



(10) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 91234 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08F006/02 A

C08F008/50 B

C08F010/06 B

C08J003/28 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.07.20	(73) <i>Titular(es):</i> HIMONT INC. 1313 N. MARKET STRASSE WILMINGTON, DELAWARE 19894 US
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.07.22 US 223136	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.02.08	(72) <i>Inventor(es):</i> ANTHONY J. DENICOLA JR. US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 08/94 1994.08.17	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE POLIPROPILENO IRRADIADO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º** 91.234

**REQUERENTE:** HIMONT Incorporated, norte-americana, com sede em 2801 Centerville Road, P.O. Box 15439, Wilmington, Delaware 19850-5439, Estados Unidos da América,

**EPÍGRAFE:** "Processo de tratamento térmico de polipropileno irradiado"

**INVENTORES:** Anthony J. DeNicola, Jr.,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

U.S.A., 22.07.1988, sob o Nº 223,136

H. D. N.º 91.234

4

HIMONT Incorporated

"PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE POLIPROPILENO IRRADIADO

MEMÓRIA DESCRITIVA

A presente invenção refere-se a um tratamento térmico de um material polimérico irradiado, para o tornar estável numa armazenagem prolongada na presença de oxigênio e, mais particularmente, a um processo melhorado para efectuar a recombinação de radicais livres presentes no material irradiado e subsequente de sactivação dos radicais livres remanescentes.

O pedido de patente de invenção europeia N.º 190 889, publicado em 13 de Agosto de 1986, descreve polipropileno ramificado, de cadeia longa e elevado peso molecular preparado por irradiação de polipropileno linear com uma radiação ionizante de alta energia. O polímero ramificado de terminal livre não contém gel e tem uma maior viscosidade de deformação da dureza.

O processo descrito na publicação europeia atrás mencionada, para a preparação de polímeros ramificados, compreende a irradiação de polipropileno linear com uma radiação ionizante de alta energia numa atmosfera privada de oxigênio, permanecendo o material irradiado a uma temperatura próxima da temperatura ambiente, no mesmo tipo de atmosfera durante aproximadamente 2 a 30 minutos e desactivando-se depois os radicais livres residuais por meio de calor ou por adição de um aditivo, por exemplo, mercapta



no de metilo, que funciona como um recetpor de radicais livres. A finalidade da permanência à temperatura ambiente é permitir a recombinação parcial dos radicais de modo a que ocorra a produção de um produto ramificado de cadeia longa. Os processos de desactivação térmica dos radicais descritos na publicação anterior incluem um processo de extrusão por fusão descrito nos exemplos e um processo utilizando um sistema em leito fluidizado.

Num processo para a irradiação de polipropileno com o objectivo de produzir um produto ramificado de cadeia longa, é importante prestar particular atenção ao facto de que a recombinação, que é necessária para a produção da ramificação, ocorre numa matriz sólida e, conseqüentemente, tem uma difusão limitada. Outra consideração importante refere-se à natureza do polipropileno cristalino comercial que actualmente é semi-cristalino, com uma relação habitual entre as fases cristalina e não cristalina de cerca de 60/40. É necessário um meio para efectuar a recombinação dos radicais livres produzidos no processo de irradiação do polipropileno e finalmente a desactivação dos radicais livres residuais, de uma forma controlada de modo que possam alcançar os resultados previstos sem as limitações de difusão e a heterogeneidade dos polímeros mencionada antes.

A presente invenção descreve um aperfeiçoamento no método de preparação de material polimérico de propileno ramificado de cadeia longa de elevado peso molecular a partir de material polimérico de propileno semi-cristalino linear, de elevado peso molecular, normalmente sólido, método esse que inclui as fases de irradiação do material polimérico linear com uma radiação io-

nizante de elevada energia e uma desactivação térmica dos radicais livres residuais no material polimérico irradiado, sendo todas as fases do referido método realizadas numa atmosfera deficitante em oxigênio, isto é, numa atmosfera em que a concentração de oxigênio activo é inferior a 15% e, de preferência, inferior a cerca de 5% em volume. O aperfeiçoamento proporcionado pela presente invenção consiste no aquecimento do material polimérico irradiado contendo radicais livres, eventualmente envelhecido à temperatura ambiente, na atmosfera descrita, a uma temperatura compreendida entre cerca de 40°C e 110°C e, de preferência, a uma temperatura máxima de cerca de 80°C, durante pelo menos 10 minutos e, de preferência, durante pelo menos cerca de 30 minutos e até a um máximo de 120 minutos, antes da desactivação dos radicais livres residuais.

Numa outra variante da presente invenção, o processo de aquecimento que constitui o aperfeiçoamento referido antes, quando realizado em combinação com uma fase de desactivação térmica subsequente, forma um processo de aquecimento em duas fases que inclui o aquecimento de um material polimérico de propileno semicristalino, irradiado, de elevado peso molecular contendo radicais livres e eventualmente envelhecido à temperatura ambiente, numa primeira fase a uma temperatura ( $T_1$ ) compreendida entre cerca de 40°C e 110°C e, de preferência, até a uma temperatura máxima de 80°C, durante pelo menos cerca de 10 minutos e, ainda mais preferencialmente, durante pelo menos cerca de 30 e até um máximo de 120 minutos; e numa segunda fase a uma temperatura ( $T_2$ ) de pelo menos cerca de 120°C e, de preferência, abaixo do ponto de

fusão do material polimérico, isto é, num intervalo compreendido entre cerca de 130<sup>0</sup>C e 150<sup>0</sup>C, durante um intervalo de tempo, por exemplo, de pelo menos cerca de 20 minutos, suficiente para permitir a desactivação de uma parte substancial dos radicais livres residuais, realizando-se o referido aquecimento numa atmosfera tal que a concentração de oxigênio activo seja inferior a cerca de 5% em volume.

