

(11) Número de Publicação: PT 849318 E

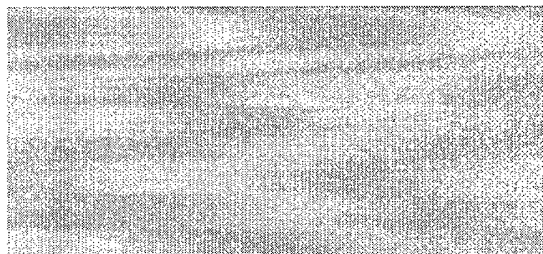
(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
C08K005/32 A C08L051/06 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1997.12.12	(73) Titular(es): MONTELL NORTH AMERICA INC. 2801 CENTERVILLE ROAD, P.O. BOX 15439 WILMINGTON DELAWARE 19850-5439 US
(30) Prioridade: 1996.12.19 US 769569	
(43) Data de publicação do pedido: 1998.06.24	(72) Inventor(es): RONALD F. BECKER US
(45) Data e BPI da concessão: 2000.08.02	(74) Mandatário(s): JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

(54) Epígrafe: RETARDAMENTO DA DESPOLIMERIZAÇÃO DE POLI-(METACRILATO DE METILO) ENXERTADO NUM POLÍMERO DE PROPILENO

(57) Resumo:



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3
Linha azul: 01 888 10 78
Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

258

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>		MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 849.318 (11)		N.º Objectos <input type="checkbox"/> N.º Desenhos <input type="checkbox"/>		DATA DO PEDIDO ____ / ____ / ____ (22)		
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) MONTELL NORTH AMERICA INC., norte-americana, industrial, com sede em 2801 Centerville Road, P.O. Box 154439, Wilmington Delaware 19850-5439, Estados Unidos da América CÓDIGO POSTAL _____						
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) Becker, Ronald F.						
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA (para interpretação do resumo)			
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO				
EPÍGRAFE (54) "Retardamento da despolimerização de poli- -(metacrilato de metilo) enxertado num po- límero de propileno"						
RESUMO (max. 150 palavras) (57) A despolimerização durante o processamento por fusão de poli-(metacrilato de metilo) que está enxertado numa cadeia de base de material de polímero de propileno é retardada por adição de 0,025 partes a 5,0 partes de um composto de hidroxilamina por 100 partes do copolímero de enxerto. O metacrilato de metilo pode ser copolimerizado com outro monómero tal como acrilato de metilo.						

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

SECRETARIA DE ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

758

Descrição

“Retardamento da despolimerização de poli-(metacrilato de metilo) enxertado num polímero de propileno”

A presente invenção refere-se a um processo para retardar a despolimerização de poli-(metacrilato de metilo) (PMMA) durante o processamento de fusão de um copolímero de enxerto preparado por polimerização de enxerto de (a) metacrilato de metilo (MMA) ou (b) um copolímero de metacrilato de metilo e um ou mais comonomeros numa cadeia de base de material polimérico de polipropileno de modo que se formam cadeias laterais de copolímeros de PMMA ou MMA.

Quando metacrilato de metilo é polimerizado por enxerto com obtenção duma cadeia de base de material polimérico de propileno, o produto contém uma certa quantidade de monómeros livres. Quando o copolímero de enxerto resultante é submetido a processamento de fusão, por exemplo, extrusão e/ou moldação, a despolimerização ocorre e forma-se monómero adicional. O monómero livre presente no copolímero de enxerto pode originar irregularidades superficiais conhecidas como formação de aberturas oblíquas (“splaying”) e pode originar a libertação de cheiro do produto acabado. O processo convencional para limitar a disponibilização é copolimerizar o metacrilato de metilo com um monómero que actua como um agente de interrupção da cadeia durante a reacção de disponibilização, por exemplo, acrilato de metilo, embora este processo não elimine inteiramente a despolimerização.

O pedido de patente europeia 726 289 divulga a adição de compostos que contêm um grupo $=N-O$, por exemplo, um grupo 2,2,6,-tetrametil-1-

-piperidiniloxi, um polímero para inibir as reacções indesejáveis durante o aquecimento, por exemplo, para inibir a despolimerização de poliestireno ou de poli-(metacrilato de metilo) durante o processamento térmico ou para inibir a reticulação de polímeros insaturados tais como polibutadieno ou copolímeros butadieno-estireno durante o enxertamento térmico com compostos tais como ácido metacrílico.

A patente U.S. 4 668 721 divulga a utilização de derivados de hidroxilamina para estabilizar as poliolefinas contra a degradação ou o seu coramento depois da extrusão a alta temperatura, exposição aos produtos da combustão de gás natural ou a irradiação a raios gama ou depois de armazenagem durante períodos prolongados. U.S. 4 876 300 divulga a utilização de N,N-dialquil-hidroxilaminas de cadeia comprida como agentes estabilizadores do processo para olefinas que são processadas a elevadas temperaturas.

O processo desta invenção para retardar a despolimerização de poli-(metacrilato de metilo) que foi polimerizado por enxerto numa cadeia de base de material polimérico de propileno compreende misturar cerca de 0,025 a cerca de 5,0 partes de um composto de hidroxilamina que tem a fórmula T_1T_2NOH , na qual T_1 é um grupo alquilo com 1 a 36 átomos de carbono, um grupo cicloalquilo com 5 a 12 átomos de carbono, um grupo aralquilo com 7 a 9 átomos de carbono ou o grupo aralquilo substituído por um grupo alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou por um ou dois átomos de halogéneo e T_2 é hidrogénio ou tem a mesma significação que T_1 , por cem partes de um copolímero de enxerto que compreende uma cadeia de base de um material polimérico de propileno tendo polimerizado por enxerto poli-(metacrilato de metilo) ou um copolímero de metacrilato de metilo e pelo menos um outro monómero, em que a quantidade total de monómeros polimerizados é

cerca de 20 partes por cerca de 120 partes em peso por cem partes do material polimérico de propileno e um comonómero, quando está presente, encontra-se presente numa quantidade de até 20 % em moles dos monómeros polimerizados totais.

A utilização do aditivo de hidroxilamina torna possível reduzir o teor de monómero e o cheiro a uma dada temperatura de processamento ou realizar o processamento de fusão a uma temperatura mais alta, isto é, alargar a janela de operacionalidade sem aumentar o teor de monómero ou o odor do produto final.

