



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0910497-6 B1**



**(22) Data do Depósito:** 03/07/2009

**(45) Data de Concessão:** 14/07/2020

**(54) Título:** FORMULAÇÃO EMBALADA, MÉTODO DE ARMAZENAGEM E/OU TRANSPORTE DE UMA FORMULAÇÃO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS POR MEIO DE UM PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS, E, MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DE UM (CO)POLÍMERO

**(51) Int.Cl.:** C08F 2/00; C08F 4/28.

**(30) Prioridade Unionista:** 05/08/2008 US 61/086,208; 07/07/2008 EP 08159819.5.

**(73) Titular(es):** AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V..

**(72) Inventor(es):** PAULUS PETRUS WAANDERS; JOHANNES HARMANNUS GERARDUS LOK.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009058380 de 03/07/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/003887 de 14/01/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 06/01/2011

**(57) Resumo:** FORMULAÇÃO EMBALADA, MÉTODO DE ARMAZENAGEM E/OU TRANSPORTE DE UMA FORMULAÇÃO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS POR MEIO DE UM PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS, E, MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DE UM (CO)POLÍMERO Formulação embalada que compreende um composto sujeito à decomposição exotérmica e, opcionalmente, um ou mais diluentes orgânicos, em que a dita formulação é embalada em um recipiente com volume de pelo menos 250 litros equipado com uma ventilação para liberar gases e feito de um material termoplástico que possui temperatura de amolecimento Vicat B de não mais de (a) temperatura de auto-decomposição do composto sujeito à decomposição exotérmica caso a formulação não contenha nenhum diluente; ou (b) temperatura de ebulição de pelo menos 50% em peso do peso total de diluente caso a formulação não contenha diluente orgânico.

FORMULAÇÃO EMBALADA, MÉTODO DE ARMAZENAGEM E/OU TRANSPORTE DE UMA FORMULAÇÃO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS POR MEIO DE UM PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS, E, MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DE UM (CO)POLÍMERO

5 A presente invenção refere-se a (i) uma formulação embalada que compreende um composto sujeito à decomposição exotérmica, (ii) armazenagem e/ou transporte da dita formulação e (iii) métodos de produção e modificação de polímeros utilizando a dita formulação embalada.

10 Compostos sujeitos à decomposição exotérmica, tais como peróxidos orgânicos, podem decompor-se acima de uma certa temperatura crítica para produzir gás e calor. O calor produzido promove decomposição adicional. A armazenagem e o transporte desses compostos são particularmente problemáticos  
15 pelo fato de que o acúmulo de gases de decomposição no recipiente de transporte ou armazenagem pode causar explosões violentas e perigosas, fragmentando o recipiente que retém o peróxido. Em reconhecimento a este problema, leis e padrões de segurança internacionais regulamentam o transporte e a  
20 armazenagem desses compostos.

Quanto maior o recipiente, mais baixa é a sua razão superfície-volume e mais difícil é a transmissão de calor para as vizinhanças no caso de decomposição térmica. Desta forma, a armazenagem e o transporte de peróxidos e outros  
25 compostos sujeitos à decomposição exotérmica tornam-se mais perigosos quando aumenta o volume do recipiente.

A fim de aumentar a segurança de transporte e armazenagem, peróxidos orgânicos são geralmente armazenados e transportados em recipientes que contêm o peróxido diluído  
30 com um ou mais líquidos, tal como na forma de suspensão, emulsão ou solução. Emulsões ou suspensões aquosas de peróxido são geralmente consideradas formulações seguras, pois o peróxido é disperso na fase de água, o que é bem

apropriado para a remoção do calor de moléculas de peróxido em decomposição, tal como por meio de convecção e/ou evaporação. Formulações de peróxido que contêm diluentes orgânicos são consideradas, entretanto, muito mais perigosas.

5 Os recipientes de armazenagem e/ou transporte de grandes volumes de misturas de peróxido não aquosas geralmente são feitos de aço, que pode suportar as pressões exercidas mediante explosão. Tanques de plástico convencionais não foram considerados apropriados para essas  
10 misturas devido à sua facilidade de fragmentação.

Descobriu-se agora, surpreendentemente, que recipientes plásticos de grande volume podem ser utilizados para armazenagem e transporte seguros de misturas não aquosas de peróxido, desde que o recipiente possua uma ventilação 15 para liberar gases e seja feito de um material termoplástico que possui temperatura de amolecimento Vicat B que não é mais alta que a temperatura de ebulição do diluente ou, em caso de ausência do diluente, a temperatura de auto-decomposição do peróxido orgânico.

