



PI 03101207
PI 03101207

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0310120-7

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0317007-1

(22) Data do Depósito: 26/11/2003

(43) Data da Publicação do Pedido: 24/06/2004

(51) Classificação Internacional: C07D 323/00; C08K 5/14; C08F 4/36

(30) Prioridade Unionista: 06/12/2002 EP 02 080128.8

(54) Título: FORMULAÇÕES DE PERÓXIDO DE CETONA CÍCLICO APERFEIÇOADAS

(73) Titular: AKZO NOBEL N.V., Sociedade Holandesa. Endereço: Velperweg 76, 6824 BM, Arnhem, Holanda (NL).

(72) Inventor: BART FISCHER; JOHN MEIJER; ROLF HENDRIK VAN DEN BERG; JOHAN NUYSINK

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 23/06/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 23 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FORMULAÇÕES DE PERÓXIDO DE CETONA CÍCLICO APERFEIÇOADAS"**.

A presente invenção refere-se a formulações de peróxido de cetona cíclico. Esta também refere-se ao uso de tais formulações em processos de modificação de (co)polimerização e (co)polímero.

Em WO 98/33770, são descritas formulações de peróxido de cetona cíclico de peróxido de metil etil cetona cíclico em misturas de *PrimoI*[®] 352 e isododecano. Embora essas formulações apresentem propriedades de segurança aceitáveis, seu teor de oxigênio ativo é relativamente baixo. É além disso mostrado nos Exemplos Comparativos A e B que as formulações de peróxido de cetona cíclico de único flegmatizador em *PrimoI*[®] 352 ou isododecano não são seguras.

Em US 6.358.435 são descritas também formulações de peróxido que compreendem peróxido de cetona cíclico e um flegmatizador. O flegmatizador caracteriza-se por um ponto de "boil-off" a 95% situando-se na faixa de 220-265°C. Essas formulações de peróxido apresentam um teor de oxigênio ativo relativamente alto e são geralmente seguras e estáveis sob armazenagem a 20°C.

Contudo, os inventores verificaram surpreendentemente, que essas formulações de peróxidos de cetona cíclicos com um alto teor de oxigênio ativo prejudicam a segurança e são um perigo quando armazenadas a -10°C ou menos devido à formação de cristais que são sensíveis à explosão. Mais especificamente, uma formulação concentrada que consiste essencialmente em peróxido de cetona cíclico e flegmatizador tal como as formulações de peróxido de metil etil cetona cíclico descritas nos Exemplos de US 6.358.435, se armazenadas a -10°C ou menos, podem formar cristais que podem resultar em uma explosão. É óbvio que isto é perigoso. O termo "concentrada" significa que essas formulações contêm de 20 - 95% em peso de peróxido de cetona cíclico (com base no peso da formulação) com o restante sendo flegmatizador.

É um objetivo da presente invenção superar os problemas acima descritos e aperfeiçoar a segurança e estabilidade sob armazenagem de

formulações convencionais que compreendem peróxidos de cetona cíclicos que formam cristais quando armazenados a -10°C ou menos por um período de armazenagem razoável.

Neste relatório descritivo, por "segurança" e "segura" entende-se
5 que as formulações de peróxido de cetona cíclico da presente invenção passam por testes de segurança descritos abaixo.

Os termos "estabilidade sob armazenagem" ou "estáveis sob armazenagem" usados neste relatório descritivo indicam que a formulação não forma cristais que explodem quando armazenada durante um período
10 de armazenagem razoável sob uma temperatura de -10°C ou menor ou quando aquecida após armazenagem nessa temperatura para abaixar a temperatura de decomposição de auto-aceleração do peróxido de cetona cíclico.

A presente invenção proporciona uma formulação de peróxido
15 de cetona cíclico que compreende um ou mais peróxidos de cetona cíclicos de cristalização, um ou mais compostos de co-cristalização que solidificam nessa formulação de peróxido de cetona cíclico sob uma temperatura acima da temperatura de cristalização do peróxido de cetona cíclico de cristalização, e, opcionalmente, um ou mais flegmatizadores convencionais (dilu-
20 tes).

No seguinte, a formulação de peróxido de cetona cíclico refere-se como "a formulação de peróxido" ou "a formulação".

