão do iniciador num meio polar, com pelo menos 90% em peso das partículas do iniciador inferiores a 50  $\mu\text{m}$  e pelo menos 99% em peso das partículas de iniciador inferiores a 65  $\mu\text{m}$ .

Recomenda-se a selecção do tamanho mais pequeno possível para as gotículas ou partículas de iniciador na dispersão. Preferencialmente, pelo menos 99% em peso (% p/p)



das partículas de iniciador é inferior a 50  $\mu\text{m}$ . Mais preferencialmente, pelo menos 90% p/p das partículas de iniciador é inferior a 20  $\mu\text{m}$ .

Deve-se notar que em EP-A-0384431, tal como em DE-A-4340194, descreve um processo para modificar um (co)polímero de polipropileno com a ajuda de um iniciador reactivo. O polímero resultante caracteriza-se por um índice de ramificação inferior a 1 e por ter uma significativa viscosidade de alongamento de endurecimento por tensão. Também se menciona a utilização de iniciador tanto na forma pura como em soluções num meio líquido inerte, tal como um hidrocarboneto. Em conformidade com esta publicação de patente, os inibidores adequados neste processo são os que possuem uma reactividade dentro de certos limites. Como compostos adequados mencionam-se, em particular, peroxidicarbonatos e perésteres de ácido neodecanóico e ácido 2,2-dimetilpropanóico.

Em EP-A-0287239 descreve-se um processo para o fabrico de peletes não aderentes de polipropileno ligeiramente degradado. Para este fim, promove-se o contacto do (co)polímero de polipropileno com dois iniciadores, incluindo um iniciador reactivo. Os iniciadores utilizados nesse caso podem ser líquidos ou sólidos, dissolvidos em água ou num hidrocarboneto, ou ainda associados a um transportador sólido inerte. A reactividade do segundo iniciador será, nesse caso, suficientemente baixa para não se decompor até estar no fundido polimérico, usualmente a temperaturas na gama de cerca de 160 a 240°C.

O pedido de patente europeia não pré-publicado EP-A-0735054 revela como se pode tratar uma poliolefina modificada com água, a fim de reduzir a quantidade de impurezas, sendo estas tipicamente monómero que não reagiu, ou oligómero deste monómero que se forma durante o passo de modificação da poliolefina com o dito monómero. Durante a modificação usa-se tipicamente um peróxido. No entanto, não se aborda a utilização de uma dispersão de peróxido num meio polar.

O termo "(co)polímero de polipropileno" refere-se a polímeros ou misturas de polímeros contendo pelo menos 50% em peso de propileno polimerizado. Pode-se usar nesta conotação (co)polímeros de bloco, tercopolímeros, polímeros de alternância, e copolímeros aleatórios. Geralmente, um copolímero de polipropileno na forma polimerizada contém uma ou mais outras olefinas, como etileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, ou octeno, mas também compreenderá outros monómeros insaturados de forma semelhante às olefinas ou suas combinações, como acrilatos, estirenos e derivados de estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloreto de vinilideno, e cloreto de vinilo. É preferível restringir aqui o teor de olefinas diferentes de propileno a 30% em peso do copolímero. Especialmente adequados são os copolímeros de propileno e etileno ou misturas de polipropileno e polietileno contendo não



mais que 10% em peso de etileno polimerizado. O peso molecular do (co)polímero que se utiliza pode ser seleccionado dentro de limites muito abrangentes. Indicativo do peso molecular é o índice de escoamento em fusão (MFI). Podem-se utilizar (co)polímeros com um MFI de 0,1 a 100 g/10 min (2,16 kg; 230°C). Preferencialmente, podem-se utilizar (co)polímeros com um MFI de 0,5 a 50 g/10 min (2,16 kg; 230°C).

O termo "iniciadores" compreende todos os compostos capazes de originar radicais livres. Exemplos desses compostos são peróxidos, iniciadores azo, iniciadores C-C, e iniciadores N-O. Opçionalmente, pode-se utilizar uma combinação de iniciadores de uma ou mais destas categorias. Durante a modificação do (co)polímero de polipropileno decompõe-se, de preferência, mais de 95% do(s) iniciador(es) a temperaturas inferiores ao ponto de fusão do (co)polímero de polipropileno. Se assim se desejar, pode-se utilizar uma combinação de iniciador e acelerador para atingir a reactividade pretendida. No entanto, prefere-se utilizar iniciadores com um tempo de meia vida de uma hora a temperaturas inferiores a 100°C. A quantidade de iniciador, na forma de dispersão, que se utiliza actualmente em conformidade com o invento depende do grau de modificação que se deseja e do (co)polímero de polipropileno utilizado. De preferência, utilizam-se concentrações de iniciador na ordem dos 0,05 a 5 mmol/100 g de (co)polímero. Dependendo da natureza do iniciador, a dispersão em conformidade com o invento pode também compreender um ou mais fleumatizantes convencionais que com frequência se misturam previamente com o iniciador para torná-lo seguro de manipular. Quando se utiliza essa pré-mistura para fazer a dispersão de iniciador, as partículas ou gotículas de iniciador conterão também esse fleumatizante. O iniciador utilizado é de preferência o peroxidicarbonato. Por exemplo, pode-se utilizar de forma vantajosa o bis(2-etil-hexil)peroxidicarbonato, um peróxido que é líquido à temperatura ambiente. Dependendo das condições, no entanto, pode ser que se prefiram os peroxidicarbonatos sólidos à temperatura ambiente, uma vez que estes permitem temperaturas de armazenagem e de processo mais elevadas.