20 Descobriu-se que, nesses recipientes, caso a temperatura no interior do recipiente eleve-se devido à decomposição exotérmica, (partes das) paredes dos recipientes podem amolecer e ter sua resistência reduzida antes que o acúmulo de gases torne-se perigosamente alto. Este 25 amolecimento resultará no colapso do recipiente e/ou rasgo de uma ou mais paredes do recipiente, de forma a liberar gás e/ou líquido suavemente, sem fragmentação nem ruptura explosiva do recipiente.

A presente invenção refere-se, portanto, a uma 30 formulação embalada que compreende um composto sujeito à decomposição exotérmica e, opcionalmente, um ou mais diluentes orgânicos, em que a dita formulação é embalada em um recipiente com volume de pelo menos 250 litros equipado

com uma ventilação para liberar gases e feito de material termoplástico que possui temperatura de amolecimento Vicat B de não mais de (a) temperatura de auto-decomposição do composto sujeito à decomposição exotérmica caso a formulação 5 não contenha nenhum diluente; ou (b) temperatura de ebulação de pelo menos 50% em peso do peso total de diluente caso a formulação contenha diluente orgânico.

Desta forma, a presente invenção cobre duas realizações principais. Na primeira realização principal, a 10 formulação contém pelo menos um composto sujeito à decomposição exotérmica e nenhum diluente. Isso significa nenhum diluente orgânico, mas também nenhum diluente aquoso, em que "nenhum diluente" é definido como menos de 1% em peso, preferencialmente menos de 0,5% em peso de diluente. Nesta 15 realização, é essencial que a temperatura de amolecimento Vicat B do material termoplástico não seja mais alta que a temperatura de auto-decomposição do composto sujeito à decomposição exotérmica. Essa temperatura de auto-decomposição é definida como Temperatura de Decomposição 20 Autoaceleradora (SADT) mais 40 °C. A SADT é a temperatura mais baixa em que pode ocorrer a decomposição autoaceleradora com uma substância embalada e é medida conforme o teste UN H.4. Na prática, a auto-decomposição não começa antes que a temperatura seja de mais de 40 °C acima da SADT. Por esta 25 razão, no presente relatório descritivo, a temperatura de auto-decomposição é definida como SADT + 40 °C.

A temperatura de amolecimento Vicat B do material termoplástico é preferencialmente de pelo menos 0 °C, de maior preferência pelo menos 10 °C, de preferência ainda 30 maior pelo menos 20 °C e, de preferência superior, pelo menos 30 °C abaixo da temperatura de auto-decomposição do composto sujeito à decomposição exotérmica.

Na segunda realização principal, a formulação

contém um diluente orgânico. Nesta realização, a temperatura de amolecimento Vicat B do material termoplástico não é mais alta que a temperatura de ebulição de pelo menos 50% em peso do peso total do diluente.

5 Caso seja utilizado um diluente puro, a temperatura de ebulição é definida como o ponto de ebulição desse diluente sob pressão normal.

10 Caso o diluente consista de uma mistura de compostos líquidos que possuem faixa de ebulição sob pressão normal, a temperatura de ebulição é definida como o limite inferior da faixa de ebulição da dita mistura sob pressão normal.

15 Caso o diluente consista de uma mistura azeotrópica de compostos líquidos, a temperatura de ebulição é definida como o ponto de ebulição do azeótropo sob pressão normal.

20 Caso a mistura de compostos líquidos que forma o diluente possua pontos de ebulição individuais ou faixas de ebulição sob pressão normal, a mistura possui mais de uma temperatura de ebulição. Neste caso, pelo menos 50% em peso, preferencialmente pelo menos 60% em peso, de maior preferência pelo menos 70% em peso, de preferência ainda maior pelo menos 80% em peso e, de preferência superior, pelo menos 90% em peso do peso total de diluente presente na formulação devem possuir temperatura de ebulição pelo menos igual, mas preferencialmente mais alta que a temperatura de amolecimento Vicat B do material termoplástico.