Preferencialmente, o composto de co-cristalização na formulação começa a solidificar-se sob uma temperatura abaixo da temperatura
25 ambiente (20°C), de modo que a formulação seja um líquido sob temperaturas de manuseio convencionais. Contudo, se é desejável trabalhar com um produto viscoso ou sólido, um composto de co-cristalização com uma temperatura de solidificação maior na formulação pode também ser usado.

A formulação da presente invenção não formará cristais que ex-
30 plodem quando armazenada durante um período de armazenagem razoável sob uma temperatura de -10°C ou menor ou quando aquecida após armazenagem nessa temperatura para abaixar a temperatura de decomposição de

auto-aceleração do peróxido de cetona cíclico. Uma vez que faz-se uso de um composto de co-cristalização que solidifica-se nessa formulação sob uma temperatura acima da temperatura de cristalização do peróxido de cetona cíclico de cristalização nessa formulação, assegura-se que o composto de co-cristalização solidificado esteja já presente antes que o peróxido de cetona cíclico inicie a formar cristais, impedindo desse modo a formação de
5 somente cristais de peróxido de cetona cíclico na formulação.

Tipicamente, quando a formulação é esfriada até uma temperatura baixa, por exemplo, 20°C, a viscosidade do composto de co-cristalização aumenta a princípio, resultando em uma formulação que torna-se mais viscosa, preferencialmente tixotrópica. Quando a formulação é esfriada adicionalmente a uma temperatura de -10°C ou menor e é armazenada sob esta temperatura por um período de armazenagem razoável, a formulação forma uma mistura altamente viscosa tal como gel, ou preferencialmente
10 cristais são formados em toda a formulação.

Sem estar ligado à teoria, propõe-se que a formação de grandes aglomerados de cristais de peróxido de cetona cíclico na formulação seja evitada devido à distribuição do composto de peróxido de cetona cíclico através do composto de co-cristalização disperso. Esta distribuição pode ser obtida através de incorporação do peróxido de cetona cíclico na rede cristalina do composto de co-cristalização ou através de isolamento de peróxido de cetona cíclico em vazios que estão presentes na rede cristalina do composto de co-cristalização. O termo "isolamento de peróxido de cetona cíclico" é usado para peróxido de cetona cíclico que é capturado em um vazio da
20 rede cristalina do composto de co-cristalização que apresenta um volume menor que o volume médio de um cristal de peróxido de cetona cíclico que teria formado em uma formulação convencional. O termo "formulação convencional" é usado para descrever uma formulação que contém peróxido de cetona cíclico adicional que compreende um flegmatizador convencional, mas sem um composto de co-cristalização. No caso de isolamento de peróxido de cetona cíclico, considera-se que nos vazios da rede cristalina do composto de co-cristalização, pequenas partículas sólidas do peróxido de
25
30

cetona cíclico estão presentes, as quais poderão ser peróxido de cetona cíclico puro ou uma mistura de peróxido de cetona cíclico e flegmatizador. Espera-se que o tamanho dos vazios individuais onde cristais de peróxido de cetona cíclico poderão estar presentes seja pequeno o bastante para reduzir o risco de uma explosão desses cristais de peróxido de cetona cíclico a um nível aceitável a fim de garantir a segurança apropriada e estabilidade sob armazenagem da formulação. Neste relatório descritivo, o termo "nível aceitável" significa que as formulações de peróxido de cetona cíclico da presente invenção passam por testes de segurança descritos abaixo.

10 A invenção é particularmente adequada para formulações que apresentam uma alta concentração de peróxido de cetona cíclico, por exemplo, formulações que são saturadas ou supersaturadas a -10°C. O termo "alta concentração de peróxido de cetona cíclico" é usado se a concentração de peróxido de cetona cíclico na formulação é de 20% ou mais, com uma
15 concentração máxima que é determinada pelo ponto de saturação desse peróxido de cetona cíclico na formulação. Essas formulações concentradas apresentam um alto teor de oxigênio ativo total. O teor de oxigênio ativo de um composto de peróxido é calculado de acordo com a fórmula: $16 \times [\text{o número de ligações de peróxido}] / [\text{peso molecular do peróxido}] \times 100\%$. O teor
20 de oxigênio ativo total de uma formulação é uma média em peso de todos os compostos da composição.