O termo "resistência em fusão" como se utiliza ao longo deste documento está em conformidade com a definição dada por J. M. Dealy *et al.* em *Melt rheology and its role in plastics processing*, (New York, van Nostrand Reinhold 1990), pp. 247.

"Misturar a dispersão de iniciador com o (co)polímero abaixo da temperatura de decomposição" significa misturar fisicamente o (co)polímero com a dispersão de iniciador de uma forma conhecida pelo perito, por exemplo, em misturadores com forças de cisalhamento elevadas ou baixas, com a temperatura do iniciador sendo pelo menos inferior àquela em que a meia vida do iniciador é 0,1 hora. Preferencialmente, a temperatura do (co)polímero seguirá também este critério. Às temperaturas utilizadas o iniciador tem, de



preferência, uma meia vida de uma hora ou mais. Preferencialmente, mantém-se tanto o (co)polímero como a dispersão de iniciador a uma temperatura inferior àquela em que a meia vida do iniciador é 10 horas. Só depois de se terem tomado as medidas de segurança restritivas é que se pode adicionar o iniciador com uma temperatura como a definida acima a um (co)polímero com uma temperatura superior àquela em que a meia vida do iniciador é de 0,1 hora. Geralmente, mistura-se a dispersão de iniciador com o (co)polímero abaixo da temperatura de decomposição, durante e/ou após o que se eleva a temperatura, a fim de permitir que o peróxido se decomponha e reaja com o (co)polímero antes do (co)polímero ter fundido.

O meio no qual se dispersa o iniciador em conformidade com o invento deve ser inerte relativamente ao iniciador e tão polar que o iniciador dificilmente se dissolva nele e o (co)polímero de polipropileno será incompatível com ele. Dispersa-se, de preferência, o iniciador em água ou num álcool. A mais preferível é uma dispersão em água. A utilização desse meio contribui para a remoção relativamente fácil de qualquer resíduo depois da modificação do (co)polímero, se assim se desejar. Para além disso, a utilização de água ou álcoois é apresentada por muito menos inconvenientes organolépticos e outros do que a utilização de diluentes orgânicos, como o tolueno e xileno, que até agora têm sido solventes comuns. Dependendo da solubilidade do iniciador, dissolver-se-á algum iniciador no meio polar, mas isso dificilmente influencia a eficiência do processo em conformidade com o invento. Preferencialmente, dissolve-se no meio polar menos de 20% em peso do iniciador. Com a maior preferência, dissolve-se menos de 10% em peso do iniciador. Para uma maior facilidade de manuseamento da dispersão de iniciador, pode ser aconselhável obter-se a dispersão de iniciador na forma sólida. Para este fim, pode-se incorporar a dispersão num material transportador adequado, preferencialmente um material transportador inerte poroso. Exemplos de materiais transportadores adequados são sílica, silicatos, alumina, e outros óxidos inorgânicos, zeólitos e outros minerais inorgânicos, argilas, greda branca, fosfatos, sulfatos, produtos de celulose, terra de diatomáceas, e polímeros porosos.

Como é conhecido do perito na arte, pode ser aconselhável ou mesmo essencial a utilização de outros adjuvantes em dispersões de iniciador para assegurar a estabilidade química e/ou física da dispersão durante um período de tempo suficientemente longo. Por exemplo, se a temperatura de armazenamento da dispersão de iniciador for inferior ao ponto de congelação do meio no qual o iniciador está disperso, pode-se adicionar um agente de abaixamento do ponto de congelação adequado para contrariar a congelação. Pode-se utilizar, também, uma vasta gama de substâncias para alterar a reologia da formulação. Para este fim, utiliza-se geralmente um ou mais materiais superficialmente activos e um ou mais espessantes. Se assim se desejar, podem também incorporar-se outros aditivos na



formulação. Como exemplos desses aditivos, pode-se mencionar tampões de pH, biocidas, estabilizantes químicos que contrariam a decomposição prematura do iniciador, e estabilizantes físicos, como espessadores, que contrariam o crescimento do tamanho de partícula na dispersão.

Se se utilizar um agente de abaixamento do ponto de congelação, dá-se preferência à utilização de um ou mais alcanóis alifáticos possuindo de 1 a 4 átomos de carbono ou um glicol alifático possuindo de 2 a 4 átomos de carbono. Em alternativa, no entanto, pode-se utilizar, se assim se desejar, sais, gliceróis e/ou alcanóis superiores ou combinações de agentes de abaixamento do ponto de congelação. Podem-se utilizar vantajosamente os álcoois seguintes: metanol, etanol, propanol, etilenoglicóis e propano-1,2-diol.