A realização destas duas fases de aquecimento numa série de conjuntos de leito fluidizado é a forma preferível de realizar este processo porque assim elimina-se os inconvenientes e as despesas da fusão, re-solidificação e fragmentação do material polimérico irradiado. Podem utilizar-se as técnicas de extrusão de fusão na segunda fase do processo, contudo, em tais casos,  $T_2$  deve exceder cerca de 165<sup>0</sup>C.

Enquanto uma ou ambas as fases de aquecimento se podem dividir em duas ou mais sub-fases, por exemplo a temperaturas consecutivamente mais elevadas  $T_{1a}$ ,  $T_{1b}$ , ...  $T_{1n}$  dentro da gama especificada para a temperatura  $T_1$  na primeira fase e  $T_{2a}$ ,  $T_{2b}$ , essa operação normalmente não é necessária e por isso, num processo preferido da presente invenção, aquece-se o polímero irradiado num total da duas fases não divididas.

Quando se aplica o processo de aquecimento em duas fases da presente invenção a um material polimérico de propileno que tenha sido irradiado tal como se descreveu na publicação europeia antes mencionada, enquanto se produz um material polimérico ramificado de cadeia longa, o resultado é um processo em que os

radicais livres residuais se utilizam de uma forma mais eficaz do que antes, permitindo um peso molecular ( $\bar{P}_m$ ) mais elevado e um grau de ramificação mais elevado do que o que se alcança com uma dada dose de radiação ou permitindo que se alcance um dado peso molecular médio e grau de ramificação a uma dose de radiação mais baixa. Esta melhoria é facilmente evidenciada por o teor de radicais livres no polímero irradiado ser mais elevado, por exemplo, quando aplicado a polímeros que tenham sido expostos a doses de radiação de cerca de 3 Mrad ou mais podendo assim tirar-se mais benefícios da utilização do processo da presente invenção com tais polímeros.

#### Explicação dos desenhos

A fig. 1 é um diagrama esquemático de um sistema em leito fluidizado em duas fases para a realização do processo de aquecimento em duas fases da presente invenção, como um complemento do processo de irradiação do polipropileno descrito na publicação europeia mencionada antes:

As figuras 2, 3 e 4 são gráficos dos índices de viscosidade, peso molecular médio e ramificação do polipropileno aquecido após a irradiação respectivamente, em função da temperatura de envelhecimento  $T_1$ , nos dois tempos de aquecimento diferentes; e

As figuras 5, 6 e 7 são gráficos dos índices de viscosidade, peso molecular médio e ramificação do produto respectivamente, em função da temperatura de envelhecimento a uma temperatura de envelhecimento fixa  $T_1$ .

O material polimérico de propileno semi-cristalino irradiado contendo radicais livres que se submete ao processo de aquecimento em duas fases da presente invenção é o que foi preparado por irradiação do material polimérico linear com uma radiação ionizante de elevada energia numa atmosfera privada de oxigênio, de acordo com a primeira fase do processo descrito na publicação europeia atrás mencionada.

No processo de irradiação, prepara-se um material polimérico livre de gel, de peso molecular elevado, normalmente sólido e com viscosidade de alongamento de forte deformação (essencialmente um polímero ramificado de cadeia longa), irradiando um material polimérico de propileno semi-cristalino (com pelo menos cerca de 5 a 10% de cristalinidade), de elevado peso molecular, normalmente sólido, com viscosidade de alongamento de forte deformação (essencialmente um polímero linear) com uma radiação ionizante de elevada energia numa dose compreendida entre cerca de 1 e  $1 \times 10^4$  megarads por minuto durante um período de tempo suficiente para que ocorra um valor apreciável da cisão da cadeia do material de conteúdo amorfo, mas insuficiente para causar gelificação do material. A irradiação realiza-se numa atmosfera em que a concentração de oxigênio activo se mantém num valor inferior a cerca de 15%, de preferência inferior a 5% e mais preferentemente a menos de cerca de 1% em volume do volume total da atmosfera. A concentração preferida de oxigênio activo seja de 0,004% ou menos em volume.

A radiação ionizante utilizada para produzir o polímero irradiado que constitui o material inicial para o processo da



presente invenção deve ter energia suficiente para penetrar, na extensão desejada, a massa do material polimérico de propileno linear a ser irradiado. A energia deve ser suficiente para ionizar a estrutura molecular e para excitar a estrutura atômica mas não suficiente para afectar o núcleo atômico. A radiação ionizante pode ser de qualquer tipo, mas as mais comuns são os electrões e os raios gama. Preferem-se os electrões provenientes de um gerador de electrões com um acelerador potencial de 500 - 4 000 kilovolts. No caso do material polimérico de propileno sem um teor de dieno polimerizado, obtêm-se resultados satisfatórios com doses de radiação ionizante de cerca de 1 a 12 Megarads, de preferência 3 a 8 Megarads, libertadas geralmente em doses de cerca de 1 a 10 000 Megarads por minuto e, de preferência a cerca de 18 a 2 000 Megarads por minuto. No caso do material polimérico de propileno com um teor de dieno polimerizado, obtêm-se resultados satisfatórios com doses de cerca de 0,25 a cerca de 1,5 Megarads, de preferência cerca de 0,5 a 1,5 Megarads, libertado nas doses indicadas antes.

O termo "rad" define-se normalmente como a quantidade de energia ionizante que resulta na absorção de 100 ergs de energia por grama de material irradiado, independentemente da fonte de radiação. Na prática usual do processo descrito na publicação do pedido de patente europeia atrás mencionada, diz-se que a energia de absorção da radiação ionizante se mede por meio de um dosímetro convencional bem conhecido, um aparelho de medida em que uma tira de pano contendo um corante sensível à radiação é o meio sensor da absorção de energia. Assim, tal como é utilizado na presente memória descritiva, o termo "rad" significa a quanti

dade de radiação ionizante que resulta na absorção do equivalente de 100 ergs de energia por grama do pano de um dosímetro colocado na superfície do material polimérico de propileno linear irradiado, sob a forma de um leito ou camada de partículas, um filme ou uma folha.