Conseqüentemente, em uma outra modalidade a presente invenção também refere-se a formulações com um alto teor de oxigênio ativo total que são seguras e estáveis sob armazenagem a -30°C ou menos. O
25 termo "alto teor de oxigênio ativo total" conforme usado nesta descrição significa pelo menos 3%, e, preferencialmente, no máximo 17%, mais preferencialmente no máximo 12%, ainda mais preferencialmente, no máximo 10%, e mais preferencialmente, no máximo 8% de oxigênio ativo, com base no peso total da formulação. Para armazenagem e transporte da formulação da presente invenção, em particular no caso de quantidades em massa (> 250
30 kg/embalagem), que são armazenadas e transportadas em recipientes e tanques de massa intermediária, poderá ser necessário diluir a formulação

com um flegmatizador, reduzindo desse modo o teor de oxigênio ativo total da formulação final.

Será óbvio àquele versado na técnica que o máximo de teor de oxigênio ativo total seja obtido se peróxido de cetona cíclico puro seja usado.

- 5 Nesse caso, o teor de oxigênio ativo total da formulação é igual ao teor de oxigênio ativo do próprio composto. Uma vez que uma formulação da presente invenção sempre compreende composto de co-cristalização além de peróxido de cetona cíclico, o máximo de teor de oxigênio ativo total de uma formulação da presente invenção será sempre menor que o teor de oxigênio
- 10 ativo do peróxido de cetona cíclico (no caso de apenas um peróxido de cetona cíclico estar presente na formulação) ou menor que o teor de oxigênio ativo do peróxido de cetona cíclico com o teor maior de oxigênio ativo (no caso de dois ou mais peróxidos de cetona cíclicos estarem presentes na formulação). A fabricação de uma formulação que apresenta um alto teor de
- 15 oxigênio ativo total é vantajosa para uso eficiente do reator em que ela é usada.

- O termo "peróxido de cetona cíclico de cristalização" é usado para denominar um peróxido de cetona cíclico que, quando misturado com isoparafina forma cristais sob uma temperatura, daqui por diante também
- 20 referida como "a temperatura de cristalização", de -30°C ou maior enquanto agitado por 24 horas na presença de cristais sementes desse peróxido de cetona cíclico.

- O termo "solidificação" do composto de co-cristalização refere-se ao processo de diminuição da temperatura da formulação ao ponto onde a
- 25 viscosidade do composto de co-cristalização na formulação é aumentada em um grau que se separa da formulação de peróxido de cetona cíclico, preferencialmente na forma de uma mistura viscosa tal como gel e/ou na forma de cristais através da formulação.

- O composto de co-cristalização pode ser qualquer composto adequado que se separa da formulação, preferencialmente pela formação de
- 30 partículas sólidas, sob uma temperatura acima da temperatura de cristalização do peróxido de cetona cíclico de cristalização. Preferencialmente, o

composto de co-cristalização se separa ou forma partículas sólidas sob uma temperatura que é pelo menos de 5°C, mais preferencialmente de pelo menos 10°C, e mais preferencialmente de pelo menos 20°C acima da temperatura de cristalização do peróxido de cetona cíclico.

5 O composto de co-cristalização é preferencialmente escolhido de tal modo que a formulação da invenção seja líquida sob a temperatura de armazenagem recomendada da formulação ou a temperatura de manipulação quando a formulação é usada em, por exemplo, um processo de polimerização, qualquer que seja temperatura mais baixa.

10 Preferencialmente, o composto de co-cristalização é um composto de hidrocarboneto que apresenta de C₆ a C₆₀ átomos de carbono, opcionalmente apresentando heteroátomos tais como nitrogênio, oxigênio, halogênio, silício, enxofre e fósforo. Preferencialmente, hidrocarbonetos a serem usados como composto de co-cristalização são selecionados do grupo
15 que consistem em hidrocarbonetos cíclicos e não-cíclicos, aromáticos e não-aromáticos, substituídos e não-substituídos que não contêm heteroátomos, éster, fosfatos de éster, ésteres de celulose, óleos de rícinos hidrogenados, e misturas dos mesmos. Mais preferencialmente, um hidrocarboneto que não contém heteroátomo é selecionado, ainda mais preferencialmente, este
20 hidrocarboneto não é cíclico, e mais preferencialmente, é selecionado um hidrocarboneto que não contém heteroátomo de cadeia linear.