O material tensioactivo pode ser de origem quer polimérica, quer não polimérica. Adicionalmente, o material tensioactivo pode ser anfotérico, aniónico, catiónico ou não iónico. Podem-se utilizar igualmente na formulação uma larga gama de espessantes, incluindo colóides protectores e espessantes associativos, de natureza quer polimérica quer não polimérica, e de origem quer orgânica quer inorgânica, a fim de obter um produto possuindo reologia e estabilidade aceitáveis.

A quantidade de material tensioactivo e de espessante utilizada na dispersão de iniciador depende dos materiais utilizados. Preferencialmente, o teor de material tensioactivo na formulação é superior a 1% em peso (% em p/p) do peso do iniciador na formulação. Preferencialmente, existe mais de 2,5% em p/p de material tensioactivo, calculado sobre o peso de iniciador. A quantidade desejada de espessante e/ou de agente de abaixamento do ponto de congelação a usar depende da estabilidade pretendida e da natureza e concentração de outras substâncias na formulação. Preferencialmente, existirá menos de 20% em p/p do agente de abaixamento do ponto de congelação na formulação total.

Virtualmente, podem-se utilizar nas dispersões de iniciador todos os materiais tensioactivos que sejam permitidos nos produtos que podem ser feitos usando o (co)polímero de polipropileno modificado em conformidade com o invento. Embora isto signifique que se possam utilizar certos materiais tensioactivos catiónicos, dá-se preferência a materiais tensioactivos aniónicos e não iónicos. Entre os materiais tensioactivos aniónicos e não iónicos preferidos, que podem ser poliméricos ou não, estão (i) os produtos de álcoois alcoxilados, sulfonados, sulfatados e/ou fosfonados, incluindo álcoois gordos, derivados de petróleo, ácidos gordos e os seus derivados e alquilfenóis, (ii) ésteres de ácidos gordos de açúcares, (iii) derivados de celulose, (iv) acetatos de polivinilo parcialmente saponificados, (v) poliacrilatos, (vi) copolímeros (de bloco) adequados, e (vii) misturas dessas substâncias.



Como espessantes adequados podem-se mencionar os polímeros solúveis em água, como a gelatina, poliacrilatos (com ligações cruzadas ou não), poli-hidrocarbonetos como as bem conhecidas gomas (por exemplo goma de xantano e goma de guar), assim como derivados desses poli-hidrocarbonetos e derivados de celulose e misturas dessas substâncias. Opcionalmente, podem-se misturar esses espessantes com aditivos minerais ou fibrosos e espessantes associativos. Os espessantes associativos são geralmente polímeros de estrutura A-B-C, com A e C representando grupos insolúveis em água como os grupos alquila ou polialcoxi (possuindo mais do que dois átomos de carbono por unidade alcoxi) e com B representando grupos poliméricos solúveis em água como éteres de poliglicol ou éteres de poliglicerol.

No processo em conformidade com o invento o (co)polímero de polipropileno é normalmente modificado a uma temperatura na ordem de cerca de 50 a 150°C. Opcionalmente, com a finalidade de aplicar o processo em conformidade com o invento, pode-se utilizar equipamento com uma temperatura de processo superior à temperatura de fusão do (co)polímero, por exemplo, uma extrusora. Devido à sua instabilidade térmica, o iniciador decompõe-se na sua maior parte durante a fase de aquecimento e reagirá com o polímero ainda não fundido. Se for utilizada uma suspensão de iniciador, será preferível efectuar nesse caso a modificação a uma temperatura superior à temperatura de fusão do iniciador.

O (co)polímero de polipropileno pode ser modificado numa gama de equipamento diferente. Um reactor que se possa fechar no qual se possa manter um sólido em movimento numa atmosfera inerte, a uma temperatura alterável, será normalmente suficiente para este fim. Preferencialmente, realiza-se a decomposição do iniciador em condições isentas de oxigénio. O reactor usado pode ser, digamos, um reactor de leito pulverizado ou um misturador de sólidos com forças de cisalhamento baixas ou elevadas. Em alternativa, pode-se efectuar a modificação do (co)polímero numa pasta ou suspensão do (co)polímero em água ou num meio inerte, como um hidrocarboneto, com o iniciador possuindo de preferência uma maior afinidade pelo (co)polímero do que pelo meio, ou com o iniciador sendo forçado a contactar com o (co)polímero por evaporação do meio. A modificação do (co)polímero de polipropileno em conformidade com o processo pode ocorrer em qualquer dos reactores que sejam ou foram usados no processo de (co)polimerização da poliolefina, se assim se desejar. No entanto, a modificação do (co)polímero é realizada utilizando preferencialmente uma extrusora.