O material polimérico de propileno que é utilizado como a espinha dorsal do copolímero de enxerto de acordo com esta invenção pode ser:

- (a) um homopolímero de propileno;
- (b) um copolímero aleatório de propileno e de uma olefina escolhida do grupo que consiste em etileno e C_4 - C_{10} α -olefinas, com a condição de que quando a olefina for etileno, o teor máximo de etileno polimerizado é cerca de 10%, preferivelmente cerca de 4% em peso, e quando a olefina for uma C_4 - C_{10} α -olefina, o teor máximo polimerizado é cerca de 20%, preferivelmente cerca de 16% em peso;
- (c) um terpolímero aleatório de propileno e uma olefina escolhida do grupo que consiste em etileno e C_4 - C_8 α -olefinas, com a condição de que o teor máximo de C_4 - C_8 α -olefina polimerizada é cerca de 20%, preferivelmente cerca de 16% em peso, e quando uma olefinas for etileno, o máximo teor de etileno polimerizado é cerca de 5%, preferivelmente cerca de 4% em peso;
- (d) uma composição polimérica de olefina que consiste essencialmente em:
 - (i) entre 10% e 50% de um homopolímero de propileno que tem um índice isotático preferivelmente compreendido entre 85% e 98%, ou um copolímero escolhido do

grupo que consiste em (a) propileno e etileno, (b) propileno, etileno e uma α -olefina de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, em que R é um grupo alquilo em C_{2-8} linear ou ramificado e (c) propileno e uma α -olefina como se define antes em (i)(b),

(ii) entre 5% e 20% de uma fracção copolimérica essencialmente linear semi-cristalina tendo uma cristalinidade de cerca de 20% a 60%, determinada por calorimetria de varrimento diferencial (DSC), em que o copolímero é escolhido do grupo que consiste em (a) etileno e propileno contendo mais de 55% de etileno; (b) etileno, propileno e uma α -olefina como se definiu antes em (i)(b), contendo entre 1% e 10% da α -olefina e mais de 55% até 98% de etileno e α -olefina e (c) etileno e uma α -olefina como se definiu antes em (i)(b), contendo mais de 55% até 98% da α -olefina, copolímero que é insolúvel em xileno à temperatura ambiente, e

(iii) entre 40% e 80% de uma fracção copolimérica escolhida do grupo que consiste num copolímero de (a) etileno e propileno em que o copolímero contém entre 20% e menos de 40% de etileno; (b) etileno, propileno e uma α -olefina como se definiu em (i)(b), em que a α -olefina está presente numa quantidade compreendida entre 1% e 10%, e a quantidade de etileno e α -olefina presentes está compreendida entre 20% e menos do que 40%; e (c) etileno e uma α -olefina como se definiu em (i)(b), contendo entre 20% e menos do que 40% da α -olefina, e opcionalmente com 0,5 a 10% de um dieno, sendo a fracção do copolímero solúvel em xileno à temperatura ambiente e tendo uma viscosidade intrínseca compreendida entre 1,7 e 3,0 dl/g, em que a quantidade total das fracções (ii) e (iii) baseada na composição total do polímero de olefina está compreendida entre cerca de 65% e 80%, a proporção em peso de (ii)/(iii) está compreendida entre 0,1 e aproximadamente 0,3 e um teor total

de etileno ou de C_{4-8} α -olefina ou a sua combinação em (ii) + (iii) é menor do que 50%, e

(e) uma olefina termoplástica consistindo essencialmente em:

(i) entre 10% e 60% de um homopolímero de propileno que tem um índice isotático maior do que 90 ou um copolímero de propileno com etileno cristalino e/ou uma C_{4-8} α -olefina tendo um teor de propileno maior do que 85% e um índice isotático maior do que 85%;

(ii) entre 30% e 60% de uma fracção copolimérica de etileno/propileno amorfa, contendo opcionalmente 0,5% a 10% de um dieno, que é solúvel em xileno à temperatura ambiente e contém entre 40% e 70% de etileno; e

(iii) entre 8% e 40% de um copolímero de etileno/propileno semicristalino que é insolúvel em xileno à temperatura ambiente.

A temperatura ambiente é de $\sim 25^{\circ}\text{C}$.

A C_{4-10} α -olefina útil na preparação dos materiais poliméricos de propileno (d) e (e) incluem, por exemplo, 1-buteno; 1-penteno; 1-hexeno; 4-metil-1-penteno e octeno.

O dieno, quando presente, é tipicamente um butadieno; 1,4-hexadieno; 1,5-hexadieno ou etilidenonornoborneno.

Materiais poliméricos de propileno (d) e (e) podem ser preparados por polimerização em pelo menos duas fases, em que na primeira fase o propileno, ou propileno e etileno ou α -olefina, ou propileno, etileno e α -olefina são polimerizados para formar componente (i) de (d) ou (e), e nas fases seguintes as misturas de etileno e propileno ou a α -olefina, ou etileno, propileno e a α -olefina, e opcionalmente um

dieno são polimerizados para formar os componentes (ii) e (iii) de (d) ou (e).

A polimerização pode realizar-se em fase líquida, fase gasosa ou fase líquida-gasosa usando reactores separados, podendo todas as polimerizações fazer-se por cargas contínuas ou continuamente. Por exemplo, é possível realizar a polimerização do componente (i) usando propileno líquido como diluente e a polimerização dos componentes (ii) e (iii) em fase gasosa, sem fases intermédias com a excepção do desgaseamento parcial do propileno. Este é o método preferido.

A preparação de materiais poliméricos de propileno (d) e (e) é descrita com mais pormenor na patente U.S. 5 409 992, sendo o respectivo processo incorporado na presente memória descritiva como referência.

O homopolímero de propileno é o material da espinha dorsal do polímero de propileno preferido.

Os monómeros que formam homopolímeros ou copolímeros enxertados na espinha dorsal de material polimérico de propileno são metacrilato de metilo ou uma mistura de metacrilato de metilo e um ou mais monómeros que actuam como agentes de interrupção da cadeia durante a reacção de despolimerização. Os monómeros apropriados incluem, por exemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de ciclo-hexilo, estireno, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, ácido acrílico, ácido metacrílico e acrilonitrilo. Durante a polimerizam por enxerto, os monómeros também se polimerização para formar uma certa quantidade de polímero ou copolímero livre ou não enxertado. Qualquer referência a "monómeros polimerizados" na presente memória descritiva, pretende-se que inclua monómero polimerizados tanto enxertados como não enxertados. Os monómeros polimerizados compreendem entre cerca de 10 partes e cerca de 120 partes por 100 partes do

material polimérico de propileno, preferivelmente cerca de 30 a cerca de 100 partes por cento. A morfologia do copolímero de enxerto é tal que o material polimérico de propileno é a fase contínua ou da matriz e o PMMA ou o copolímero de metacrilato de metilo, quer enxertado quer não enxertado são a fase dispersa. Quando se utiliza o comonomero para a polimerização de enxerto, o comonomero constitui até 20% em moles, preferivelmente cerca de 2 % em moles até cerca de 10% em moles dos monómeros totais.