Hidrocarbonetos que não contêm heteroátomos preferidos são selecionados do grupo que consiste em Parafina (ex *Mallinckrodt Baker B.V.*), TerHell 5205, TerHell 5413, TerHell 5803, TerHell 6206, TerHell 4110
25 (ex *Schümann-Sasol*), Kerawax 482 (ex BP), Norpar 15 (ex *Exxon*), n-hexadecano, n-eicosano, n-eneicosano, octadecano, tricloexilmetano e hidrocarbonetos aromáticos, tais como naftaleno, 1,2,4,5-tetrametilbenzeno, 1,4-diidronaftaleno, 3- metilnaftaleno, hexametilbenzeno, bifenila, difenilmetano, 1,2-difenilmetano, 9-metilfluoreno, fenatreno, 9,10-diidrofenatreno,
30 1,2,3,4-tetraidrofenatreno, e octaidroantraceno, e misturas dos mesmos. Mais preferencialmente, um hidrocarboneto de cadeia linear é selecionado do grupo que consiste em Parafina, TerHell 5205, Norpar 15, n-hexadecano,

n-eicosano, n-eneicosano, octadecano e misturas dos mesmos.

Ésteres e carbonatos preferidos são selecionados do grupo que consiste em ftalato de dicicloexila, palmitato de metila, acetato de α -naftila, acetato de β -naftila, benzoato de fenila, difenilacetato de etila, oxalato de dimetila, carbonato de trimetileno, carbonato de pentametileno, carbonato de hexametileno, salicilato de metilacetila, fenilmalonato de dimetila, p-vinilbenzoato de metila, hidrogeno succinato de metila, e misturas dos mesmos.

Fosfatos de éster preferidos são selecionados do grupo que consiste em fosfato de trietila, fosfato de tricresila, fosfato de trixilila, fosfato de cresil difenila, fosfato de 2-etilexil-difenila, fosfato de isodecil-difenila, fosfato de tri(2-etilexila), fosfonato de dimetil metila, ésteres de fosfato clorados, fosfato de tributila, fosfato de tributoxietila e misturas dos mesmos.

Ésteres de celulose preferidos (que são os produtos de reação de celulose e compostos ácidos) são selecionados do grupo que consiste em produtos de reação com ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido ftálico, ácido trimelítico, e misturas dos mesmos.

Óleos de rícino hidrogenados preferidos são selecionados do grupo que consiste em *Rheocin*® (ex *Sud-Chemie*), *Thixcin*® (ex *Rheox Inc.*) e *Luvotix*® (ex *Lehmann & Voss*), comercialmente disponíveis e misturas dos mesmos.

A formulação da invenção preferencialmente compreende pelo menos 0,1 por cento em peso, mais preferencialmente pelo menos 0,5% em peso, e mais preferencialmente pelo menos 1% em peso do composto de co-cristalização, e preferencialmente no máximo 80% em peso, mais preferencialmente, no máximo 50% em peso, ainda mais preferencialmente, no máximo 10% em peso, ainda mais preferencialmente, todavia, no máximo 5% em peso, e mais preferencialmente, no máximo 3% em peso do composto de co-cristalização, com base no peso total da formulação.

Para determinar se uma formulação que contém peróxido de cetona cíclico realmente compreende um peróxido de cetona cíclico de cristalização de acordo com a presente invenção, desenvolveu-se um teste que

pode ser usado para estabelecer se cristais são formados em, ou acima de -30°C, conforme descrito acima: a uma formulação convencional de peróxido de cetona cíclico e isoparafina na mesma razão ponderal conforme usado na formulação sob investigação, isto é, uma formulação também compreendendo o composto de co-cristalização, sementes do peróxido de cetona cíclico puro foram adicionadas, seguido mediante agitação por 24 horas a -30°C. Se cristais adicionais são formados e/ou crescimento do cristal das sementes é observado, considera-se que o peróxido é um peróxido de cetona cíclico de cristalização que pode ser formulado de acordo com a invenção.

Peróxidos de cetona cíclicos de cristalização são preferencialmente selecionados do grupo que consiste em peróxidos de cetona cíclicos derivados de acetona, acetil acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil hexil cetona, metil heptil cetona, dietil cetona, etil propil cetona, etil amil cetona, metil octil cetona, metil nonil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, 2-metilciclohexanona, 3,3,5-trimetil ciclohexanona, e misturas das mesmas. Mais preferencialmente, é selecionado um peróxido de cetona cíclico que é derivado de acetona, acetil acetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil hexil cetona, metil heptil cetona, dietil cetona, etil propil cetona e misturas das mesmas, e mais preferencialmente o peróxido de cetona cíclico selecionado é derivado de metil etil cetona.