Pode-se transformar o (co)polímero de polipropileno, obtido usando o processo em conformidade com o invento, num produto final, sem qualquer outras adaptações, se assim



se desejar. Verificou-se que nesse caso o (co)polímero obtido pelo processo em conformidade com o invento tem uma resistência em fusão substancialmente melhor do que os tipos de (co)polímero de elevada resistência em fusão até agora conhecidos, que se obtinham, digamos, usando iniciadores não dispersos ou fontes de irradiação. Opcionalmente, pode-se purificar, modificar ou moldar o (co)polímero de polipropileno modificado, num ou em mais passos de processo, antes da sua transformação final. Assim, pode haver ainda modificação usando um outro polímero ou monómero a fim de elevar a compatibilidade do produto final com outros materiais. Em alternativa, o (co)polímero de polipropileno modificado pode ser degradado ou, pelo contrário, ligeiramente reticulado, de novo opcionalmente com a ajuda de iniciadores, para aumentar a sua aplicabilidade e/ou capacidade de se transformar.

Geralmente, para atingir o produto final desejado adicionam-se ao (co)polímero adjuvantes convencionais, tais como anti-oxidantes, estabilizantes de UV, lubrificantes, anti-ozonantes, agentes espumantes, agentes de nucleação, cargas e/ou agentes anti-estáticos. Podem-se adicionar esses adjuvantes ao (co)polímero antes, assim como durante ou após o passo de modificação em conformidade com o invento. Pode-se processar o (co)polímero modificado no produto final desejado, de todos os modos conhecidos do perito na arte, com condições de processo que geralmente dependem do material e do equipamento utilizado. Preferencialmente adiciona-se um estabilizante, por exemplo um ou mais anti-oxidantes, ao polipropileno modificado obtido, a fim de tornar inofensivos quaisquer radicais livres ainda presentes assim como quaisquer radicais que se possam vir a formar a partir do iniciador que ainda não reagiu.

O (co)polímero de polipropileno modificado obtido por este invento adequa-se proeminentemente a ser utilizado no fabrico de produtos de espuma, tais como os descritos, *int. al.*, em *British Plastics & Rubber*, Janeiro 1996, pp. 4-5. Quando se utiliza a espuma a fabricar para fins de embalagem, usa-se geralmente um (co)polímero de polipropileno não reticulado. No entanto, pode-se utilizar também (co)polímero de polipropileno reticulado, por exemplo, em aplicações onde a estabilidade dimensional, opcionalmente a temperaturas elevadas, é essencial. Especialmente quando se utilizam espumas de poliolefinas em automóveis, por exemplo, como material isolador de som e/ou de revestimento, usam-se frequentemente polímeros reticulados. Também é, nestes tipos de aplicações, muitas vezes aconselhável aumentar a resistência em fusão do polímero. O processo em conformidade com o invento pode utilizar-se neste caso. Em tal caso, efectua-se preferencialmente a modificação do (co)polímero de polipropileno num aparelho que também é utilizado para dar forma aos produtos de espuma.





Uma outra importante aplicação para o (co)polímero de polipropileno modificado obtido por este invento é a termoformação, especialmente a termoformação de porções grandes tais como banheiras, revestimentos de portas de frigorífico, e revestimentos de geleiras. Nestas aplicações, as resinas em conformidade com o invento podem substituir as resinas utilizadas convencionalmente, tais como o copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) e poliestireno de impacto elevado (HIPS).

Para além das vantagens supramencionadas, a utilização de água como meio de dispersão é vantajosa na medida em que se obtêm formulações de iniciador muito seguras, incorporadas num material transportador ou não, conferindo ao iniciador mais facilidade de manuseamento e utilização. Para além disso, a utilização de água como meio de dispersão para o iniciador pode ter a vantagem adicional de que qualquer fosfito usado para passivar o catalisador residual (proveniente do processo de (co)polimerização) será hidrolizado durante a modificação, o que tem um efeito benéfico na estabilidade da cor, como se descreve em G. Scott, ed., *Developments in Polymer Stabilisation-2* (London: Applied Science Publishers Ltd., 1986), pp.168-169.

O invento será ainda ilustrado com referência aos exemplos seguintes.

#### Secção experimental

##### Materiais

(Co)polímero de polipropileno:

-Moplen® FLS20	Homo-polipropileno ex Himont.
-Fortilene® 9500 K21	Copolímero de polipropileno ex Solvay.
-HC00A1-B1	Homo-polipropileno ex Borealis.
-Profax® PF814	Polipropileno de elevada resistência em fusão ex Himont.

Iniciadores, todos ex Akzo Nobel:

-Liladox®	Peroxidicarbonato de dicetilo.
-Liladox 33W	Suspensão de Liladox em água (33% p/p).
-Perkadox® 16	Bis(4- <i>t</i> -butilciclo-hexil)peroxidicarbonato.
-Perkadox 16-W40	Suspensão de Perkadox 16 em água, a 40% em peso
-Perkadox 26	Peroxidicarbonato de dimiristilo.
-Laurox®	Peróxido de dilauroílo.
-Laurox-W40-GD4	Suspensão de Laurox em água, a 40% p/p.
-Lucidol®-W75	Peróxido de dibenzoílo contendo água (sólido).
-Lucidol-W40	Suspensão de peróxido de dibenzoílo em água, a 40% em peso.