30 A diferença de temperatura entre a temperatura de amolecimento do material termoplástico e a temperatura de ebulição do diluente (no caso de uma mistura de diluentes com mais de uma temperatura de ebulição, a temperatura de ebulição mais baixa acima da temperatura de amolecimento) é de pelo menos 0 °C, preferencialmente pelo menos 5 °C, de maior preferência de 10 a 400 °C e, de preferência superior,

de 50 a 300 °C.

A temperatura de amolecimento Vicat B é medida conforme ASTM D1525-00.

Preferencialmente, as paredes do recipiente possuem espessura média na faixa de 0,5 a 5,0 mm, de maior preferência de 0,5 a 3,5 mm e, de preferência superior, de 0,5 a 2,5 mm. Essas paredes relativamente finas permitem o amolecimento relativamente rápido das paredes quando a temperatura da formulação elevar-se acima da temperatura de amolecimento.

A pressão de rompimento do recipiente é preferencialmente de 50000 a 400000 Pa, de maior preferência de 50000 a 300000 Pa e, de preferência superior, de 50000 a 200000 Pa. Essa pressão de rompimento é determinada pelo enchimento do recipiente com água e elevação da pressão de água até o rompimento do recipiente.

Exemplos de materiais termoplásticos que (dependendo da temperatura de ebulação do diluente e da temperatura de auto-decomposição do composto sujeito a decomposição exotérmica) poderão ser apropriados para constituir o recipiente são Polietileno de Alta Densidade (PEAD; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 70 °C), Polipropileno (PP; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 90 °C), Cloreto de Polivinila (PVC; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 85 °C); Polietileno de Baixa Densidade (PEBD; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 55 °C); Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 75 °C); Estireno Acrilonitrila (SAN; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 100 °C); Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 100 °C); Metacrilato de Polimetila (PMMA; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 100 °C); Poliestireno (PS; temperatura de

amolecimento Vicat B: cerca de 95 °C); Acrilonitrila Estireno Acrilato (ASA; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 95 °C); Polímero de Amido Termoplástico (TPS; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 85 °C); Butirato Acetato de Celulose (CAB; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 65 °C); Acetato de Celulose (AC; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 70 °C); Polibutadieno (PB; temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 85 °C). O material termoplástico pode também consistir de um co ou terpolímero de dois ou mais dos materiais termoplásticos mencionados acima.

O material termoplástico preferido é PEAD.

Exemplos de diluentes orgânicos que, dependendo do material termoplástico, poderão ser apropriados para uso na formulação são hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos oxigenados, tais como éteres, epóxidos e ésteres.

Exemplos de diluentes preferidos são isododecano (faixa de ebulação: 175-195 °C), óleos minerais (ebulação geralmente acima de 200 °C), óleos n-parafínicos (ebulação geralmente acima de 110 °C), destilados minerais inodoros (ebulação geralmente acima de 110 °C), óleos isoparafínicos (ebulação geralmente acima de 110 °C), óleos brancos (ebulação geralmente acima de 200 °C), tolueno (ponto de ebulação geralmente de 110 °C), etil benzeno (ponto de ebulação: 136 °C), xileno (faixa de ebulação: 138-144 °C), isopropil benzeno (faixa de ebulação: 152-154 °C), di-isopropil benzeno (faixa de ebulação: 203-210 °C), querosene (faixa de ebulação: 175-325 °C), óleo diesel, ftalatos (ebulação geralmente acima de 230 °C) e adipatos (ebulação geralmente acima de 230 °C), éteres com ponto de ebulação acima de 110 °C, epóxidos, tais como óleo de soja epoxidado (ebulação acima de 200 °C), álcoois com ponto de ebulação

acima de 110 °C, glicóis (ebulição geralmente acima de 110 °C) e cetonas ou aldeídos com ponto de ebulição acima de 110 °C. O diluente pode também ser uma mistura de quaisquer dois ou mais dos compostos mencionados acima.

5 Os diluentes orgânicos de preferência superior são isododecano e óleo mineral.

O diluente orgânico dissolve o composto sujeito à decomposição exotérmica (caso o composto seja sólido) ou dilui o dito composto para formar um líquido homogêneo (caso 10 o composto seja líquido). Alternativamente, o diluente orgânico e o composto líquido sujeitos à decomposição exotérmica formam, junto com água como diluente adicional, uma emulsão.

O diluente é também conhecido como flegmatizador.

15 Combinações apropriadas de material termoplástico e diluente orgânico são PEAD e isododecano e PEAD e óleo mineral.

Exemplos de compostos sujeitos à decomposição exotérmica são peróxidos orgânicos e iniciadores azo.