A formulação da invenção poderá também incluir misturas de um ou mais peróxidos de cetona cíclicos de cristalização com um ou mais peróxidos de cetona (cíclicos) de não-cristalização e/ou um ou mais outros peróxidos que não estão de acordo com a presente invenção. Decisivo para a formulação final é que ela compreende pelo menos um peróxido de cetona cíclico que mostra crescimento de cristal quando submetida à teste descrito acima.

A formulação da invenção preferencialmente compreende pelo menos 1% em peso, mais preferencialmente pelo menos 5% em peso, e a-

inda mais preferencialmente pelo menos 10% em peso do peróxido de cetona cíclico de cristalização, e preferencialmente no máximo 99% em peso, mais preferencialmente no máximo 90% em peso, e mais preferencialmente no máximo 80% em peso do peróxido de cetona cíclico de cristalização, com base no peso total da formulação.

O flegmatizador na formulação da presente invenção pode ser qualquer flegmatizador adequado que não seja idêntico ao composto de co-cristalização, ou ele pode ser uma mistura de um ou mais desses flegmatizadores.

O flegmatizador é preferencialmente selecionado do grupo que consiste em solventes de hidrocarboneto lineares e ramificados, tais como isododecano, tetradecano, tridecano, *Isopar*® M, *Exxsol*® D80, *Exxsol*® D100, *Exxsol*® D100S, *Soltrol*® 145, *Soltrol*® 170, *Varsol*® 80, *Varsol*® 110, *Shellsol*® D100, *Shellsol*® D70, *Halpasol*® i 235/265, e misturas dos mesmos. Flegmatizadores particularmente preferidos são *Isopar*® M, e *Soltrol*® 170. Exemplos de outros flegmatizadores adequados podem ser encontrados na US 5.808.110. Embora menos preferido, é também possível usar uma fração específica dos oligômeros de estireno descritos na WO 93/25615.

Preferencialmente, a formulação da presente invenção compreende pelo menos 1% em peso, mais preferencialmente pelo menos 5% em peso, e mais preferencialmente pelo menos 10% em peso do flegmatizador, e preferencialmente no máximo 99% em peso, mais preferencialmente no máximo 90% em peso, e mais preferencialmente no máximo 80% em peso do flegmatizador, com base no peso total da formulação. Nota-se que o flegmatizador e o composto de co-cristalização podem ser combinados antes do uso. Desse modo, é praticável adquirir e usar flegmatizadores específicos que contêm um composto de co-cristalização. Decisivo se um composto de co-cristalização de acordo com a presente invenção está presente na formulação ou não é que o composto de co-cristalização separa a formulação de peróxido de cetona cíclico final, preferencialmente pela formação de partículas sólidas, sob uma temperatura acima da temperatura de cristalização do

peróxido de cetona cíclico de cristalização.

A segurança das formulações da presente invenção foi avaliada com um teste (especificamente desenvolvido para este propósito) para determinar o chamado "ponto de cristalização" do peróxido de cetona cíclico.

5 Ao determinar o ponto de cristalização de um peróxido de cetona cíclico em uma formulação particular, isto pode ser estabelecido, se cristais nessa formulação particular são formados sob uma temperatura similar como cristais em uma formulação desse peróxido de cetona cíclico sem composto de co-cristalização. O ponto de cristalização é definido como a temperatura em que
10 os últimos cristais formados na formulação sob uma temperatura suficientemente baixa dissolvem-se sob aquecimento.

O ponto de cristalização do peróxido de cetona cíclico na formulação pode ser determinado através de bateladas separadas de armazenagem de uma formulação convencional e uma formulação da presente invenção sob uma temperatura inicial predeterminada. Em relação a uma formulação convencional, a determinação do ponto de cristalização é como segue:
15 primeiro, a formulação é esfriada a uma temperatura predeterminada T_1 . Se, após 1 hora sob agitação em T_1 , cristais formam-se na formulação, a formulação é aquecida a uma temperatura (T_2) que é 3°C maior que T_1 . Após agitação por cerca de 6 horas, a formulação é monitorada para verificar se cristais se dissolveram ou não. Se nem todos os cristais se dissolveram, a temperatura da formulação é elevada a 3°C adicional e agitada nessa temperatura (T_3) por 6 horas adicionais. Essas etapas são repetidas até que uma temperatura final seja atingida, sob a qual todos os cristais estejam dissolvi-
20 dos. Esta temperatura final é definida como o ponto de cristalização do peróxido de cetona cíclico nessa formulação. Contudo, se nenhum cristal é formado após 1 hora sob agitação em T_1 , uma quantidade muito pequena (no máximo de 0,05%, com base na quantidade de peróxido de cetona cíclico na formulação) de sementes de peróxido de cetona cíclico é adicionada à formulação (isso é chamado semeadura). Após a adição das sementes, a formulação é agitada por 24 horas, após o que ela é novamente checada em
25 relação à presença de cristais. Se nenhum cristal se formou, a temperatura