O copolímero de enxerto pode ser preparado de acordo com um qualquer de vários métodos. Um destes métodos compreende a formação de sítios de enxerto activos no material polimérico de propileno ou na presença dos monómeros de enxerto ou seguido por tratamento com os monómeros. Os sítios de enxerto podem produzir-se por tratamento com um peróxido ou outro composto químico que é um iniciador de polimerização por radicais livres ou por irradiação com radiação ionizante de alta energia. Os radicais livres produzidos no polímero como resultado do tratamento químico ou de irradiação formam os sítios de enxerto activos sobre o polímero e iniciam a polimerização dos monómeros nestes sítios. Copolímeros de enxerto produzidos por métodos de enxerto iniciados por peróxido são preferidos.

No método iniciado por peróxido, o material polimérico de propileno é tratado a uma temperatura de cerca de 60°C até cerca de 125°C, preferivelmente entre 80° e cerca de 120°C, com cerca de 0,1 a cerca de 6, preferivelmente cerca de 0,2 a cerca de 3,0 ppc (partes em peso por 100 partes em peso do material polimérico de propileno) de um iniciador que tem um semitempo de decomposição compreendido entre cerca de 1 e cerca de 240, preferivelmente entre cerca de 5 e cerca de 100 e mais preferivelmente entre cerca de 10 e cerca de 40 minutos à

temperatura empregada. Peróxidos orgânicos, e especialmente aqueles que originam radicais alcoxi, constituem a classe preferida de iniciadores. Incluem peróxidos de acilo, tais como peróxidos de benzoilo e dibenzoilo; peróxidos de dialquilo e aralquilo, tais como peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de cumilo e butilo, 1,1-t-butilperoxi-3,5,5-trimetilciclo-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxi-hexano e bis(alfa-t-butilperoxiisopropilbenzeno); ésteres peroxidados tais como peroxi pivalato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, 2,5-dimetil-hexil-2,5-di(perbenzoato), di(perftalato) de t-butilo peroxi, 2-etil-hexanoato de t-butilo; peroxi hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutil-2-etilo; e peroxi carbonatos tais como peroxi dicarbonato de di(2-etil-hexilo), peroxi dicarbonato de di(n-propilo) e peroxi dicarbonato de di(4-t-butilciclo-hexilo).

Durante um período que coincide com o ou se segue ao período de tratamento do iniciador, com ou sem sobreposição, o material polimérico de propileno é tratado com cerca de 10% a cerca de 50% em peso de monómeros de enxerto, com base no peso total de material polimérico de propileno e monómeros de enxerto utilizados, a uma velocidade de adição que não ultrapassa cerca de 4,5, preferivelmente cerca de 3,0 e mais preferivelmente cerca de 2,0 ppc por minuto a qualquer nível de adição do monómero. Se os monómeros são adicionados depois do período de adição do iniciador, preferivelmente não mais que 2,5 tempos de semitransformação separam os períodos de adição do iniciador e do monómero.

Depois do período de enxerto, quaisquer monómeros que não reagiram são retirados do material polimérico de propileno enxertado resultante e qualquer iniciador que não reagiu é decomposto e quaisquer radicais livres residuais são desactivados, preferivelmente por aquecimento geralmente a uma temperatura de

100°C durante pelo menos 5 minutos, preferivelmente pelo menos a 120°C durante pelo menos 20 minutos. Mantém-se um ambiente substancialmente não oxidante ao longo de todo o processo.

A expressão “substancialmente não oxidante”, quando utilizado na presente memória descritiva para significar o ambiente ou a atmosfera à qual o material polimérico da olefina é exposto significa um ambiente em que a concentração do oxigénio activo, isto é, a concentração de oxigénio sob uma forma que reage com os radicais livres no material irradiado, é menor do que cerca de 15%, preferivelmente menor do que cerca de 5% e mais preferivelmente menor do que cerca de 1% em volume. A concentração mais preferida de oxigénio activo é 0,004% em volume ou menor. Dentro destes limites, a atmosfera não oxidante pode ser qualquer gás ou mistura de gases, que é oxidativamente inerte em relação aos radicais livres presentes no material polimérico da olefina, por exemplo, azoto, argon, hélio e dióxido de carbono.

Num método em que os sítios de enxertamento activos são produzidos por irradiação, o material de polímero de propileno é irradiado a uma temperatura na gama de cerca de 10°C a cerca de 85°C com radiação de ionização de elevada energia e o material polimérico irradiado é tratado a uma temperatura compreendida entre cerca de 10°C e cerca de 100°C, preferivelmente entre cerca de 10°C e cerca de 70°C e mais preferivelmente entre cerca de 10°C e cerca de 50°C, durante pelo menos cerca de 3 minutos, preferivelmente pelo menos cerca de 10 minutos num processo semicontínuo, com cerca de 10% a cerca de 70% em peso dos monómeros de enxerto, com base no peso total de material de polímero de propileno e de monómero de enxertamento usado. Em seguida, simultaneamente ou sucessivamente

por qualquer ordem opcional, substancialmente todos os radicais livres residuais presentes no material polimérico de propileno enxertado são desactivados e os monómeros que não reagiram são removidos do material. O material de polímero de propileno é mantido num ambiente substancialmente não oxidante, por exemplo, sob um gás inerte, através do processo pelo menos até depois de se ter completado a desactivação dos radicais livres residuais. A desactivação dos radicais livres preferivelmente realiza-se por aquecimento, por exemplo, a temperaturas de pelo menos 100°C, preferivelmente pelo menos 120°C, geralmente durante pelo menos 20 minutos.

O aditivo que é misturado com o copolímero de enxerto para retardar a despolimerização de PMMA é um composto de hidroxilamina que tem a fórmula T_1T_2NOH , na qual T_1 é um grupo alquilo com 1 a 36 átomos de carbono, um grupo cicloalquilo com 5 a 12 átomos de carbono, um grupo aralquilo com 7 a 9 átomos de carbono ou um grupo aralquilo substituído por um grupo alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou por um ou dois átomos de halogéneo e T_2 é hidrogénio ou tem a mesma significação que T_1 . Preferem-se N,N-dialquil-hidroxilaminas de cadeia comprida. Uma mistura destas hidroxilaminas de cadeia comprida consiste em di(sebo hidrogenado) amina. A distribuição específica de substituintes alquilo pode variar mas a di(sebo hidrogenado) amina contém maiores quantidades de N,N-di-hexadecilamina, N,N-dioctadecilamina e N-hexadecil-N-octadecilamina.