20 Exemplos de iniciadores azo são 2,2'-azo-di(isobutironitrila), 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrila) e 1,1'-azo-bis(1-ciclo-hexanonitrila).

O composto sujeito à decomposição exotérmica é preferencialmente um peróxido orgânico.

25 Qualquer peróxido orgânico pode ser utilizado na segunda realização principal; ou seja, em formulações que contêm diluente orgânico, incluindo hidroperóxidos, peróxidos de cetona, peroxiácidos, peróxidos de dialquila, trioxepans, peroxiésteres, peroxicarbonatos, peróxidos de diacila, 30 peroxidcarbonatos, peroxicetais, peróxidos de cetona cílicos, peróxidos misturados (que contêm duas porções que contêm peroxigênio diferentes em uma molécula) e misturas de dois ou mais desses peróxidos.

Embora o peróxido orgânico possa ser de natureza oligomérica ou polimérica, prefere-se que ele compreenda uma, duas ou três ligações de peroxigênio por molécula. Exemplos de peróxidos que podem estar presentes na formulação embalada 5 conforme a segunda realização principal são:

- (di)peroxiésteres tais como 1,4-(di)peróxi-2-metilpropanoato de 1,1,4,4-tetrametilbutila, peroxy-neo-decanoato de terc-butila, peroxy-neo-decanoato de terc-amila, peroxy-neo-decanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-peroxy-neo-decanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutila, peroxy-neo-decanoato de cumila, peroxy-neo-heptanoato de terc-butila, 10 peroxy-neo-heptanoato de terc-amila, 1-peroxy-neo-heptanoato de 1,1,3,3-tetrametil butila, 1-peroxy-neo-heptanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxi butila, peroxy-di-etilacetato de terc-butila, peroxy-di-etilacetato de terc-amila, 1-peroxy-di-etilacetato de 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-peroxy-di-etilacetato de 1,1-dimetil-3-hidroxi butila, peroxy-neo-heptanoato de cumila, peroxy-pivalato de terc-butila, peroxy-pivalato de terc-amila, 1-peroxy-pivalato de 1,1,3,3-tetrametil butila, 1-peroxy pivalato de 1,1-dimetil-3-hidroxi butila, peroxy-2-etil-hexanoato de terc-butila, peroxy-2-etil-hexanoato de terc-amila, 1-peroxy-2-etil-hexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-peroxy-2-etil-hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxi butila, peroxy-benzoato de terc-butila, 15 peroxy-benzoato de terc-amila, 1-peroxy-benzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-peroxy-benzoato de 1,1-dimetil-3-hidroxi butila, peroxy-3,3,5-trimetil-hexanoato de terc-butila, peroxy-3,3,5-trimetil-hexanoato de terc-amila, 1-peroxy-3,3,5-trimetil-hexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-peroxy-30 3,3,5-trimetil-hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxi butila, peroxy-acetato de terc-butila, peroxy-acetato de terc-amila, 1-peroxy-acetato de 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-peroxy-acetato de 1,1-dimetil-3-hidróxi butila, peroxy-

isobutirato de terc-butila, peroxy-isobutirato de terc-amila, 1-peroxy-isobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-peroxy-isobutirato de 1,1-dimetil-3-hidroxi butila e 1,4-di-(terc-butil-peroxy-carbo)ciclo-hexano;

5 - peróxidos de dialquila, tais como peróxido de di-terc-butila, peróxido de di-terc-amila, peróxido de terc-butil terc-amila, di(terc-butilperóxi-isopropil) benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi) hexano, hidroperóxido de terc-butil cumila, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi) 10 hexino-3, peróxido de dicumila e peróxido de terc-butil 3-isopropenilcumila;

15 - peróxidos de diacila, tais como peróxido de di-isobutirila, peróxido de di(3,5,5-trimetil-hexanoíla), peróxido de dilauroíla, peróxido de dioctanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de di(4-metilbenzoíla) e peróxido de di(2,4-diclorobenoíla);

20 - peroxy-di-carbonatos, tais como peroxy-di-carbonato de di(3-metoxibutila), peroxy-di-carbonato de di-isopropila, peroxy-di-carbonato de di-sec-butila, peroxy-di-carbonato de di(4-terc-butilciclo-hexila), peroxy-di-carbonato de di(2-etil-hexila), peroxy-di-carbonato de dicetila e peroxy-di-carbonato de dimiristila;