-Trigonox® 99	Peroxineodecanoato de $\alpha$ -cumilo.
-Trigonox 151	2,4,4-trimetilpentil-2-proxineodecanoato.
-Trigonox 23	Peroxineodecanoato de <i>t</i> -butilo.
-Trigonox 23-W50	Emulsão de Trigonox 23 em água, a 50% p/p.
-Trigonox 25-C75	Peroxipivalato de <i>t</i> -butilo em isododecano, a 75% p/p.
-Trigonox 25-W33	Trigonox 25-C75 em água, a 44% p/p.

Materiais com tensioactivos:

-Sucroester® SE15	Éster de ácido gordo não iónico e de sacarose ex Gattefosse.
-Lubrol® N13	Nonilfenol etoxilado não iónico ex ICI
-Serdet® DMK 50	Laurilbenzenossulfonato de sódio aniónico ex Servo Delden.
-Gohsenol® KP08	Polivinilacetato não iónico parcialmente hidrolizado (PVA) ex Nippon Gohsei.
-Unitika® UMR 10m	PVA ex Unitika.
-Methocel® F50	Derivado de éter de celulose não iónico ex Dow Chemical.
-Dapral® GE202	Copolímero ex Akzo Nobel.
-Dispex® N40	Poliacrilato de sódio aniónico ex Allied Colloids.
-Arquad® 2.10-50	Cloreto de didecildimetilamónio catiónico ex Akzo Nobel.
-Amphoteric 16®	Cetildimetilbetaína anfotérica ex Akzo Nobel.

Outros materiais:

-Irganox® 1010	Anti-oxidante ex Ciba Geigy.
-Perkalink® 300	Cianurato de triálilo ex Akzo Nobel.
-Silica	Ketjensil® SM500 ex Akzo-PQ Silica
-Água	Desmineralizada.
-Todos os outros químicos eram de qualidade padrão de laboratório.	

Processo

Prepararam-se dispersões de iniciador, adicionando o iniciador a um meio polar que, opcionalmente, incluía aditivos numa concentração de 1,3% p/p. A seguir, fez-se a dispersão do iniciador com um Ultra Turrax® do tipo S25N-25GM durante 30 segundos, e com um Ultra Turrax do tipo S25N-25F durante 2 minutos, ambos à máxima potência, mantendo a temperatura da solução/dispersão inferior à temperatura de decomposição do iniciador. Depois, submeteram-se as suspensões de iniciador a um tratamento por ultra-sons num banho ultra-sónico Retch do tipo UR-275 durante 2,5 horas e, opcionalmente, peneiraram-se num peneiro de 100  $\mu$ m.

A menos que se afirme o contrário, a modificação do (co)polímero de polipropileno efectuou-se a pressão atmosférica, misturando-o com a quantidade desejada de iniciador



num balão de 500 ml ou de 1000 ml de um "Rotavapor" rotativo ex Büchi, numa atmosfera de azoto. Depois de 2 horas a reagir a 70°C e de um período de arrefecimento de 30 minutos, com passagem de N<sub>2</sub> através da mistura reaccional, adicionou-se ao (co)polímero modificado 0,1% p/p de Irganox 1010.

A menos que se afirme o contrário, determinou-se a resistência em fusão do (co)polímero de polipropileno a 180°C, usando um Göttfert Rheotens<sup>®</sup> e um Göttfert Rheograph<sup>®</sup> 2001 (velocidade: 0,5 mm/s, aceleração: 24 mm/s<sup>2</sup>, comprimento da amostra: 70 mm).

Determinou-se o "MFI" ou "índice de fluência em fusão" dos polímeros modificados ou não modificados de um modo padrão, usando um Göttfert Melt Indexer<sup>®</sup> modelo MP-D, em conformidade com as normas DIN 53735 e ASTM 1238 (230°C; 21,6 N).

Mediu-se o entumescimento de fieira, ou seja, o grau até ao qual o extrudido incha após ter saído do bocal, em amostras tiradas durante as medições de MFI, subtraindo o diâmetro do bocal da espessura média de 10 amostras extrudidas. Na avaliação do polímero modificado, verificou-se que o entumescimento de fieira era normalmente proporcional à resistência em fusão.

Mediu-se a distribuição do tamanho de partícula de dispersões de iniciador com a ajuda de difracção de luz, de uma forma bastante conhecida, usando um Malvern<sup>®</sup> Particle Sizer.

### Exemplos

#### Exemplo Comparativo A

Modificaram-se 100 g de Moplen FLS20 como se especificou acima, sem a adição de um iniciador. A resistência em fusão do polipropileno obtido foi de 0,25 N, o MFI foi de 3,5 g/10 min, e o entumescimento de fieira foi de 2,7 mm.