As N,N-dialquil-hidroxilaminas de cadeia comprida podem preparar-se por um certo número de métodos. Estes incluem (a) a oxidação da correspondente amina secundária com peróxido de hidrogénio aquoso para formar directamente a N,N-dialquil-hidroxilamina pretendida; (b) a adição de uma amina secundária a um

composto α , β -insaturado tal como um acrilato de alquilo para formar um produto de adição de Michael, que por sua vez é oxidado com a obtenção do correspondente óxido de amina terciária usando peróxido de hidrogénio aquoso e, em seguida, pela eliminação do composto α , β -insaturado pela reacção de Cope para originar a N,N'-dialquil-hidroxilamina; (c) a reacção de metátese entre o halogeneto de alquilo e uma hidroxilamina na presença de alcali tal como amida sódica e (d) a reacção de uma amina com um composto peroxi, tal como peróxido de benzoilo, seguida por saponificação do produto intermediário formado com a obtenção do derivado de hidroxilamina pretendido.

O composto de hidroxilamina está presente numa quantidade compreendida entre cerca de 0,025 e cerca de 5,0, preferivelmente cerca de 0,1 e cerca de 2,5 partes por cem partes do copolímero de enxerto. Compostos de hidroxilamina apropriados incluem, por exemplo, bis-(alquil de sebo hidrogenado)-aminas oxidadas tais como hidroxilamina FS-042 comercialmente disponível de Ciba-Geigy; estabilizador Fiberstab 210, que é uma mistura de 50% de hidroxilamina FS-042 e 50% de amina estorvada Chimassorb 119 (90% de HALS A e 10% de amina estorvada Tinuvin 622), também comercialmente disponível de Ciba-Geigy; hidroxilamina de dibenzilo e t-amil-t-butilnitroxido. HALS A é 1,3,5-triazino-2,4,6-triamina, N,N''-[1,2-etano-diilbis[N-4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il]amino]propil]-[N',N''-dibutil-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo).

O copolímero de enxerto pode também ser misturado com um ou materiais poliméricos tais como, por exemplo, borrachas de poliolefina, uma mistura de borracha de poliolefina e uma borracha invólucro-núcleo e materiais poliméricos de

propileno de larga distribuição de peso molecular (BMWD PP).

A borracha de poliolefina é um copolímero ou terpolímero de etileno e uma ou duas 3-10 C α -olefinas, por exemplo borrachas de etileno/propileno, etileno/buteno e etileno/octeno.

Borrachas do tipo invólucro-núcleo compreendem pequenas partículas da fase de borracha reticulada, rodeadas por um invólucro de compatibilização, normalmente um polímero ou copolímero vítreo. O núcleo é tipicamente uma borracha de dieno tal como butadieno ou isopreno ou um acrilato. O invólucro é tipicamente um polímero de dois ou mais monómeros escolhidos de estireno, metacrilato de metilo e acrilonitrilo. As borrachas de invólucro-núcleo particularmente preferidas têm um núcleo de acrilato.

Quando a borracha de poliolefina ou a mistura de borracha de poliolefina e de borracha invólucro-núcleo é adicionada à composição sem BMWD PP, o componente de borracha está presente numa quantidade compreendida entre cerca de 2% e cerca de 40% e o copolímero de enxerto está presente numa quantidade compreendida entre cerca de 60% e cerca de 98% em peso.

O material polimérico de propileno BMWD tem um M_w/M_n compreendido entre 8 e 60, preferivelmente entre 12 e 40; um caudal de fusão de 0,5 a 50, preferivelmente 3 a 30 g/10 min e um teor de insolúveis em xileno a 25°C maior ou igual a 94, preferivelmente maior ou igual a 96 e mais preferivelmente maior ou igual a 98%. Quando tanto um componente de borracha como o material de BMWD PP estão presentes na composição, o copolímero de enxerto está presente na quantidade compreendida entre cerca de 20% e cerca de 90%, o material de BMWD PP encontra-se presente numa quantidade entre cerca de 10% e cerca de 70% e a

borracha de poliolefina ou a mistura de borracha de poliolefina e de borracha invólucro-núcleo está presente numa quantidade entre cerca de 2% e cerca de 40% em peso.

O material polimérico de propileno que tem uma larga distribuição de peso molecular pode ser um homopolímero de propileno ou um homopolímero de etileno/propileno modificado na resistência ao impacto com borracha de etileno/propileno, em que o homopolímero de propileno tem uma larga distribuição de peso molecular.

O material polimérico de propileno BMWD pode preparar-se por polimerização sequencial em pelo menos duas fases, na presença de um catalisador de Ziegler-Natta suportado em halogenetos de magnésio, em forma activa. Preparam-se a fracção (A) e (B) em andares separados e consecutivos, operando em cada andar na presença do polímero e do catalisador proveniente da fase anterior.

O processo de polimerização pode realizar-se de modo descontínuo ou de maneira contínua de acordo com técnicas conhecidas, operando em fase líquida na presença ou não de um diluente inerte ou em fase gasosa, ou fase líquida-gás, preferivelmente em fase gasosa. A preparação do material polimérico de propileno BMWD é descrita mais pormenorizadamente na patente U.S. 5 286 791.

Se na composição estiverem presentes aditivos poliméricos, a quantidade de composto de hidroxilamina está compreendida entre cerca de 0,025 e cerca de 5,0, preferivelmente entre cerca de 0,1 e cerca de 2,5 partes por cem, com base na quantidade total de polímero presente na composição.

Podem também estar presentes outros aditivos tais como cargas, agentes de reforço, pigmentos, agentes auxiliares de escorregamento, ceras, óleos, agentes

antibloqueio e agentes antioxidantes.

Os compostos de hidroxilamina são úteis para retardar a despolimerização de PMMA a temperaturas superiores à temperatura de despolimerização de PMMA, vulgarmente indicada na literatura como 250° a 275°C, isto é, durante as operações de processamento da massa fundida, tais como por exemplo extrusão, moldação, produção de películas, produção de fibras e termoformação. O odor no produto final é também reduzido.

Nos seguintes exemplos, o teor de MMA presente no copolímero de enxerto foi determinado pesando uma amostra de 5 g para dentro dum frasco de soro de 50 ml a que se adicionaram 25 ml de acetona. O balão foi tapado de maneira a vedar e pesado. O balão com a amostra foi colocado num banho de ultra-sons à temperatura ambiente e extraiu-se a amostra durante três horas. Retirou-se então do banho o frasco com a amostra, arrefeceu-se se estiver quente e repesou-se para determinar as perdas. Adicionou-se acetona para substituir qualquer perda de peso devido à evaporação. Retirou-se uma amostra de um mililitro por meio de seringa e analisou-se usando um cromatógrafo de fase gasosa equipado com um detector de ionização de chama de H₂, programação de temperatura e integração.