25 - peroxy-carbonatos, tais como peroxy-isopropilcarbonato de terc-butila, peroxy-2-etil-hexil carbonato de terc-butila, peroxy-2-etil-hexil carbonato de terc-amila e peroxy-estearil carbonato de terc-butila;

- hidroperóxidos, tais como hidroperóxido de isopropilcumila, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutila, hidroperóxido de cumila e hidroperóxido de terc-amila;

30 - peroxicetais, tais como 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclo-hexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)-3,3,5-trimetilciclo-hexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclo-hexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclo-

hexano, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, 2,2-di(terc-amilperoxi)butano, 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de butila e 2,2'-bis(4,4-di-(terc-butilperoxi-ciclo-hexil)propano);  
- peróxidos cílicos, tais como 3,6,9-trietil-  
5 3,6,9-trimetil-1,4,7-triperroxonano e 3,3,5,7,7-pentametil-  
1,2,4-trioxepano;  
- peróxidos de cetona, tais como peróxido de metil etil cetona, peróxido de 2,4-pantanodiona, peróxido de metilisobutil cetona, peróxido de ciclo-hexanona, peróxido de acetilacetona e peróxido de di(1-hidroxiciclo-hexila).

10 Exemplos de peróxidos que podem estar presentes na formulação embalada conforme a primeira realização principal, ou seja, em formulações que não contêm diluente, são peróxido de di-terc-amila, hidroperóxido de terc-butil cumila e  
15 peróxido de di-terc-butila.

A formulação embalada conforme a presente invenção contém preferencialmente o composto sujeito a decomposição exotérmica em uma quantidade de 10 a 100% em peso, de maior preferência de 10 a 95% em peso, de preferência ainda maior de 20 a 80% em peso e, de preferência superior, de 30 a 70% em peso. O diluente orgânico encontra-se preferencialmente presente em quantidade de 0 a 90% em peso, de maior preferência de 5 a 90% em peso, de preferência ainda maior de 20 a 80% em peso e, de preferência superior, de 30 a 70% em  
25 peso.

Se desejado, a formulação pode ainda conter outros ingredientes, tais como agentes de suspensão ou emulsificantes, tais como álcool polivinílico. Dever-se-á observar que a formulação pode também conter água além de  
30 diluente orgânico e composto sujeito a decomposição exotérmica (de maneira a formar uma emulsão), mas a formulação é preferencialmente não aquosa.

O recipiente possui um volume de pelo menos 250

litros, preferencialmente pelo menos 600 litros, de maior preferência pelo menos 800 litros e, de preferência superior, pelo menos cerca de 1000 litros. O volume de recipiente preferencialmente é de não mais de 20.000 litros, de maior preferência não mais de 10.000 litros.

O recipiente deve possuir uma ventilação para liberar gases formados no recipiente. O tamanho necessário dessa abertura (a área de ventilação) depende, por exemplo, do volume do recipiente e do tipo e da concentração do composto sujeito à decomposição exotérmica que se encontra presente no recipiente. Essa ventilação pode possuir a forma de membrana, respiradouro, válvula de liberação de pressão ou qualquer outra forma que permita a liberação de gases do recipiente.

Em uma realização preferida, o recipiente é construído conforme descrito em WO 2008/020000; ou seja: ele possui uma abertura de cano, um gargalo ao longo da periferia da abertura de cano e uma cobertura de ventilação que compreende uma placa de corpo para cobrir a abertura de cano, em que a placa de corpo possui uma abertura de ventilação e possui, disposto ao longo da sua periferia, um flange com uma superfície periférica interna equipada com meios de fixação que cooperam com meios de fixação correspondentes sobre a face externa do gargalo, em que a abertura de ventilação é coberta por um filtro permeável a gases, caracterizado pelo fato de que o filtro permeável a gases é uma folha fixa entre os meios de fixação do gargalo e o flange.

A folha pode ser, por exemplo uma folha de material plástico. A espessura da folha pode ser, por exemplo, de cerca de cinco micrômetros a cerca de 0,5 mm, tal como cerca de dez micrômetros a cerca de 0,1 mm. Para tornar a folha permeável a gases, a folha pode ser perfurada. O diâmetro de poro das perfurações pode ser, por exemplo, de cerca de dez

micrômetros a cerca de 2 mm, tal como cerca de 0,1 mm a cerca de 1,5 mm.