Tal como utilizado aqui, "material polimérico de propileno" significa material polimérico de propileno selecionado no grupo de a) homopolímeros de propileno, b) copolímeros diversos de propileno e uma olefina escolhida no grupo de etileno, 1-olefinas  $C_{4-10}$  ou dienos  $C_{4-10}$ , na condição de a referida olefina ser etileno, o máximo do teor de etileno polimerizado ser de cerca de 5% em peso (de preferência 4%); quando a referida olefina for uma 1-olefina  $C_{4-10}$ , o respectivo teor máximo polimerizado é de cerca de 20% em peso (de preferência 16%) e quando o etileno é uma das referidas 1-olefinas, o teor máximo de etileno polimerizado é de cerca de 5% em peso (de preferência cerca de 4%). As 1-olefinas  $C_{4-10}$  incluem as 1-olefinas  $C_{4-10}$  lineares ou ramificadas tais como, por exemplo, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3,4-dimetil-1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-hexeno e outras semelhantes. Exemplos de dienos  $C_{4-10}$  incluem 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 2,3-di-metil-1,3-hexadieno e outros similares.

Também a expressão "peso molecular elevado" significa, no âmbito da presente invenção, o peso molecular do peso médio de pelo menos cerca de 100 000 e "semi-cristalino" significa uma cristalinidade de pelo menos cerca de 5 a 10% medida por difração por raios X.



De acordo com o processo da presente invenção, submete-se o material polimérico de propileno semi-cristalino, após irradiação, como se descreveu antes, a um processo de aquecimento faseado, para se conseguir: a) a recombinação parcial dos radicais livres presentes e, em seguida, b) desactivação dos radicais livres ainda presentes. Este processo baseia-se no facto de a natureza semi-cristalina do polipropileno, que é uma característica do produto comercial, ter um efeito de deterioração do comportamento dos radicais durante o envelhecimento. Como a deterioração dos radicais (e a sua posterior recombinação) é mais lenta na fase cristalina do que na fase não cristalina, o material sofre só uma deterioração parcial dos radicais livres como resultado de um curto período de envelhecimento à temperatura ambiente. Como consequência, dado que nenhum dos radicais livres residuais que não tenham sofrido recombinação para formar ramificações de cadeia longa são destruídos na fase de desactivação, há uma fraca utilização da população de radicais residuais.

No presente processo, aquece-se o material polimérico irradiado contendo radicais livres, numa primeira fase a uma temperatura tal que, para além do período de tempo seleccionado permite a recombinação parcial dos radicais livres (associada com as fases cristalinas) que possam ter sobrevivido a qualquer envelhecimento inicial à temperatura ambiente que o polímero possa ter sofrido. Isto dá origem à formação de ramos de cadeia mais longa e consequentemente a uma melhor utilização dos radicais livres residuais. Embora não seja necessário que o polímero irradiado tenha sofrido uma fase de envelhecimento preliminar à temperatura ambiente, visto que os radicais são suficientemente instáveis

para se recombinarem à temperatura ambiente, recombinar-se-ão na primeira fase de aquecimento, e, na prática, haverá provavelmente sempre um intervalo de tempo entre a saída do material do equipamento de irradiação e a sua chegada à primeira fase de aquecimento, de modo que o polímero que atinge essa fase sofrerá algum grau de recombinação parcial dos radicais (associada com as fases não-cristalinas). O envelhecimento à temperatura ambiente por um período não superior a 2 horas antes da fase de aquecimento, que geralmente não se faz, pode realizar-se se se desejar.

Embora o presente processo se possa realizar num número qualquer de fases sucessivas de aquecimento a temperaturas cada vez mais elevadas, são necessárias duas fases, por exemplo, uma primeira fase a uma temperatura moderadamente elevada para se efectuar a recombinação dos radicais residuais e uma segunda fase a uma temperatura mais elevada para desactivar qualquer radical remanescente a um grau que torne o material estável durante uma armazenagem prolongada na presença de oxigênio. O intervalo de temperatura dentro do qual a temperatura  $T_1$  da primeira fase pode variar, estende-se de uma temperatura ligeiramente superior à temperatura ambiente, isto é, cerca de  $40^{\circ}\text{C}$  até cerca de  $110^{\circ}\text{C}$ , sendo necessários períodos de aquecimento mais prolongados para alcançar um dado grau de recombinação na zona das temperaturas inferiores do intervalo da temperatura operatória. O intervalo preferido de temperatura para a fase de recombinação térmica situa-se entre cerca de  $40^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ . A operação dentro deste intervalo preferido permite que ocorra um grau máximo de recombinação dos radicais durante um intervalo de tempo razoável, por exemplo, entre cerca de meia hora e 2 horas e dá uma maior

garantia de que os radicais não serão desestabilizados em reações de fragmentação e reações de desproporção da terminação dos radicais.

Depois de se aquecer o material polimérico irradiado na primeira fase a  $T_1$ , expõe-se o material à temperatura mais elevada  $T_2$  para permitir que ocorra a desactivação de quaisquer radicais livres.  $T_2$  será de, pelo menos cerca de  $120^{\circ}\text{C}$  e, de preferência de pelo menos cerca de  $130^{\circ}\text{C}$ . Embora se possam utilizar temperaturas da ordem de  $250^{\circ}\text{C}$  na fase de desactivação, prefere-se muitas vezes escolher  $T_2$  abaixo do ponto de fusão do polímero, isto é, num máximo de cerca de  $160^{\circ}\text{C}$  para homopolímeros de propileno e valores mais baixos para copolímeros de propileno.

Uma forma preferida de realizar o processo de aquecimento em duas fases da presente invenção consiste em fazer passar o polímero irradiado através de um primeiro conjunto de leito fluidizado operando a  $T_1$  e depois através de um segundo conjunto de leito fluidizado funcionando a  $T_2$ . O meio de fluidização pode ser, por exemplo, azoto ou qualquer outro gás que seja inerte perante os radicais livres presentes, por exemplo, argon, cripton ou hélio. Ao contrário de outras técnicas, tais como os processos de extrusão por fusão, os processos em leito fluidizado não requerem conversão do polímero irradiado no estado de fusão e subsequente re-solidificação e cominuição na forma desejada.