Determinou-se a taxa de escoamento por fusão a 230°C sob uma carga de 3,2 kg de acordo com o método ASTM D-1238.

Nesta memória descritiva, todas as partes e percentagens são em peso a não ser que refira de outra maneira.

Exemplo 1

Este exemplo mostra o efeito da quantidade de monómero produzido durante o processamento da massa fundida quando se adicionaram vários eliminadores de

oxigénio (antioxidantes) a um copolímero de enxerto que compreende uma espinha dorsal de homopolímero de propileno, em que foi enxertado um copolímero de metacrilato de metilo/ acrilato de metilo. A quantidade de monómetro introduzido no reactor foi 91,4 partes de metacrilato de metilo (MMA) e 3,6 partes de acrilato de metilo (MA) por cem partes de polipropileno. A conversão em % de monómetro em polímero foi igual a 96,1%.

As amostras foram misturas numa máquina de extrusão de parafuso único Brabender equipada com um parafuso de compressão 3:1 e de proporção L/D igual a 25. Cada amostra foi submetida a extrusão a uma temperatura média de 220°C a 60 rpm em ar atmosférico. As amostras foram transferidas imediatamente depois da granulação para provetas de vidro vedadas e subsequentemente analisadas relativamente ao teor de MMA. Os resultados são indicados no Quadro 1.

No Quadro, BHT significa hidroxitolueno butilado; Estabilizador 1 foi o estabilizador Fiberstal 210, comercialmente disponível de Ciba-Geigy, uma mistura formada por 50% de FS-042 bis(alquilo de sebo hidrogenado) aminas oxidadas e por 50% de amina estorvada Climassorb 119 (90% de HALS A e 10% de amina estorvada Tinuvin 622). Estabilizador 2 foi antioxidante Irganox 1010, que é 2,2-bis[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropoxi]metil]-1,3-propanodiol-3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenzenopropanoato e é comercialmente disponível em Ciba-Geigy.

Quadro 1					
Amostra N°.	1	2	3	4	5
Copolímero de enxerto	100	100	100	100	100
BHT	0	0	0	1	0
Estabilizador 1	0	0	0	0	0,5
Estabilizador 2	0	0,1	1	0	0
MMA (ppm)	2 000	1 150	685	70	70

Os dados mostram que o estabilizador Fiberstab 210 deu os melhores resultados tomando em consideração a quantidade de aditivo utilizada.

Exemplo 2

Os valores do Quadro 2 mostram que a hidroxilamina FS-042 era o componente do estabilizador Fiberstab 210 (Estabilizador 1) que foi responsável pela redução do teor de monômero de metacrilato de metilo. No Quadro, a amina estorvada foi a amina estorvada Chimassorb 119 (90% de HALS A e 10% de amina estorvada Tinuvin 622). O copolímero de enxerto era o mesmo do Exemplo 1.

Quadro 2						
Amostra N°.	1	2	3	4	5	6
Copolímero de enxerto	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Estabilizador 1	0,5	0,2	0	0	0	0
Hidroxilamina	0	0	0,25	0,1	0	0
Amina estorvada	0	0	0	0	0,25	0,1
MFR, dg/min	4	4,1	3,7	4,6	7,6	7,8
MMA, ppm	60	50	75	60	1 040	1 300

Exemplo 3

Este exemplo mostra o efeito da temperatura de processamento sobre a quantidade de monômero MMA que é produzido durante o processamento por fusão de uma composição que contém estabilizador Fiberstab 210, assim como uma comparação com a quantidade de monômero formada a cada temperatura quando se

utiliza a antioxidante Irganox B-215 em vez do estabilizador Fiberstab 210.

As amostras foram misturadas numa máquina de extrusão laboratorial de parafuso duplo Haake equipada com parafusos com rotações em sentidos contrários. Cada amostra foi submetida a extrusão a seis temperaturas diferentes: 220°, 240°, 260°, 280°, 300° e 320°C. Todas as amostras foram processadas a 50 rpm no ar atmosférico. As amostras foram transferidas imediatamente depois da peletização para provetas de vidro vedadas e depois analisadas relativamente ao teor do monómero MMA.

O Quadro 3 mostra a composição de cada amostra. O copolímero de enxerto era o mesmo que no Exemplo 1. O homopolímero de propileno (BMWD PP) de larga distribuição do peso molecular tinha um índice de polidispersibilidade de 7,4, uma taxa de escoamento de fusão igual a 1 g/10 min (ASTM D-1238, 230°C, 2,16 kg) e um teor de insolúveis em xileno a 25°C igual a 98,5% e é comercialmente disponível de Montell USA Inc. A borracha foi copolímero Engage 8150 de etileno/1-octeno, comercialmente disponível em Dow Chemical Company. O Estabilizador 1 foi estabilizador Fiberstab 210 e o Estabilizador 3 foi Irganox B-215, uma mistura de 1 parte do antioxidante Irganox 1010 e 2 partes de Irgafos 168 estabilizador de fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo), comercialmente disponível em Ciba Geigy. As quantidades dos aditivos são indicadas no Quadro 3 em partes por cem, com base quantidade total do polímero da composição.

Quadro 3		
Ensaio N°.	1	2
Copolímero de enxerto	45	45
BMWD PP	50	50
Borracha	5	5
Estearato Ca (ppc)	0,1	0,1
Estabilizador 1 (ppc)	0,2	0
Estabilizador 3 (ppc)	0	0,25

O Quadro 4 mostra a quantidade de monómero a várias temperaturas para cada uma das amostras. A designação “nt” significa “não testado”.

Quadro 4						
Extrusão Temp., °C	220	240	260	280	300	320
MMA, ppm (Ensaio 1)	50	100	300	720	1 520	2 750
MMA, ppm (Ensaio 2)	80	nt	nt	2 770	nt	6 100

Os valores mostram que, quando a temperatura de fusão aumentou, a quantidade de MMA formado foi muito menor quando estava presente um composto de hidroxilamina na composição do que quando se utilizou antioxidante B-215.

Exemplo 4

Este exemplo mostra o efeito de utilização de hidroxilamina FS-042 sobre a produção de monómero MMA depois do processamento por fusão de um copolímero de enxerto que compreende uma espinha dorsal de homopolímero de propileno em que foi enxertado poli(metacrilato de metilo) ou um copolímero de metacrilato de metilo e acrilato de metilo (MA) contendo quantidades variáveis de comonómero de acrilato de metilo.