da formulação é diminuída em 10°C ($T_1 - 10^\circ\text{C}$) e semeada novamente. Se cristais são formados após esta diminuição de temperatura, a temperatura é aumentada em intervalos de 3°C, de acordo com o procedimento acima descrito, até que todos os cristais sejam dissolvidos. Contudo, se nenhum cristal se formou, a temperatura da formulação é diminuída em 10°C adicionais ($T_1 - 20^\circ\text{C}$) e pequena quantidade adicional de sementes é acrescentada à formulação. As etapas do procedimento são repetidas (conforme descritas acima) até que o ponto de cristalização do peróxido de cetona cíclico nessa formulação seja determinado.

10 Para formulações que compreendem um composto de co-cristalização, uma temperatura inicial (T'_1) é escolhida, esta é igual a, mas preferencialmente abaixo da, temperatura em que os cristais de peróxido de cetona cíclico são formados na formulação convencional. A formulação é subsequenteemente semeada e armazenada por pelo menos dois dias a T'_1 .

15 Em seguida, a temperatura da formulação é elevada a T'_2 até o composto de co-cristalização solidificado ter redissolvido até um grau em que a formulação seja suficientemente clara para determinar se cristais estão presentes ou não.

20 Se cristais de peróxido de cetona cíclico são detectados em T'_2 , a formulação que compreende um composto de co-cristalização não é considerada ser segura e estável sob armazenagem em T'_1 . Entretanto, se nenhum cristal do peróxido de cetona cíclico é detectado em T'_2 , formulação que compreende um composto de co-cristalização é considerada segura e estável sob armazenagem em T'_1 , provendo que a formulação também passe nos testes de segurança descritos abaixo:

- o teste de detonação
- o teste de Koenen (aquecimento sob confinamento definido)
- o teste holandês ou o de recipiente de pressão US (aquecimento sob confinamento definido),
- 30 - o teste de deflagração (deflagração), e
- o teste de pressão em relação ao tempo (deflagração).

Ao passar nesses testes significa uma classificação "média" ou

"baixa" no teste de Detonação, no teste de Koenen, e no teste Holandês ou o de Recipiente de Pressão US, e uma classificação "nenhuma" ou "sim, lentamente" no teste de Deflagração e no teste de Pressão em Relação ao Tempo. Os resultados combinados desses testes determinam a classificação final de perigo. Para formulações da presente invenção esta classificação
5 final de perigo deve ser "média" ou "baixa". Os testes de segurança convencionais acima mencionados e os critérios correspondentes são documentados nas "*United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria*". De acordo com essas Recomendações das Nações Unidas, a formulação é preferencialmente classificada como peróxido orgânico do tipo D, E ou F, preferencialmente como o tipo D.

A formulação da presente invenção pode ser preparada através da produção do peróxido de cetona cíclico em um ou mais flegmatizadores de acordo com a invenção, seguido pela adição de um composto de co-
15 cristalização. Alternativamente, o peróxido de cetona cíclico pode ser dissolvido em um ou mais flegmatizadores de escolha diretamente após preparação do peróxido de cetona cíclico, seguido pela adição de composto de co-cristalização. Mais preferencialmente, o peróxido de cetona cíclico é produzido diretamente no flegmatizador e/ou composto de co-cristalização de acordo com a presente invenção.
20

Em uma outra modalidade desta invenção, a formulação é adicionalmente diluída com um ou mais flegmatizadores e/ou um ou mais compostos de co-cristalização (diluente adicionais) a fim de cumprir com regulamentos para armazenagem e transporte. Isso é particularmente o caso da
25 armazenagem e transporte de quantidades em massa dessas formulações em recipientes ou tanques de massa intermediária.