A cobertura de ventilação pode ser, por exemplo, uma tampa de rosca. Com este propósito, os meios de fixação mencionados acima podem ser formados por uma rosca externa sobre a face exterior do gargalo da abertura de cano e uma rosca interna correspondente sobre o flange de cobertura de ventilação.

Opcionalmente, a abertura de ventilação na cobertura de ventilação é equipada com uma tampa de encaixe. Com este propósito, a abertura de ventilação pode ser rodeada por um gargalo em encaixe firme em um flange periférico da tampa de encaixe, em que os lados mutuamente frontais do gargalo e do flange possuem perfil tal a formar uma junção de encaixe liberável. Esta formação de perfil pode incluir esferas e recessos de coopeação mútua conforme utilizado comumente no campo de tecnologia de junção de encaixe. Isso permite o dimensionamento da junção de encaixe de forma que ela desencaixe em uma certa pressão excessiva previamente determinada, tal como uma pressão na faixa de 10000 a 50000 Pa ou mais, selecionando-se um material com flexibilidade apropriada e otimizando-se as dimensões das esferas e dos recessos.

A cobertura de ventilação pode possuir, por exemplo, um diâmetro de 10 a 30 cm, tal como cerca de 15 cm. A tampa de encaixe pode possuir, por exemplo, um diâmetro de cerca de 5 a 12 cm, tal como cerca de 7 cm. Podem também ser utilizadas, entretanto, outras dimensões para a cobertura de ventilação e/ou a tampa de encaixe, quando presente, se desejado.

A presente invenção refere-se ainda a um método de produção de polímeros por meio de um processo de polimerização de radicais utilizando peróxido orgânico como

fonte de radicais livres, em que o método envolve o transporte de uma formulação de peróxido embalada conforme a presente invenção para uma unidade de polimerização e introdução da formulação de peróxido no processo de 5 polimerização. Exemplos desses processos de polimerização são processos de elaboração de cloreto de polivinila, copolímeros de cloreto de vinila, (co)polímeros de poli(meta)acrilato etc. Preferencialmente, o processo é um processo de (co)polimerização de suspensão de estireno ou um processo de 10 (co)polimerização de etileno sob alta pressão. (Co)monômeros que podem se utilizados no processo de (co)polimerização de etileno são do tipo convencional e incluem alquenos, tais como propeno (ciclo)hexeno e (ciclo)octeno, e acetato de vinila. Os comonômeros que podem ser utilizados no processo de 15 (co)polimerização de estireno são do tipo convencional e incluem di-vinil benzeno. A quantidade de peróxido utilizada nesses processos convencionais de (co)polimerização variará, dependendo da temperatura de polimerização, da capacidade de remoção do calor de polimerização, do(s) tipo(s) de 20 monômero(s) utilizado(s) e da pressão aplicada. Normalmente, são empregados de 0,001 a 25% em peso de peróxido, com base no peso total dos monômeros. Preferencialmente, são empregados de 0,001 a 15% em peso de peróxido.

A presente invenção também se refere a um processo 25 de modificação de um (co)polímero (tal como em processos de retículação, enxerto e degradação controlada, tais como a formação de polipropileno com um outro peso molecular e/ou distribuição de peso molecular) por meio de transporte de uma formulação de peróxido embalada conforme a presente invenção 30 para uma unidade de modificação de polímero e introdução da formulação de peróxido no processo.

#### EXEMPLOS

##### Exemplo 1

Um recipiente de volume intermediário (IBC) que possui volume de 1000 litros, espessura média de parede de cerca de 2 mm e pressão de rompimento de cerca de 130000 Pa, equipado com uma abertura de ventilação de emergência com um diâmetro de 5,3 cm, feita de PEAD (temperatura de amolecimento Vicat B: cerca de 70 °C) e posicionada em um quadro metálico foi cheia com 900 litros de 40% em peso de peroxipivalato de t-butila (TBPP) em isododecano. Para simulação da decomposição autoaceleradora, aplicou-se baixa velocidade de aquecimento (ou seja, 0,12 °C/min). O teste foi realizado em um Tanque de Restrição Total sob atmosfera de nitrogênio. Cerca de 4h45min após o início, o IBC começou a abaular-se no topo. Após a temperatura atingir 55 °C, a pressão no IBC aumentou ainda mais e fez com que a tampa cobrisse a abertura de ventilação até desencaixar-se lentamente a cerca de 10000 Pa. A folha plástica em dupla camada abaixo dela rompeu-se a 40000 Pa. A temperatura no interior do recipiente elevou-se rapidamente em seguida até cerca de 180 °C; formou-se muita fumaça e vapor. O produto deflagrou-se em uma velocidade de cerca de 6,2 mm/min.