No diagrama indicado na fig. 1, os elementos designados pelos números 10 a 34 estão combinados como se mostra, para formar o aparelho descrito na publicação europeia Nº 190 889 mencio

nada antes, para a realização da primeira fase do processo aqui descrito, isto é, uma fase de irradiação. Na fig. 1, 10 é uma unidade de leito fluidizado de construção e operação convencionais, na qual se introduz material polimérico de propileno linear, de elevado peso molecular, por meio da conduta 11 e o gás inerte tal como o azoto introduz-se pela conduta 13. Elimina-se o material polimérico de propileno linear, de elevado peso molecular da unidade 10 por meio da conduta de descarga de sólidos 15, que também dispõe de um controlador de fluxo de sólidos 16. A conduta de descarga de sólidos 15 conduz a um depósito alimentador 20 carregável por meio de uma tela transportadora. O depósito alimentador 20 carregável por meio de uma tela transportadora é uma estrutura coberta de desenho convencional. Opera de tal maneira que o seu interior contém uma atmosfera livre de oxigénio activo, por exemplo, uma atmosfera de azoto. Possui uma saída para descarga de sólidos no fundo, através da qual as partículas de material polimérico de propileno linear se movem e formam uma camada na parte superior horizontal de uma tela transportadora sem fim 21.

A tela transportadora sem fim 21 está geralmente colocada horizontalmente e move-se continuamente em condições operatórias normais. Está dentro da câmara de radiação 22. Esta câmara envolve completamente a tela transportadora e está construída de modo a operar de forma a manter no seu interior uma atmosfera livre de oxigénio activo.

Em combinação com a câmara de radiação 22 existe um gerador de electrões 25 de desenho e operação convencionais. Em con-

dições operatórias normais gera um feixe de electrões de elevada energia dirigido para a camada de partículas do material polimérico de propileno linear na tela transportadora 21. Por baixo do terminal de descarga da tela transportadora existe um colector de sólidos 28 arranjado para receber o material polimérico de propileno irradiado que caia da tela transportadora 21 quando ela volta no seu percurso de viagem inversa. As partículas de material polimérico de propileno irradiado no colector de sólidos 28 eliminam-se por meio de uma válvula rotativa ou uma roda em estrela 29 e passam daí para uma linha de transferência de sólidos 30.

A linha de transferência de sólidos 30 conduz a um separador de gás-sólidos convencional 31. Esta unidade é de construção convencional e normalmente é um separador do tipo ciclone. O gás separado aí é eliminado por meio de uma conduta de descarga de gases 33, enquanto os sólidos separados são descarregados, como antes, por meio de uma válvula de rotação ou uma roda em estrela 32 numa linha de descarga de sólidos 34. A linha de descarga de sólidos 34 conduz a uma unidade de leito fluidizado 35.

Esta unidade de leito fluidizado é de desenho convencional, está selada, está construída e opera de modo a estabelecer e a manter no seu interior uma atmosfera livre de oxigénio activo, por exemplo, uma atmosfera de azoto. Por meio da conduta 1, introduz-se um gás inerte no leito fluidizado 35 por meio de uma junta em ciclo contendo um soprador 36, um amortecedor 37 e um permutador de calor 38. A válvula em borboleta 37 utiliza-se para controlar e manter uma determinada velocidade do gás inerte

através do leito fluidizado. O gás em circulação passa através do permutador de calor 38, onde é aquecido até a temperatura desejada. Utiliza-se um sistema de circulação de óleo 39 e um anel de controle de temperatura 40 para manter a temperatura desejada do permutador de calor. O gás assim aquecido passa através da conduta 41 para a parte de baixo do espaço cheio do leito fluidizado e através de uma placa distribuidora. Mantém-se a velocidade do gás de forma a produzir uma acção de fluidização no leito de partículas de polímero. Enche-se a parte interior do leito fluidizado de modo a permitir um tempo de residência das partículas dentro do leito mais controlado. A profundidade do leito de partículas mantém-se por meio de uma barragem ajustável. O tempo de permanência médio das partículas no leito mantém-se por meio do fluxo de polímero irradiado que entra no leito e da altura da barragem ajustável.

O material polimérico de propileno que existe na unidade através da barragem ajustável, passa, através da linha de descarga 42 para uma segunda unidade de leito fluidizado 43. Esta unidade de leito fluidizado é convencional e utiliza-se novamente como meio de fluidização um gás inerte, como o azoto. Utiliza-se o soprador 44, a válvula de borboleta 45, o permutador de calor 46, o aquecedor do óleo 47, a unidade de controle da temperatura 48 e a conduta 49, para manter a velocidade do gás e a temperatura do gás no nível desejado. Mantém-se a velocidade do gás de fluidização aquecido de modo a produzir uma acção de fluidização no leito do polímero. Também se desvia o leito fluidizado 43 de modo a originar um tempo de permanência controlado mais curto das partículas de polímero dentro do leito. Utiliza-se uma barra



gem ajustável para manter a altura desejada dentro do leito fluidizado. As partículas aquecidas que saem do leito fluidizado através da barragem ajustável, entram, através da linha de descarga 50, para uma conduta envolvida em água 51, para onde são transportadas através de um trado flexível. O polímero arrefece até à temperatura ambiente quando passa através da conduta envolvida em água. O polímero passa então, através de uma válvula rotativa 52, para um tambor colector 53. A válvula rotativa 52 serve como uma fronteira entre a atmosfera de gás inerte na conduta 51 envolvida em água e a atmosfera contendo oxigénio no tambor de recolha 53.

Os exemplos seguintes, apresentados com fins ilustrativos, descrevem condições preferidas para a realização do processo da presente invenção.