#### Exemplo Comparativo B

Repetiu-se a experiência do Exemplo Comparativo A, sem a adição de antioxidante. A resistência em fusão do propileno obtido foi de 0,26 N, o MFI foi de 3,5 g/10 min, e o entumescimento de fieira foi de 2,6 mm.



### Exemplo Comparativo C

Repetiu-se a experiência do Exemplo Comparativo A a uma temperatura de 140°C. A resistência em fusão, o MFI e o entumescimento de feira do polipropileno obtido corresponderam aos obtidos no Exemplo A.

### Exemplos Comparativos D-F

Numa experiência em conformidade com o Exemplo Comparativo A, adicionou-se um iniciador, assim como o polipropileno, a um reactor. Nos Exemplos D e E usaram-se, respectivamente, soluções a 25% p/p de Trigonox EHP em isododecano e Trigonox 25-C75 em isododecano. No Exemplo F usou-se uma solução a 10% p/p de Perkadox 16 em acetona. Utilizou-se 2 mmoles de iniciador por 100 g de polipropileno. As resistências em fusão dos polímeros resultantes encontram-se listadas no Quadro I.

Quadro I

Exp	Iniciador	Forma de dosagem	MFI (g/10 min)	Entumescimento de feira (mm)	Resistência em fusão (N)
D	Trig. EHP	Diluição	10,7	3,2	0,73
E	Trig. 25	Diluição	3,8	2,7	0,37
F	Perk. 16	Solução	6,4	2,6	0,19

### Exemplos Comparativos G-J

Repetiram-se as experiências em conformidade com os Exemplos Comparativos D-F. Desta vez não se utilizou nenhuma diluição ou solução, mas utilizou-se o iniciador sólido numa formulação da concentração mais elevada comercialmente disponível. O tipo de iniciador usado e os resultados encontram-se listados no Quadro II. Efectuou-se, neste caso, a reacção com Laurox a 95°C, e a reacção com Lucidol a 105°C.

Quadro II

Exp	Iniciador	MFI (g/10 min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
G	Liladox	8,4	2,6	0,17
H	Perkadox 16	8,2	3,2	0,47
I	Laurox	10,9	2,0	0,01
J	Lucidol-W75	7,4	3,1	0,39

### Exemplos Comparativos K-P

Repetiu-se a Experiência Comparativa G, excepto que desta vez, em vez de se utilizar o Liladox puro, utilizaram-se dispersões grosseiras dele. Analisaram-se vários materiais tensioactivos nas dispersões. Listadas no quadro abaixo, encontram-se os d90 e d99 característicos da distribuição de tamanho de partícula (o tamanho de partícula médio de 90 e 99% em peso das partículas de iniciador, respectivamente), assim como o material tensioactivo usado e os resultados.

Quadro III

Exp	Material tensioactivo	d90 ( $\mu\text{m}$ )	d99 ( $\mu\text{m}$ )	MFI (g/10min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
K	Gohsenol KP08	46,9	79,0	6,9	2,7	0,38
L	Unitika UMR-10m	69,7	102,1	6,8	2,4	0,26
M	Methocel F50	71,5	103,5	6,1	2,5	0,27
N	Dapral GE202	53,3	75,5	6,7	2,7	0,30
O	Dispex N40	75,7	105,7	7,1	2,8	0,22
P	Gohsenol KP08 e Rhodigel 23	66,9	102,1	7,9	2,6	0,24

### Exemplo 1-3

Numa experiência em conformidade com o Exemplo Comparativo A havia, adicionado no reactor, juntamente ao polipropileno, uma emulsão aquosa de 40% p/p de bis(2-etil-hexil)peroxidicarbonato (Trigonox EHP-W40). A quantidade de iniciador usada por 100 g de polipropileno e as características do polímero resultante estão listadas no Quadro IV. Pelo menos 99% p/p das gotículas de peróxido na emulsão era inferior a 50  $\mu\text{m}$  (d99 < 50  $\mu\text{m}$ ).



Quadro IV

Exp	Quantidade de iniciador (meq./100 g)	MFI (g/10 min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
1	1	10,2	3,2	0,92
2	1,5	7,3	3,4	0,93
3	2	9,5	3,4	0,96

Exemplos 4-6

Numa experiência em conformidade com os Exemplos 1-3, usou-se uma suspensão de Liladox 33W em vez da emulsão de bis(2-etil-hexil)peroxidicarbonato. Novamente se fez variar a concentração do iniciador. A quantidade de iniciador usada e os resultados estão listados no Quadro V. O d99 da suspensão de iniciador é inferior a 50  $\mu$ m.

Quadro V

Exp	Quantidade de iniciador (meq./100 g)	MFI (g/10 min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
4	0,5	10,2	2,5	0,28
5	1,5	9,4	3,1	0,54
6	2	10,8	2,8	0,59

Exemplos 7-9

Repetiu-se o Exemplo 6, excepto que desta vez se adicionaram os 2meq. de iniciador por 100 g de polipropileno em várias diluições. O d99 das suspensões é inferior a 50  $\mu$ m. A concentração e a diluição utilizadas e os resultados encontram-se listados no Quadro VI.