Os diluentes adicionais poderão ser adicionados ao peróxido em qualquer tempo, isto é, antes, durante ou após a preparação da formulação, contanto que eles sejam adicionados antes da armazenagem. Preferencialmente, as formulações da presente invenção compreendem pelo menos
30 0,1% em peso, mais preferencialmente pelo menos 5% em peso, e mais preferencialmente pelo menos 10% em peso, de diluentes adicionais e no má-

ximo 40% em peso, mais preferencialmente no máximo 10% em peso, e mais preferencialmente no máximo 5% em peso, de diluentes adicionais, com base no peso total da formulação.

Quando produzidos, peróxidos de cetona cíclicos são tipicamente compostos de pelo menos duas entidades de peróxidos de cetona que poderão ser as mesmas ou diferentes. Desse modo, peróxidos de cetona cíclicos poderão ser na forma de dímeros, trímeros etc. Quando peróxidos de cetona cíclicos são preparados, forma-se usualmente uma mistura que predominantemente consiste nas formas diméricas e triméricas. A razão entre as várias formas depende principalmente das condições de reação durante preparação. Se desejado, a mistura poderá ser separada nos compostos de peróxido de cetona cíclico individuais. Geralmente, os trímeros de peróxido de cetona cíclico são menos voláteis e mais reativos que os dímeros correspondentes. Preferência para certas composições ou compostos individuais poderá depender das diferenças nas propriedades físicas ou exigências na aplicação dos peróxidos, por exemplo, estabilidade sob armazenagem, tempo de meia-vida versus temperatura, volatilidade, ponto de ebulição, solubilidade, etc. Contudo, a fim de evitar procedimentos de purificação laboriosos, a formulação da invenção tipicamente conterá algumas estruturas diméricas, bem como estruturas triméricas. No entanto, deve-se entender que qualquer forma dos peróxidos de cetona cíclicos, por exemplo, compostos ou misturas oligoméricas, é compreendida na presente invenção.

Opcionalmente, as formulações da presente invenção poderão adicionalmente conter aditivos convencionais, contanto que esses aditivos não apresentem um efeito significativo negativo na segurança e estabilidade sob armazenagem da formulação final. Aditivos convencionais preferidos são selecionados do grupo que consiste em antiozonantes, antioxidantes, antidegradantes, estabilizadores de raios UV, co-agentes, fungicidas, agentes antiestáticos, pigmentos, corantes, agentes de acoplamento, auxiliares de dispersão, agentes de expansão, lubrificantes, óleos de processo, agentes de desmoldagem e misturas dos mesmos. Se adicionados à formulação, esses aditivos convencionais são usados em suas quantidades usuais.

Prefere-se que esses aditivos convencionais sejam adicionados à formulação brevemente antes dela ser usada, por exemplo, em um processo de (co)polimerização conforme descrito abaixo.

A presente invenção também refere-se ao uso das presentes
5 formulações em processos de (co)polimerização de radicais, processos de modificação polimérica, tais como processamento de polipropileno de reologia controlada, e outras reações envolvendo peróxidos. Devido ao uso das formulações da presente invenção, menos flegmatizador é introduzido em vários processos, permitindo cargas maiores de peróxido no processo e/ou
10 gerando produtos poliméricos com propriedades aperfeiçoadas e que contêm níveis reduzidos de impurezas que originam do flegmatizador usado na formulação. Os compostos de co-cristalização que são partes dessas formulações não afetam adversamente o processo de modificação de (co)polimerização. Esses compostos de co-cristalização poderão tomar parte
15 no processo de modificação de (co)polimerização e são preferencialmente incorporados no produto polimérico final.

Em uma modalidade adicional preferida essas formulações são utilizadas em um processo de modificação (co)polimérica para a preparação de produtos à base de polímeros aprovados para alimentos.

20 A presente invenção é ilustrada pelo exemplo seguinte.

EXEMPLO

Por um período de 60 minutos, 14,1 g de uma solução aquosa a 70% de peróxido de hidrogênio foram adicionados a uma mistura de 20,8 g de metil etil cetona, 22,5 g de *Isopar*® M, 0,75 g de Parafina (ponto de fusão
25 de 52-54°C (ex *Mallinckrodt Baker*)), e 19,2 g de ácido sulfúrico aquoso a 50%, enquanto se agita a mistura sob temperatura ambiente. Após adição, a mistura contendo peróxido foi agitada por 60 minutos adicionais. A temperatura foi em seguida aumentada a 35°C e a mistura reacional foi mantida nessa temperatura por 60 minutos adicionais. Subseqüentemente, a fase orgânica e a fase aquosa na mistura reacional foram deixadas a separar-se. A
30 camada orgânica foi isolada, neutralizada com 15,0 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 4 N, e agitada por 30 minutos. A camada orgânica

neutralizada foi extraída com água (2 x), secada com 1,0 g de diidrato de sulfato de magnésio, e filtrada. A formulação de peróxido assim obtida foi diluída com *Isopar*® M para proporcionar uma formulação com um teor de oxigênio ativo total de 7,5% em peso, com base no peso total da formulação.