Aparentemente, devido à alta temperatura, as paredes laterais e a parte superior do IBC amoleceram/fundiram-se e entraram em colapso até o fundo; não se observou ruptura. A estrutura metálica estava intacta após o teste; ela estava apenas levemente abaulada no topo.

#### Exemplo 2

O Exemplo 1 foi repetido, exceto pelo fato de que o IBC foi cheio com 900 litros de peróxido de di-(3,5,5-trimetil hexanoíla) (DTMHP) a 50% em peso em isododecano.

A formulação embalada foi aquecida com velocidade de 0,14 °C/min. Cerca de 4h46min após o início, o IBC começou a abaular-se levemente no topo. Após a temperatura no interior do recipiente atingir 76 °C, a pressão no IBC

aumentou ainda mais e fez com que a tampa que cobria a abertura de ventilação desencaixasse lentamente a cerca de 10000 Pa. A folha plástica em dupla camada abaixo dela rompeu-se a 40000 Pa. A temperatura subiu rapidamente até 5 cerca de 188 °C; formou-se muita fumaça e vapor. O produto deflagrou-se em uma velocidade de cerca de 41 mm/min.

Aparentemente, devido à alta temperatura, as paredes laterais e a parte superior do IBC amoleceram/fundiram-se e entraram em colapso até o fundo; não 10 se observou ruptura. A estrutura metálica estava intacta após o teste; ela estava apenas levemente abaulada no topo.

### Exemplo 3

Foi repetido o Exemplo 1, exceto pela velocidade de aquecimento, que foi de 0,10 °C/min e a formulação de 15 peróxido circulou por meio de uma bomba centrífuga. Este teste serviu para simular um cenário de pior caso de decomposição homogênea.

Após o início, a temperatura elevou-se gradualmente e, após cerca de onze horas, o IBC começou a abaular-se 20 levemente no topo. Após a temperatura da formulação atingir 70 °C, a pressão no IBC aumentou ainda mais e fez com que a tampa desencaixasse lentamente a cerca de 10000 Pa. A folha plástica em dupla camada rompeu-se a 20000 Pa. Observou-se um fluxo vigoroso de gases e líquidos de decomposição através da 25 ventilação por um período de cerca de um minuto; a bomba e os aquecedores foram desligados. Observou-se elevação adicional de pressão e o IBC abriu (no lado esquerdo inferior) a P = 93000 Pa. A auto-decomposição homogênea resultou em rápida elevação da temperatura até o máximo de 180 °C; formou-se 30 muita fumaça e vapor.

Aparentemente, devido às altas temperaturas, as paredes laterais e a parte superior do IBC amoleceram/fundiram-se e entraram em colapso até o fundo; não

se observou ruptura explosiva. A estrutura metálica estava intacta após o teste, embora levemente abaulada no topo e nas paredes laterais.

Exemplo 4

5 Foi repetido o Exemplo 3 com 50% em peso de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butila (TBPEH) e isododecano. Aplicou-se velocidade de aquecimento de 0,23 °C/min.

10 Durante o experimento, a temperatura elevou-se gradualmente, após cerca de 3,5 horas a pressão elevou-se e o IBC começou a abaular-se. A tampa desencaixou-se lentamente a cerca de 10000 Pa; a bomba foi desligada e o trocador de calor foi resfriado com água fria.

15 A folha plástica com camada dupla rompeu-se a 20000 Pa e observou-se fluxo vigoroso através da abertura de ventilação. A pressão elevou-se ainda mais e o IBC abriu no topo a  $P = 84000$  Pa. A tampa explodiu e auto-decomposição homogêneo gerou rápida elevação de temperatura até cerca de 120 °C.

20 Aparentemente, devido à alta temperatura, as paredes laterais e a parte superior do IBC fundiram-se até certo ponto; não se observou ruptura explosiva. A estrutura metálica estava intacta após o teste, embora levemente abaulada no topo e nas paredes laterais.