O polímero 1 não continha comonómero de MA e a % de conversão do monómero em polímero foi 96,1%. Para o polímero 2, introduziram-se no reactor 90,8 partes de MMA e 4,2 partes de MA por cem partes de homopolímero de propileno. A conversão em % foi 94,2%. Para o polímero 3, introduziram-se no

reactor 88,8 partes de MMA e 6,2 partes de MA por cem partes de homopolímero de propileno. A % de conversão foi de 96,6%. O estabilizador 2 foi o antioxidante Iranox 1010 comercialmente disponível de Ciba-Geigy e a hidroxilamina foi FS-042 bis(alquilo de sebo hidrogenado) aminas oxidadas, também comercialmente disponível de Ciba-Geigy. As quantidades dos aditivos nas formulações são expressas em partes por cem partes de polímero (ppc).

Antes do processamento por fusão, o teor de MMA de todos os polímeros foi medido depois de secagem sob condições normalizadas (140°F durante 12 horas). O copolímero de enxerto foi então misturado com os aditivos referidos no Quadro 5 (partes em peso por 100 partes do copolímero de enxerto). Todas as amostras foram misturadas numa máquina de extrusão Brabender de parafuso único com uma compressão 3:1, proporção L/D do parafuso igual a 25. As amostras foram submetidas a extrusão com um perfil plano de 260°C a 60 rpm em ar atmosférico. As amostras foram transferidas imediatamente depois da peletização para provetas de vidro vedadas e subsequentemente analisadas relativamente ao teor de MMA. Calculou-se a redução em % do MMA a partir de uma comparação entre a % de MMA depois do processamento por fusão, com e sem hidroxilamina, isto é, uma comparação das amostras 1 e 2, 3 e 4 e 5 e 6. Os resultados são referidos no Quadro 5.

Quadro 5						
Ensaio Nº.	1	2	3	4	5	6
Polímero 1	100	100	-	-	-	-
Polímero 2 (5 % em moles de MA)	-	-	-	-	100	100
Polímero 3 (7.5 % em moles de MA)	-	-	100	100	-	-
Estearato de Ca (ppc)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Estabilizador 2 (ppc)	0,1	-	0,1	-	0,1	-
Hidroxilamina (ppc)	-	0,1	-	0,1	-	0,1
ppm de MMA antes do processamento por fusão	19	19	20	20	28	28
% em peso de MMA depois do processamento por fusão	1,206	0,385	0,48	0,193	0,777	0,146
% de redução de MMA	-	68	-	76	-	81

Os dados mostram que a utilização da hidroxilamina reduziu significativamente a quantidade do monómero que se libertou durante o processamento por fusão.

Exemplo 5

Este exemplo mostra o efeito de utilização de várias quantidades do aditivo de hidroxilamina (partes por cem, com base na quantidade total de polímero da composição) sobre o teor de MMA de um copolímero de enxerto sozinho e quando misturado com aditivos de polímero. O copolímero de enxerto era uma espinha dorsal de homopolímero de propileno em que se enxertou um copolímero metacrilato de metilo/acrilato de metilo. A quantidade de monómero introduzida no reactor foi 90,8 partes de MMA e 4,2 partes de MA por cem partes de polipropileno. A % de conversão de monómero em polímero foi igual a 97,9%.

Todas as amostras foram misturadas numa máquina de extrusão de parafuso único Brabender equipada com um parafuso de compressão igual a 3:1 e proporção L/D igual a 25. As amostras foram submetidas a extrusão com o perfil plano de temperatura de 260°C a 60 rpm numa atmosfera de ar. Os peletes foram transferidos para provetas de vidro vedadas e subsequentemente analisados relativamente ao seu teor de MMA residual. Os resultados estão reunidos nos Quadros 6 e 7.

No Quadro 6, a formulação de base era uma mistura de 100 partes do copolímero de enxerto e 0,1 parte de estearato de cálcio (CaSt) por cem partes de copolímero de enxerto. No Quadro 7, a formulação era uma mistura de (1) 45 partes de copolímero de enxerto, (2) 50 partes do homopolímero de propileno de larga distribuição de peso molecular usada no Exemplo 3, (3) 5 partes de borracha de copolímero de etileno/octeno Engage 8150, comercialmente disponível em Dow Chemical Company e (4) 0,1 parte de estearato de cálcio por cem partes de (1) + (2) + (3). A hidroxilamina era hidroxilamina FS-042.

Quadro 6	
Hidroxilamina (ppc)	MMA (ppm)
0	8820
0,025	4230
0,1	1930
1	711

Quadro 7	
Hidroxilamina (ppc)	MMA (ppm)
0	4190
0,05	1150
0,1	890
0,25	640
0,5	270
1	360
5	510

Exemplo 6

Este exemplo demonstra o efeito da utilização de vários compostos de hidroxilamina sob o teor de MMA de um copolímero de enxerto misturado com aditivos poliméricos. O copolímero de enxerto era constituído por uma cadeia principal de homopolímero de propileno em que se enxertou um copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de metilo. A quantidade de monómero introduzida no reactor foi 90,8 partes de MMA e 4,2 partes de MA por cem partes de polipropileno.

A % de conversão de monómero em polímero foi igual a 94,2%.

O homopolímero de propileno com uma larga distribuição de peso molecular e a borracha foram os mesmos que se usaram no Exemplo 3. O Estabilizador 4 era de FS-042 bis(alquilo de sebo hidrogenado) aminas oxidadas, comercialmente disponíveis de Ciba-Geigy. O Estabilizador 5 era dibenzil-hidroxilamina e o Estabilizador 6 era t-amil-t-butilnitroxido.

Todas as amostras foram misturadas numa máquina de extrusão de parafuso simples Brabender equipada com parafuso de 3/4". As amostras foram submetidas a extrusão com um perfil plano de 260°C a 60 rpm em ar atmosférico. Os resultados estão reunidos no Quadro 8.

Quadro 8				
Ensaio N°.	Controlo	1	2	3
Copolímero de enxerto	45	45	45	45
BMWD PP	50	50	50	50
Borracha	5	5	5	5
Ca St (ppc)	1	1	1	1
Estabilizador 4 (ppc)	--	1	--	--
Estabilizador 5 (ppc)	--	--	1	--
Estabilizador 6 (ppc)	--	--	--	1
MMA (ppm)	4190	574	2070	1987

Outras características, vantagens e formas de realização da invenção divulgadas na presente memória descritiva são facilmente evidentes para os especialistas normais na matéria depois de ler as divulgações anteriores. A este respeito, enquanto formas de realização específicas da invenção foram descritas com considerável pormenor, variações e modificações destas formas de realização podem ser efectuadas sem afastamento do espírito e do âmbito da invenção como se descreve e reivindica.