- 5 Do teor de oxigênio ativo total na formulação, 97% foram atribuíveis a peróxidos de metil etil cetona cíclicos.

Verificou-se que esta formulação é segura e estável sob armazenagem, considerando que a mesma formulação sem a parafina não se verificou ser segura e estável sob armazenagem.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de peróxido de cetona cíclico, contendo um ou mais peróxidos de cetona cíclicos de cristalização, caracterizada por compreender ainda um ou mais compostos de co-cristalização que solidificam-se nessa formulação de peróxido de cetona cíclico sob uma temperatura acima da temperatura de cristalização do peróxido de cetona cíclico de cristalização, que não são idênticos aos flegmatizadores convencionais opcionalmente utilizados e são selecionados a partir de solventes de hidrocarboneto linear ou ramificado que não contenham um ou mais heteroátomo.

2. Formulação, do acordo com a reivindicação 1, caracterizada em que pelo menos um peróxido de cetona cíclico é selecionado do grupo que consiste em peróxidos de cetona cíclicos derivados de acetona, acetil cetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil hexil cetona, metil heptil cetona, dietil cetona, etil propil cetona, etil amil cetona, metil octil cetona, metil nonil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, 2-metilciclohexanona, 3,3,5-trimetil ciclohexanona, e misturas das mesmas, preferencialmente derivados de acetona, acetil acetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil hexil cetona, metil heptil cetona, dietil cetona, etil propil cetona, e misturas das mesmas, e mais preferencialmente derivados de metil etil cetona.

3. Formulação, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada em que o composto de co-cristalização é selecionado do grupo que consiste em isododecano, tetradecano e tridecano.

4. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada em que o composto de co-cristalização separa, na forma de uma mistura viscosa, tal como gel, ou na forma de cristais, em toda a formulação, a uma temperatura que é de pelo menos 5°C acima do ponto de cristalização do peróxido de cetona cíclico.

5. Formulação, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada

em que o composto de co-cristalização separa a uma temperatura que é de pelo menos 10 °C acima do ponto de cristalização do peróxido de cetona cíclico.

6. Formulação, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada em que o composto de co-cristalização separa a uma temperatura que é de pelo menos 20 °C acima do ponto de cristalização do peróxido de cetona cíclico.

7. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada em que a formulação apresenta um teor de oxigênio ativo total de pelo menos 3% com base no peso total da formulação.

8. Formulação, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada em que a formulação apresenta um teor de oxigênio ativo total de pelo menos 17% com base no peso total da formulação.

9. Formulação, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada em que a formulação apresenta um teor de oxigênio ativo total de pelo menos 12% com base no peso total da formulação.

10. Formulação, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada em que a formulação apresenta um teor de oxigênio ativo total de pelo menos 10% com base no peso total da formulação.

11. Formulação, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada em que a formulação apresenta um teor de oxigênio ativo total de pelo menos 8% com base no peso total da formulação.

12. Uso de uma formulação, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado em que é em um processo de (co)polimerização de radical ou processo de modificação (co)polimérica.

RESUMO

Patente de Invenção: **"FORMULAÇÕES DE PERÓXIDO DE CETONA CÍCLICO APERFEIÇOADAS".**

5 A presente invenção refere-se a uma formulação de peróxido de cetona cíclico que compreende um ou mais peróxidos de cetona cíclicos de cristalização, um ou mais compostos de co-cristalização que solidificam-se nessa formulação de peróxido de cetona cíclico sob uma temperatura acima da temperatura de cristalização do peróxido de cetona cíclico de cristaliza-
10 ção, e, opcionalmente, um ou mais flegmatizadores convencionais (diluente). Essas formulações mostram segurança e estabilidade sob armazenagem aperfeiçoadas comparadas a formulações de peróxido de cetona cíclico convencionais. A invenção também refere-se ao uso dessas formulações em processos de modificação de (co)polimerização e (co)polimérica.