Quadro VI

Exp	Concentração de iniciador (%p/p)	MFI (g/10 min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
7	33	16,6	3,1	0,65
8	10	12,2	3,1	0,72
9	5	9,3	3,0	0,73



### Exemplos 10-15

Avaliaram-se os materiais tensioactivos nas experiências 10-15. Para este fim, utilizou-se o processo em conformidade com o Exemplo 6, com a incorporação de um número de produtos representativos das diferentes classes de materiais tensioactivos na suspensão de Liladox possuindo uma concentração de iniciador na gama de 5 a 33% p/p. As dispersões têm uma distribuição de tamanho de partícula caracterizada por um  $d_{90} < 50 \mu\text{m}$  e um  $d_{99} < 65 \mu\text{m}$ . Obtiveram-se as suspensões peneirando as dispersões obtidas com um Ultra Turrax. Os materiais usados e os resultados encontram-se listados no Quadro VII.

Quadro VII

Exp	Material tensioactivo	d90 ( $\mu\text{m}$ )	d99 ( $\mu\text{m}$ )	MFI (g/10min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
10	Gohsenol KP08	16,3	42,1	12,0	2,8	0,74
11	Unitika UMR-10m	29,9	54,7	11,0	2,8	0,67
12	Methocel F50	15,7	36,4	15,0	2,7	0,67
13	Dapral GE202	27,0	48,5	9,0	2,7	0,62
14	Dispex N40	42,5	51,3	12,0	2,9	0,61
15	Gohsenol KP08 e Rhodigel 23	22,7	41,6	8,6	2,9	0,45

### Exemplos 16-24

Repetiu-se a Experiência 6, excepto que em vez de uma suspensão de Liladox, se avaliaram outras formulações aquosas de iniciador, das quais todas tinham uma distribuição de tamanho de partícula com  $d_{99} < 50 \mu\text{m}$ . A formulação de iniciador usada, a temperatura à qual se efectuou a modificação, e os resultados obtidos estão listados no quadro abaixo.

Quadro VIII

Exp	Iniciador	Temp. (°C)	MFI (g/10min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
16	Perkadox 16-W40	70	8,7	2,5	0,66
17	Laurox-W40-GD4	95	5,5	2,4	0,41
18	Lucidol-W40	105	5,7	3,5	0,67
19	Laurox-W40-GD1	95	5,5	2,4	0,41
20	Trigonox 23-W50	80	3,5	2,6	0,42
21	Trigonox 99-W40	70	4,1	2,6	0,36
22	Trigonox 151-W50	70	6,6	2,7	0,36
23	Trigonox EHP-W40	70	8,8	3,6	1,02
24	Trigonox 25-W33	70	3,1	2,7	0,43

Exemplo Comparativo Q e Exemplos 25-28

Num processo em conformidade com o Exemplo Comparativo A, adicionou-se um meio polar ao balão, juntamente com 100 g de polipropileno (Moplen FLS20) no Exemplo Q para obter uma lama ou suspensão do polímero. Depois da reacção a 70°C, adicionou-se antioxidante e secou-se o polímero modificado num forno de vácuo a 50°C durante 18 horas. Repetiu-se esta experiência com a utilização de dispersões de iniciador com  $d_{90} < 50 \mu\text{m}$  e  $d_{99} < 65 \mu\text{m}$  numa quantidade de 2 meq./100 g de polímero. Notas respeitantes ao meio usado e as propriedades do polímero resultante encontram-se listadas no Quadro IX.

Quadro IX

Exp	Iniciador	Nota	MFI (g/10min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
25	Perkadox 16-W40	1	9,9	3,5	0,60
26	Liladox 33W	1	6,2	2,8	0,38
27	Liladox 33W	2	3,6	3,8	0,43
28	Liladox 33W	3	10,2	2,7	0,46
Q	Nenhum	4	4,3	2,5	0,27

Notas: 1= o meio é 100 g de água.

2= o meio é 200 g de água e 5 g de  $\text{CaCl}_2$ .

3= o meio é 100 g de água e 100 g de acetona.

4= o meio é 200 g de água.





### Exemplo 29 e Exemplo Comparativo R

Incorporaram-se duas partes em peso de suspensão de Liladox-33W, com d99 inferior a 50  $\mu\text{m}$ , numa parte por peso de sílica, misturando rapidamente os componentes num tambor de mistura à temperatura ambiente.

Misturou-se, do mesmo modo, a formulação de peróxido sólida assim obtida com o polímero a modificar (HC00A1-B1), numa quantidade de 1 mmole de peróxido por 100 g de polímero e 0,1% p/p de Irganox 1010. Guardou-se esta mistura, para posterior utilização, em tambores fechados durante pelo menos 16 horas.