Lisboa, 2 de Outubro de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

JOSÉ DE SAMPAIO
A.G.P.I.
Rua do S. Bento, 195, r/c-Drt.
1250 LISBOA

Reivindicações

1. Composição compreendendo (1) um material polimérico compreendendo um copolímero de enxerto que compreende uma espinha dorsal de um material polimérico de propileno tendo polimerizado por enxerto poli(metacrilato de metilo) ou um copolímero de metacrilato de metilo e pelo menos um comonómero, em que a quantidade total de monómero polimerizado é compreendida entre cerca de 10 partes e cerca de 120 partes por cem partes do material polimérico de propileno e o comonómero, quando presente, está presente em uma quantidade de até aproximadamente 20% em moles dos monómeros polimerizados totais e (2) cerca de 0,025 partes a cerca de 0,5 partes de um composto de hidroxilamina com a fórmula T_1T_2NOH , na qual T_1 é um grupo alquilo de 1 a 36 átomos de carbono, um grupo cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, um grupo aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono ou o grupo aralquilo substituído por um grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono ou por um a dois átomos de halogéneo e T_2 é hidrogénio ou têm as mesmas significações que T_1 , por cem partes do material polimérico.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que um material polimérico de propileno do copolímero de enxerto é escolhido do grupo que consiste em:

(a) um homopolímero de propileno;

(b) um copolímero aleatório de propileno e de uma olefina escolhida do grupo que consiste em etileno e C_4 - C_{10} α -olefinas, com a condição de que quando a olefina for etileno, o teor máximo de etileno polimerizado é cerca de 10%, preferivelmente cerca de 4% em peso, e quando a olefina for uma C_4 - C_{10} α -olefina,

o teor máximo de etileno polimerizado é cerca de 20%, preferivelmente cerca de 16% em peso;

(c) o terpolímero aleatório de propileno e uma olefina escolhida do grupo que consiste em etileno e C_4 - C_8 α -olefinas, com a condição de que o teor máximo de C_4 - C_8 α -olefina polimerizada é cerca de 20%, preferivelmente cerca de 16% em peso, e quando uma olefina for etileno, o máximo teor de etileno polimerizado é cerca de 5%, preferivelmente cerca de 4% em peso;

(d) uma composição polimérica de olefina que consiste essencialmente em:

(i) entre 10% e 50% de um homopolímero de propileno que tem um índice isotáctico preferivelmente compreendido entre 85% e 98%, ou um copolímero escolhido do grupo que consiste em (a) propileno e etileno, (b) propileno, etileno e uma α -olefina de fórmula $CH_2 = CHR$, em que R é um grupo alquilo em C_{2-8} linear ou ramificado e (c) propileno e uma α -olefina como se define antes em (i)(b),

(ii) entre 5% e 20% de uma fracção copolimérica essencialmente linear semicristalina tendo uma cristalinidade de cerca de 20% a 60%, determinada por calorimetria de varrimento diferencial (DSC), em que o copolímero é escolhido do grupo que consiste em (a) etileno e propileno contendo mais de 55% de etileno; (b) etileno, propileno e uma α -olefina como se definiu antes em (i)(b), contendo entre 1% e 10% da α -olefina e mais de 55% até 98% de etileno e α -olefina e (c) etileno e uma α -olefina como se definiu em (i)(b), contendo acima de 55% até 98% da α -olefina, copolímero esse que é insolúvel em xileno à temperatura ambiente, e

(iii) entre 40% e 80% de uma fracção copolimérica escolhida do grupo que consiste num copolímero de (a) etileno e propileno em que o copolímero contém

entre 20% e menos de 40% de etileno; (b) etileno, propileno e uma α -olefina, como se definiu em (i)(b), em que a α -olefina está presente numa quantidade compreendida entre 1% e 10%, e a quantidade de etileno e α -olefina presentes está compreendida entre 20% e menos do que 40%; e (c) etileno e uma α -olefina como se definiu em (i)(b), contendo entre 20% e menos do que 40% de α -olefina, e opcionalmente com 0,5 a 10% de um dieno, sendo a fracção do copolímero solúvel em xileno à temperatura ambiente, e tendo a viscosidade intrínseca compreendida entre 1,7 e 3,0 dl/g, em que a quantidade total das fracções (ii) e (iii) baseada na composição total do polímero de olefina está compreendida entre cerca de 65% e 80%, a proporção em peso de (ii)/(iii) está compreendida entre 0,1 e aproximadamente 0,3 e o teor total de etileno ou de C_{4-8} α -olefina ou sua combinação em (ii) + (iii) é menor do que 50%, e

(e) uma olefina termoplástica consistindo essencialmente em:

(i) entre 10% e 60% do homopolímero de propileno que tem um índice isotáctico maior do que 90 ou um copolímero cristalino de propileno com etileno e/ou uma C_{4-8} α -olefina tendo um teor de propileno maior do que 85% e um índice isotáctico maior do que 85%;

(ii) entre 30% e 60% de uma fracção copolimérica de etileno/propileno amorfa, contendo opcionalmente 0,5% a 10% de um dieno, que é solúvel em xileno à temperatura ambiente e contém entre 40% e 70% de etileno; e

(iii) entre 8% e 40% de um copolímero de etileno/propileno semicristalino que é insolúvel em xileno à temperatura ambiente.

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo facto

de o material polimérico de propileno ser um homopolímero de propileno.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de o copolímero de metacrilato de metilo ser um copolímero de metacrilato de metilo e acrilato de metilo.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de o composto de hidroxilamina ser uma bis(alquilo de sebo hidrogenado) amina oxidada.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de o material polimérico compreender adicionalmente uma borracha de poliolefina e um material de polipropileno com uma distribuição larga de peso molecular tendo um valor de M_w/M_n compreendido entre 8 e 60, uma taxa de escoamento de massa fundida de 0,5 a 50 g/10 min e uma percentagem insolúvel em xileno a 25°C maior ou igual a 94%.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo facto de o material polimérico de propileno de larga distribuição de peso molecular ser um homopolímero de propileno com larga distribuição de peso molecular.