#### Exemplos 1 e 2

Preparou-se o material polimérico de propileno irradiado utilizado como material inicial, de acordo com a primeira fase do processo descrito na publicação do pedido de patente europeia já mencionada e, mais especificamente, tal como se segue, com referência à figura 1:

Introduziu-se numa unidade de leito fluidizado 10 um polipropileno linear, de elevado peso molecular, finamente dividido (em flocos), disponível comercialmente e com um teor de anti-oxidante fenólico convencional de cerca de 0,001% em peso e caracterizado por uma velocidade de fluxo de fusão nominal (dg/minuto,

Método ASTM D1238, condição L) de 0,2 e uma densidade ( $\text{g/cm}^3$ , ASTM D 792A-2) de 0,902, que se fluidizou com azoto durante 60 minutos.

Verteu-se, gota a gota, o pó de polipropileno linear, de elevado peso molecular e praticamente livre de oxigênio activo, num depósito alimentador 20, que o conduziu para a tela transportadora rolante 21 (em aço inoxidável, malha 200) para formar um leito de pó de polipropileno com uma espessura de 1,4 cm e uma largura de 35,5 cm. Fez-se passar o leito de pó pela tela transportadora 21 através de um gerador de feixes de electrões por meio de um gerador de Van de Graff 25 de 2 MeV operando a uma corrente de feixes de 250 microamp com uma faixa de varrimento com a largura de 45,7 cm na superfície de topo da tela transportadora 21. Ajustou-se a velocidade da tela transportadora de modo a fornecer a dose de superfície absorvida desejada. Além disso, estabeleceu-se e manteve-se o teor de oxigênio activo do ambiente ou da atmosfera dentro da câmara de radiação fechada 22 e nas restantes partes do sistema, num valor inferior a 0,004% em volume.

O tempo de permanência estimado para a passagem do polímero irradiado da câmara de irradiação 22 para o leito fluidizado 35 foi de 2 a 5 minutos. Durante este tempo o polímero esteve exposto a uma temperatura de cerca de  $30^{\circ}\text{C}$ . O design dos leitos fluidizados 35 e 43 permitiram um fluxo em serpentina das partículas de modo que praticamente todas as partículas estiveram expostas à temperatura do leito durante pelo menos 5 minutos com um tempo de residência médio tal como se mostra a seguir.

4.

O primeiro leito fluídizado operou a  $80^{\circ}\text{C}$  e o segundo a  $130^{\circ}\text{C}$ . No exemplo 1 o polipropileno irradiado tinha sido sujeito a uma radiação de 6 Mrad e, no exemplo 2, a uma dose de 8 Mrad. Realizaram-se experiências de controle aquecendo o polímero irradiado a  $130^{\circ}\text{C}$  em ambas as fases. Mostram-se os resultados no quadro seguinte:

QUADRO 1

Ex.	Experiência de Controle	Dose (Mrad)	FASE 1		FASE 2		VI (a) dl/g	Fluxo em Fusão (b) dg/min	Peso Molecular (c) g/mole	IR (d)
			T <sub>1</sub> (°C)	Tempo Médio de Permanência (min)	T <sub>2</sub> (°C)	Tempo Médio de Permanência (min)				
1		6	80	30	130	60	2,16	2,4	800000	0,40
	1	6	130	30	130	30	2,03	4,5	500000	0,61
2		8	80	40	130	80	2,18	2,4	1350000	0,29
	2	8	130	30	130	30	2,05	5,3	820000	0,41

a) Viscosidade intrínseca, Elliott, J.H. et al., "J. Appl. Polymer Sci."; 14, 1970, p. 2947-2963. Polímero dissolvido em deca-hidronaftaleno a 135°C.

b) Fluxo em fusão, ASTM 1238-82, condição L.

c) Peso molecular da média do peso, McConnell, M.L.; "Am. Lab.", Maio de 1978: Polymer Molecular Weights and Molecular Weight Distribution by Low-Angle Laser Light Scattering.

d) Índice de ramificação =  $[IV]_{Br} / [IV]_{Lin}$ . Relação entre o IV do polipropileno ramificado e o IV do polímero linear correspondente praticamente com o mesmo peso molecular. Um valor de 1,0 indica a ausência de uma ramificação de cadeia longa significativa, enquanto que valores inferiores a um indicam a presença de ramos de cadeia longa detectáveis. Quanto mais pequeno for o número, maior a extensão da ramificação de cadeia longa.

Os exemplos anteriores e as experiências de controle, mostram que, para o propileno irradiado nas doses indicadas, obtém-se um polímero com uma viscosidade intrínseca mais elevada e um peso molecular da média de peso, um índice de ramificação mais baixo (maior grau de ramificação de cadeia longa) e um fluxo de fusão mais baixo, quando polímero irradiado é submetido a um aquecimento após a irradiação em duas fases e a duas temperaturas diferentes, uma primeira fase de envelhecimento térmico a uma temperatura intermédia, neste caso a 80°C e uma segunda fase de paragem radical a uma temperatura mais elevada, neste caso a 130°C, do que quando o mesmo polipropileno irradiado, que tenha sofrido a mesma dose de irradiação, é submetido a um aquecimento post-irradiação só à temperatura de paragem, isto é, 130°C. Mostra-se este efeito para duas doses de radiação diferentes, isto é, 6 Mrad (exemplo 1) e 8 Mrad (exemplo 2). Este exemplos mostram que a diferença do peso molecular entre polímeros que tenham sofrido um aquecimento em duas fases e os que tenham sofrido um aquecimento numa única fase, aumenta com a dose de irradiação. Os exemplos também mostram que se pode atingir um dado peso molecular e um dado grau de ramificação com uma dose mais baixa, se se aquecer o polímero irradiado a uma temperatura intermédia (80°C neste exemplo) antes da paragem térmica (a 130°C neste exemplo).