25 A partir dos experimentos acima, pode-se concluir que essas formulações embaladas atendem aos critérios das Nações Unidas. Mesmo nas piores condições de decomposição térmica homogênea da formulação mais violenta testada (TBPP), não ocorreu ruptura explosiva do recipiente interno e/ou da estrutura metálica.

REIVINDICAÇÕES

1. FORMULAÇÃO EMBALADA, caracterizada por compreender um composto sujeito à decomposição exotérmica e, opcionalmente, um ou mais diluentes orgânicos, em que a dita formulação é embalada em um recipiente com volume de pelo menos 250 litros equipado com uma ventilação para liberar gases e feita de material termoplástico que possui temperatura de amolecimento Vicat B, sendo que a temperatura de amolecimento é medida de acordo com o ASTM D1525-00, de 10 não mais de (a) temperatura de auto-decomposição do composto sujeito à decomposição exotérmica, definida como a SADT mais 40°C, sendo a SADT medida de acordo com o teste ONU H.4, caso a formulação não contenha nenhum diluente; ou (b) temperatura de ebulação de pelo menos 50% em peso do peso 15 total de diluente caso a formulação contenha diluente orgânico, em que as paredes do recipiente possuem espessura média na faixa de 0,5 a 5,0 mm.

2. FORMULAÇÃO EMBALADA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo composto sujeito a decomposição exotérmica ser um peróxido orgânico.

3. FORMULAÇÃO EMBALADA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, que contêm diluente orgânico caracterizado por pelo menos 50% em peso do peso total de diluente possuir temperatura de ebulação pelo menos 5 °C 25 acima da temperatura de amolecimento do material termoplástico.

4. FORMULAÇÃO EMBALADA, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, que contêm diluente orgânico caracterizado pelo diluente orgânico ser selecionado a partir 30 do grupo que consiste de isododecano e óleo mineral.

5. FORMULAÇÃO EMBALADA, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pela formulação ser uma emulsão que compreende o composto sujeito à decomposição

exotérmica, um ou mais diluentes orgânicos e água como diluente adicional.

6. FORMULAÇÃO EMBALADA, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo material termoplástico ser Polietileno de Alta Densidade (PEAD).

7. FORMULAÇÃO EMBALADA, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo recipiente possuir pressão de rompimento na faixa de 50000 a 200000 Pa.

8. FORMULAÇÃO EMBALADA, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo recipiente possuir uma abertura de cano, um gargalo ao longo da periferia da abertura de cano e uma cobertura de ventilação que compreende uma placa de corpo para cobrir a abertura de cano, em que a placa de corpo possui uma abertura de ventilação e possui, disposto ao longo da sua periferia, um flange com uma superfície periférica interna equipada com meios de fixação que cooperam com meios de fixação correspondentes sobre a face externa do gargalo, em que a abertura de ventilação é coberta por um filtro permeável a gases, em que o filtro permeável a gases é uma folha fixa entre os meios de fixação do gargalo e o flange.

9. MÉTODO DE ARMAZENAGEM E/OU TRANSPORTE DE UMA FORMULAÇÃO, caracterizado por compreender um composto sujeito à decomposição exotérmica e, opcionalmente, um ou mais diluentes, em que a dita formulação é embalada e/ou transportada em um recipiente com volume de pelo menos 250 litros equipado com uma ventilação para liberar gases e feito de um material termoplástico que possui temperatura de amolecimento Vicat B, sendo que a temperatura de amolecimento é medida de acordo com o ASTM DI-52500, de não mais de (a) temperatura de auto-decomposição do composto sujeito à decomposição exotérmica, definida como a SADT mais 40°C, sendo a SADT medida de acordo com o teste ONU H.4, caso a

formulação não contenha nenhum diluente; ou (b) temperatura de ebulação de pelo menos 50% em peso do peso total de diluente caso a formulação contenha diluente orgânico, em que as paredes do recipiente possuem espessura média na faixa de 5 0,5 a 5,0 mm.

10. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS POR MEIO DE UM PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS, utilizando peróxido orgânico como fonte de radicais livres, caracterizado pelo método envolver o transporte da formulação embalada conforme definido na reivindicação 2 a uma unidade de polimerização e introdução da formulação no processo de polimerização.

11. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DE UM (CO)POLÍMERO, caracterizado por ser por meio de transporte da formulação embalada, conforme definido pela reivindicação 2, para uma 15 unidade de modificação de polímeros e introdução da formulação no processo.