Num Haake® Rheocord System, equipado com parafusos Rheomex® TW100, que proporciona uma mistura intensiva, misturou-se a última mistura e aqueceu-se nas seguintes condições:

- perfil de temperatura 170/180/180/190°C
- velocidade do parafuso 80 rotações/minuto.

Durante a experiência, fez-se passar azoto através da mistura no funil de alimentação. Arrefeceu-se o polímero modificado resultante num banho de água e depois granulou-se. Adoptou-se o mesmo procedimento no Exemplo Comparativo R, excepto que não se utilizou peróxido. Os resultados estão listados no Quadro abaixo. Determinou-se a resistência em fusão a 200°C.

Quadro X

Exp	Quantidade de iniciador (meq./100 g)	MFI (g/10 min)	Entumescimento de fieira (mm)	Resistência em fusão (N)
29	1	1,8	4,8	0,22
R	0	2,6	2,6	0,12

### Exemplo Comparativo S

Também se analisou o Profax PF814, um polipropileno comercialmente disponível com melhorada resistência em fusão, provavelmente obtida sujeitando o polipropileno a tratamento por irradiação de electrões (ver *Modern Plastics Int.*, July 1995, p. 18), para se conseguirem os seguintes resultados.

86 231  
EP 0 907 677

17

MFI  
Entumescimento de feira  
Resistência em fusão

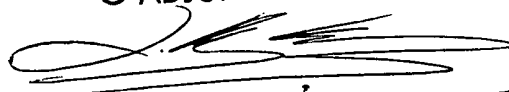
4,1 g/ 10 min.  
5,4 mm.  
0,18 N (medida a 180°C).  
0,11 N (medida a 200°C).

Lisboa, 20. MAR. 2001

Por AKZO NOBEL N.V.

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO



ENG.º ANTÓNIO JOÃO  
DA CUNHA FERREIRA  
Ag. Oj. Pr. Ind.  
Rua das Flores, 74 - 4.º  
1200 LISBOA



### REIVINDICAÇÕES

1. Processo para aumentar a resistência em fusão de um (co)polímero de polipropileno, misturando um iniciador com o (co)polímero de polipropileno a uma temperatura inferior à temperatura de decomposição e aquecendo a mistura, com decomposição da maior parte do iniciador antes do polímero fundir e com a reacção dos radicais formados com o polímero, caracterizado por se fazer contactar o (co)polímero de polipropileno com uma dispersão do iniciador num meio polar, sendo pelo menos 90% em peso das partículas do iniciador inferiores a 50  $\mu\text{m}$ , e sendo pelo menos 99% em peso das partículas do iniciador inferiores a 65  $\mu\text{m}$ .

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos 99% em peso das partículas de iniciador serem inferiores a 50  $\mu\text{m}$ .

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o iniciador estar disperso em água.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o iniciador ter uma meia vida de uma hora ou menos, a uma temperatura de 100°C.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o iniciador ser um peroxidicarbonato.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o peroxidicarbonato ser um composto sólido à temperatura ambiente.

7. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o peroxidicarbonato ser bis(2-etil-hexil)peroxidicarbonato.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o meio polar compreender um agente de abaixamento do ponto de congelação.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, que se caracteriza por o agente de abaixamento do ponto de congelação ser feito principalmente de metanol, etanol, propanol, etilenoglicol, propano-1,2-diol, ou uma mistura de dois ou mais destes compostos.



10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o meio polar no qual se dispersa o iniciador compreender pelo menos um material tensioactivo.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por um ou mais dos materiais tensioactivos serem aniónicos ou não iónicos.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o meio polar no qual se dispersa o iniciador conter pelo menos um espessante.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a concentração de iniciador no meio polar ser inferior a 33% em peso.

14. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações anteriores, caracterizado por a dispersão de iniciador ser incorporada num material transportador.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o (co)polímero de polipropileno ter um índice de fluência em fusão (MFI) na ordem de 0,5 a 50 g/10 min (2,16 kg, 230°C).

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por se utilizar de 0,05 a 5 mmol de iniciador por 100 g de (co)polímero de polipropileno.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por se manterem condições isentas de oxigénio durante a decomposição do iniciador.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por se efectuar a modificação do (co)polímero de polipropileno numa extrusora.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por se adicionar ao polipropileno modificado obtido um estabilizante para tornar inofensivos quaisquer radicais livres ainda presentes, assim como quaisquer radicais que se possam vir a formar a partir de iniciador ainda por reagir.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por se efectuar a modificação do (co)polímero de propileno num aparelho que também é usado para produzir materiais de espuma.

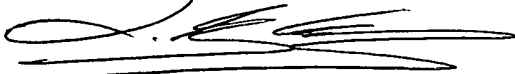
21. Processo para produzir um material de espuma, que inclui o passo de aumentar a resistência em fusão do polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores.

Lisboa, 20. MAR. 2001

Por AKZO NOBEL N.V.

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO



ENG.º ANTÓNIO JOÃO  
DA CUNHA FERREIRA  
Ag. Of. P.º Ind.  
Rua das Flores, 74 - 4.º  
1200 LISBOA