Acima de uma dada dose crítica, o peso molecular da média de peso aumenta com a dose de irradiação independentemente de o polímero irradiado sofrer um aquecimento em duas fases a duas temperaturas diferentes ou um aquecimento unicamente à temperatura da segunda fase. Quando só se utiliza a temperatura da segunda fase, o fluxo de fusão aumenta com a dose. Contudo, num polímero irradiado

tratado em duas fases de aquecimento diferentes, de acordo com o processo da presente invenção, o fluxo de fusão não aumenta concomitantemente com o peso molecular à medida que as doses aumentam, enquanto que até aqui o alcance de peso molecular mais elevado (por aumento da dose) exigia a aceitação de um fluxo mais elevado, o processo da presente invenção permite um aumento do peso molecular sem afectar significativamente o fluxo de fusão.

O polipropileno produzido de acordo com o processo da presente invenção pode converter-se em produtos úteis, por revestimento por extrusão, incluindo, mas não estando limitado a ele, o revestimento de cerâmica e o revestimento de cabos normais e cabos eléctricos; extrusão por fusão, incluindo, mas não estando limitado a extrusão e co-extrusão de folhas: extrusão de perfis; operações de torsão para produzir fibras, tais como torsão por fusão, incluindo, mas não estando limitado a sopramento de fusão e operações de união de fios para produzir fibras; extensão uniaxial ou biaxial para formar filmes, incluindo mas não estando limitado a filme contráctil a quente, filmes sólidos e para bandas; operações de moldagem por sopramento; operações de produção de espuma para produzir artigos de espuma, incluindo mas não estando limitado a artigos de espuma de alta e baixa densidade; operações de pasta sintética; operações de moldagem, tais como moldagem por injeção e compressão; operações de feitura de redes; e operações de moldagem a quente. O polipropileno da presente invenção pode também misturar-se com materiais poliméricos de propileno linear, semi-cristalino, isotáctico, normalmente sólido e com outros materiais poliméricos, tais como polietileno, éteres de polifenileno, poliamidas, homopolímeros e copolímeros (ao acaso ou em bloco) de esti

reno, poliuretanas, policarbonatos, borrachas de copolímeros de etileno-propileno, borrachas de terpolímeros de etileno-propileno e poliésteres.

### Exemplo 3

Irradiaram-se amostras de polipropileno linear em flocos utilizado nos exemplo 1 e 2 (excepto no facto de, neste caso, a taxa de fluxo de fusão nominal ser de 5,0 dg/minuto), praticamente livre de oxigênio activo, e selou-se em tubos de ensaio de pyrex com um diâmetro de 8 mm que se expuseram a 2MEV num acelerador de electrões de Van de Graff operando a uma corrente de feixe de 250 microcamps. A dose foi de 3 Mrad. Deixou-se as amostras irradiadas permanecerem à temperatura ambiente durante 10 minutos e depois colocaram-se os tubos num banho de óleo a temperaturas seleccionadas para tempos seleccionados. Finalmente manteve-se as amostras num banho de óleo de 155°C durante duas horas.

Determinou-se a viscosidade de corte zero, o peso molecular da média de peso e o índice de ramificação dos produtos obtidos em condições térmicas diferentes e com os resultados traçaram-se as curvas indicadas nas figuras 2 a 7. Nas figuras 2, 3 e 4 mostra-se, respectivamente, o efeito da temperatura de envelhecimento (primeira fase de aquecimento) em dois tempos diferentes de aquecimento, sobre a viscosidade de corte zero, o peso molecular da média de peso e o índice de ramificação. Nas figuras 5, 6 e 7 mostra-se o efeito do tempo de envelhecimento, a uma dada temperatura de envelhecimento, sobre a viscosidade de corte zero, o peso molecular da média de peso e o índice de ramificação respectivamente.

Das figuras 2, 3 e 4 pode ver-se que, para um dado polímero e tempo de exposição, a viscosidade de corte zero e o peso molecular da média de peso aumentam até a um valor máximo e o índice de ramificação diminui até a um mínimo, à medida que a temperatura  $T_1$  na primeira fase do processo aumenta, sendo o máximo  $\eta_0$  e o Pm mais elevado e o mínimo IR mais baixos no caso de tempos de envelhecimento maiores (60 minutos versus 10 minutos). As figuras 5, 6 e 7 mostram que, a uma dada temperatura (60°C),  $\eta_0$  e Pm aumentam e o IR diminui, com o tempo de envelhecimento aumentando até a um ponto de nivelamento de cerca de 30 a 40 minutos.

Outros aspectos, vantagens e condições de realização da presente invenção serão facilmente evidentes para os especialistas na matéria, após a leitura da presente memória descritiva. Assim, embora se tenham descrito com detalhe condições de realização específicas da presente invenção, podem efectuar-se variações e modificações destas condições sem que isso seja um afastamento do espírito e objectivos da presente invenção tal como ela foi descrita e reivindicada.



R e i v i n d i c a ç õ e s

1.- Processo para a preparação de compostos poliméricos de propileno de cadeia longa e ramificada e de elevado peso molecular, a partir de material polimérico de propileno normalmente sólido semi-cristalino e de cadeia linear, em um ambiente em que a concentração de oxigênio activo é inferior a cerca de 15% em volume, processo este que inclui fases de irradiação do referido material polimérico linear por meio de uma radiação ionizante de elevada energia e também a desactivação térmica dos radicais livres residuais do material polimérico irradiado, caracterizado pelo facto de se aquecer o material polimérico irradiado a uma temperatura compreendida entre cerca de 40°C e 110°C, durante pelo menos cerca de 10 minutos, antes da desactivação dos radiais livres residuais.

2.-



2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se aquecer o referido material polimérico irradiado a uma temperatura de pelo menos cerca de 80°C durante pelo menos cerca de 30 minutos e de se manter a concentração do oxigénio activo no ambiente num valor igual ou inferior a 0,004%.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de se aquecer o referido material polimérico irradiado pelo menos durante cerca de 2 horas.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se aquecer o referido material polimérico irradiado mediante passagem através de um leito fluidizado.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de se manter o referido material polimérico irradiado a uma temperatura próxima da temperatura ambiente, durante cerca de 2 horas, antes da sua entrada no leito fluidizado.