8. Processo para retardar a despolimerização de poli(metacrilato de metilo) que foi polimerizado por enxertamento numa espinha dorsal de material polimérico de propileno, caracterizado pelo facto de compreender misturar cerca de 0,025 partes a cerca de 5,0 partes de um composto de hidroxilamina com a fórmula T_1T_2NOH , na qual T_1 é um grupo alquilo com 1 a 36 átomos de carbono, um grupo cicloalquilo com 5 a 12 átomos de carbono, um grupo aralquilo com 7 a 9 átomos de carbono ou um grupo aralquilo substituído por 1 a 4 átomos de carbono ou por um ou dois átomos de halogéneo e T_2 é hidrogénio ou tem a mesma significação que T_1 ,

por cem partes de um material polimérico que compreende um copolímero de enxerto que compreende uma espinha dorsal do material de polímero de propileno tendo polimerizado por enxerto poli(metacrilato de metilo) ou um copolímero de metacrilato de metilo e pelo menos um outro monómero, em que a quantidade total de monómero polimerizado é cerca de 10 partes até cerca de 120 partes por cem partes do material polimérico de propileno e o comonómero, quando presente, está presente numa quantidade de até 20 % em moles dos monómeros polimerizados totais.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o material polimérico de polipropileno do copolímero de enxerto ser escolhido do grupo que consiste em:

(a) um homopolímero de propileno;

(b) um copolímero aleatório de propileno e de uma olefina escolhida do grupo que consiste em etileno e C_4 - C_{10} α -olefinas, com a condição de que, quando a olefina for etileno, o teor máximo de etileno polimerizado é igual a cerca de 10% em peso e, quando a olefina for uma C_4 - C_{10} α -olefina, o seu teor máximo polimerizado é igual a cerca de 20% em peso;

(c) um terpolímero aleatório de propileno e uma olefina escolhida do grupo que consiste em etileno e C_4 - C_8 α -olefinas, com a condição de que o teor máximo de C_4 - C_8 α -olefina polimerizada é igual a cerca de 20% em peso e, quando etileno for uma das olefinas, o máximo teor de etileno polimerizado é igual a cerca de 5% em peso;

(d) uma composição polimérica de olefina que consiste essencialmente em:

(i) entre 10% e 50% de um homopolímero de propileno que tem um

índice isotáctico preferivelmente compreendido entre 85% e 98%, ou um copolímero escolhido do grupo que consiste em (a) propileno e etileno, (b) propileno, etileno e uma α -olefina de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, em que R é um grupo alquilo em C_{2-8} linear ou ramificado e (c) propileno e uma α -olefina como se definiu antes em (i)(b),

(ii) entre 5% e 20% de uma fracção copolimérica essencialmente linear semicristalina tendo uma cristalinidade de cerca de 20% a 60%, determinada por calorimetria de varrimento diferencial (DSC), em que o copolímero é escolhido do grupo que consiste em (a) etileno e propileno contendo mais de 55% de etileno; (b) etileno, propileno e uma α -olefina como se definiu antes em (i)(b), contendo entre 1% e 10% da α -olefina e mais de 55% até 98% de etileno e α -olefina e (c) etileno e uma α -olefina como se definiu em (i)(b), contendo acima de 55% até 98% da α -olefina, copolímero que é insolúvel em xileno à temperatura ambiente; e

(iii) entre 40% e 80% de uma fracção copolimérica escolhida do grupo que consiste num copolímero de (a) etileno e propileno em que o copolímero contém entre 20% e menos de 40% de etileno; (b) etileno, propileno e uma α -olefina como se definiu em (i)(b), em que a α -olefina está presente numa quantidade compreendida entre 1% e 10%, e a quantidade de etileno e α -olefina presentes está compreendida entre 20% e menos do que 40%; e (c) etileno e uma α -olefina como se definiu em (i)(b), contendo entre 20% e menos do que 40% da α -olefina, e opcionalmente com 0,5 a 10% de um dieno, sendo a fracção do copolímero solúvel em xileno à temperatura ambiente, e tendo uma viscosidade intrínseca compreendida entre 1,7 e 3,0 dl/g, em que a quantidade total das fracções (ii) e (iii) baseada na composição total do polímero de olefina está compreendida entre cerca de 65% e

80%, a proporção em peso de (ii)/(iii) está compreendida entre 0,1 e aproximadamente 0,3 e um teor total de etileno ou de C₄₋₈ α-olefina ou sua combinação em (ii) + (iii) é menor do que 50%, e

(e) uma olefina termoplástica consistindo essencialmente em:

(i) entre 10% e 60% do homopolímero de propileno que tem um índice isotático maior do que 90 ou um copolímero de propileno cristalino com etileno e/ou uma C₄₋₈ α-olefina tendo um teor de propileno maior do que 85% e um índice isotático maior do que 85%;

(ii) entre 30% e 60% de uma fracção copolimérica de etileno/propileno amorfa, contendo opcionalmente 0,5% a 10% de um dieno, que é solúvel em xileno à temperatura ambiente e contém entre 40% e 70% de etileno; e

(iii) entre 8% e 40% de um copolímero de etileno/propileno semicristalino que é insolúvel em xileno à temperatura ambiente.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o material polimérico de propileno ser um homopolímero de propileno.


11. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o copolímero de metacrilato de metilo ser um copolímero de metacrilato de metilo e acrilato de metilo.

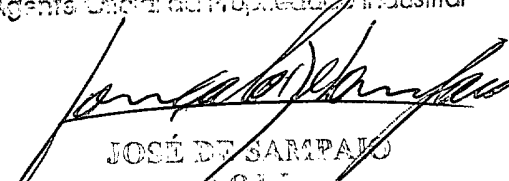
12. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o composto de hidroxilamina ser uma bis(alquil de sebo hidrogenado) amina oxidada.

13. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o material polimérico compreender adicionalmente uma borracha de poliolefina e um material de propileno de larga distribuição de peso molecular tendo um valor de

M_w/M_n compreendido entre 8 e 60, uma taxa de escoamento de massa fundida de 0,5 a 50 g/10 min e uma proporção de insolúveis em xileno em 25°C maior ou igual a 94%.

Lisboa, 2 de Outubro de 2000

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial


JOSÉ DE SAMPAIO
A.C.R.L.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1250 LISBOA

Resumo

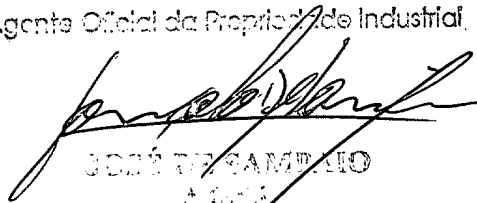
“Retardamento da despolimerização de poli-(metacrilato de metilo) enxertado num polímero de propileno”

A despolimerização durante o processamento por fusão de poli-(metacrilato de metilo) que está enxertado numa cadeia de base de material de polímero de propileno é retardada por adição de 0,025 partes a 5,0 partes de um composto de hidroxilamina por 100 partes do copolímero de enxerto. O metacrilato de metilo pode ser copolimerizado com outro monómero tal como acrilato de metilo.

Lisboa, 2 de Outubro de 2000



O Agente Oficial da Propriedade Industrial.



JOSÉ TEÓFILO

A.G.P.

Rua do Salitre, 45, r/c-Ert.
1250 LISBOA