6.- Processo para o tratamento de material polimérico de propileno irradiado, realizado num ambiente em que a concentração de oxigénio activo é inferior a cerca de 15% em volume, caracterizado pelo facto de o aquecimento do material polimérico de propileno semi-cristalino, irradiado, contendo radicais livres, se realizar numa primeira fase a uma temperatura  $T_1$  compreendida no inter-

valo de cerca de  $40^{\circ}\text{C}$  a  $110^{\circ}\text{C}$ , durante pelo menos cerca de 10 minutos e, numa segunda fase, a uma temperatura  $T_2$  de pelo menos cerca de  $120^{\circ}\text{C}$ , durante um intervalo de tempo suficiente para permitir a desactivação de praticamente todos os radicais livres residuais.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de, na primeira das referidas fases, se aquecer o citado material a uma temperatura  $T_1$  de pelo menos cerca de  $80^{\circ}\text{C}$  durante cerca de 30 a 120 minutos, e de, na segunda fase, se aquecer o referido material a uma temperatura  $T_2$  de pelo menos, cerca de  $130^{\circ}\text{C}$ , durante pelo menos cerca de 20 minutos; e de se manter a concentração de oxigénio activo no ambiente num valor igual ou inferior a 0,004%.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de a temperatura  $T_2$  ser inferior ao ponto de fusão do referido material polimérico de propileno.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se fazer passar o referido material polimérico irradiado através de um primeiro leito fluidizado, na referida primeira fase, e através de um segundo leito fluidizado na referida segunda fase.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracte-

rizado pelo facto de se manter o referido material polimérico irradiado aproximadamente à temperatura ambiente, durante cerca de duas horas, antes da sua entrada no referido primeiro leito fluidizado.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de  $T_2$  ser superior ao ponto de fusão do referido material polimérico de propileno.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de na referida segunda fase, se extrudir o referido material polimérico de propileno no estado fundido.

13.- Processo para a fabricação de um produto polimérico de propileno, semicristalino, isento de gel, de elevado peso molecular, normalmente sólido, com a viscosidade elongacional de endurecimento com deformação praticamente nula, o qual é escolhido do grupo que consiste em

a) copolímeros aleatórios de propileno e de uma olefina escolhida do grupo que consiste em etileno,  $(C_4-C_{10})$ -1-olefinas e  $(C_4-C_{10})$ -dienos com a condição de que, quando a mencionada olefina é etileno, o teor máximo de etileno polimerizado é igual a cerca de 5 por cento em peso, quando a citada olefina é  $(C_1-C_{10})$ -1-olefina, o seu teor máximo polimerizado é

igual a cerca de 20 por cento em peso e, quando a referida olefina é um (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)-dieno, o seu teor máximo polimerizado é igual a cerca de 5 por cento em peso e

b) terpolímeros aleatórios de propileno e l-olefinas escolhidas do grupo que consiste em etileno e (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-l-olefinas, com a condição de que o teor de (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-l-olefina polimerizada é igual a cerca de 20 por cento em peso e, quando o etileno é uma das mencionadas l-olefinas, o teor máximo de etileno polimerizado é igual a cerca de 5 por cento em peso, caracterizado pelo facto de compreender

1) irradiar-se o citado material polimérico de propileno

a) num ambiente em que se estabelece a concentração de oxigénio activo e se conserva igual a menos do que cerca de 15 por cento em volume do referido ambiente,

b) com uma radiação de ionização de elevada energia a uma dose compreendida dentro do intervalo desde cerca de 1 até cerca de  $1 \times 10^4$  megarads por minuto durante um intervalo de tempo suficiente para que ocorra uma proporção substancial de cisão do teor de material amorfo do mencionado material mas insuficiente para provocar a gelificação do material;

2) manter-se o material assim irradiado nesse ambiente durante um intervalo de tempo suficiente para que se forme uma quantidade significativa de ramificações de cadeia comprida; e

3) então, se tratar o material irradiado enquanto se

encontra nesse ambiente para desactivar substancialmente todos os radicais livres presentes no material irradiado.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de o citado material não conter dieno polimerizado e de a dose da referida radiação ionizante aplicada estar compreendida entre cerca de 1 megarad e cerca de 12 megarads.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de o referido material ter um teor de dieno polimerizado e de a dose da mencionada radiação ionizante aplicada estar compreendida entre cerca de 0,25 megarad e cerca de 1,5 megarads.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

*Agulhera*

R E S U M O

"PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE POLIPROPILENO  
IRRADIADO"

A presente invenção refere-se a um processo para o tratamento de um material polímero de propileno, semi-cristalino, normalmente sólido, de elevado peso molecular, irradiado, eventualmente envelhecido à temperatura ambiente e contendo radicais livres, realizado a uma temperatura compreendida entre cerca de 40° e 110°C durante pelo menos cerca de 10 minutos antes de se expor o material a temperaturas mais elevadas que desactivam os respectivos radicais livres residuais. O tratamento do polímero a temperaturas intermédias causa uma recombinação e uma melhor utilização dos radicais livres com a produção de mais ramificações de cadeia longa. É preferível que o processo se desenvolva em leito fluidizado, em duas fases, sendo a primeira fase realizada a temperaturas intermédias para a recombinação dos radicais e a segunda fase a temperaturas mais elevadas para a desactivação dos radicais.

Lisboa, 20 de Julho de 1989

© Agente Cível da Propriedade Industrial



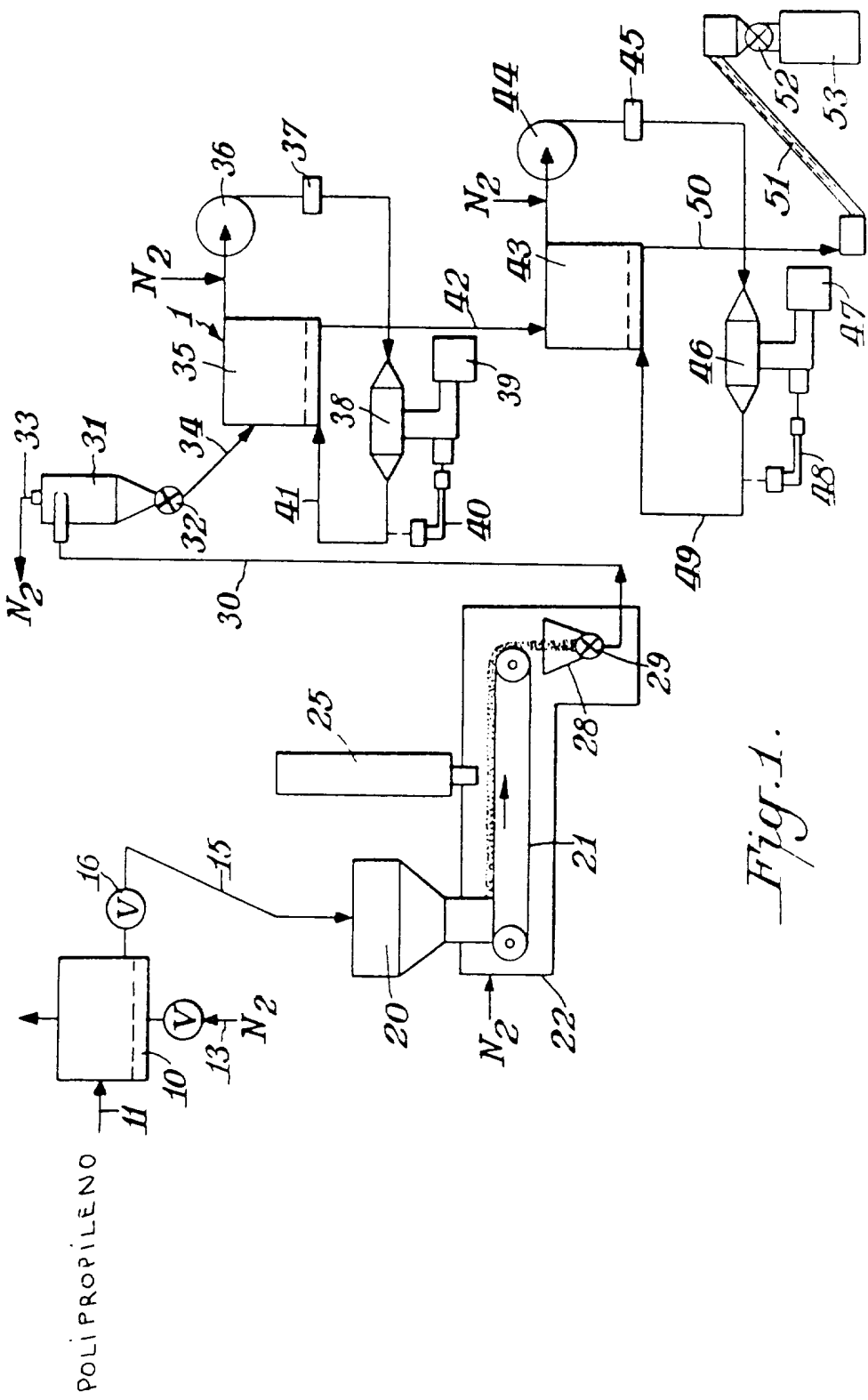


Fig. 1.

4.

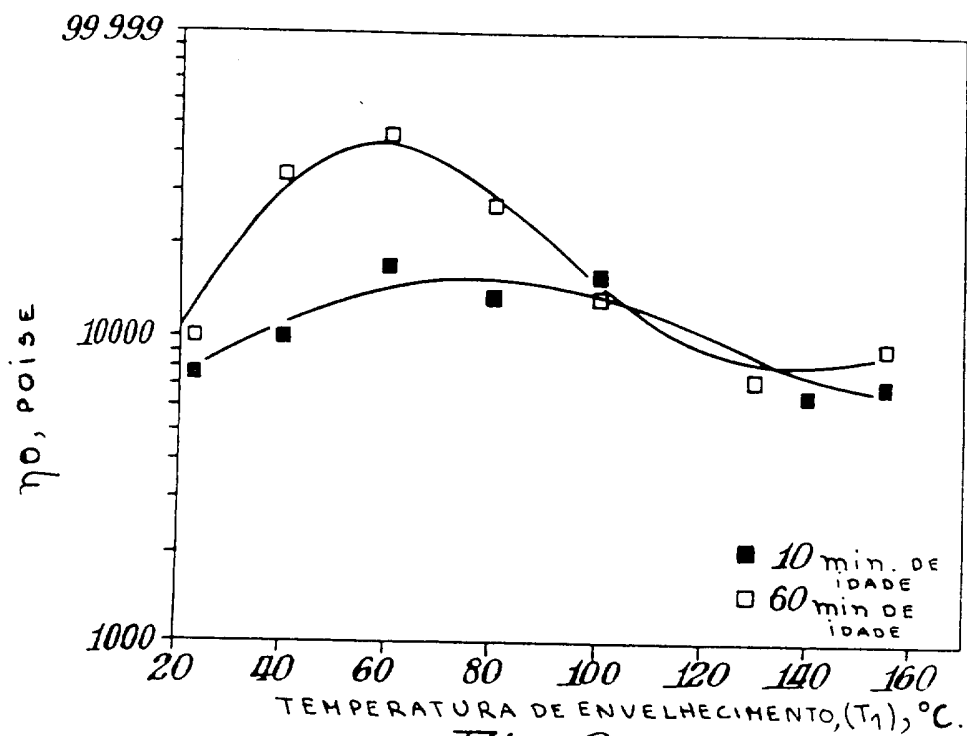


Fig. 2.

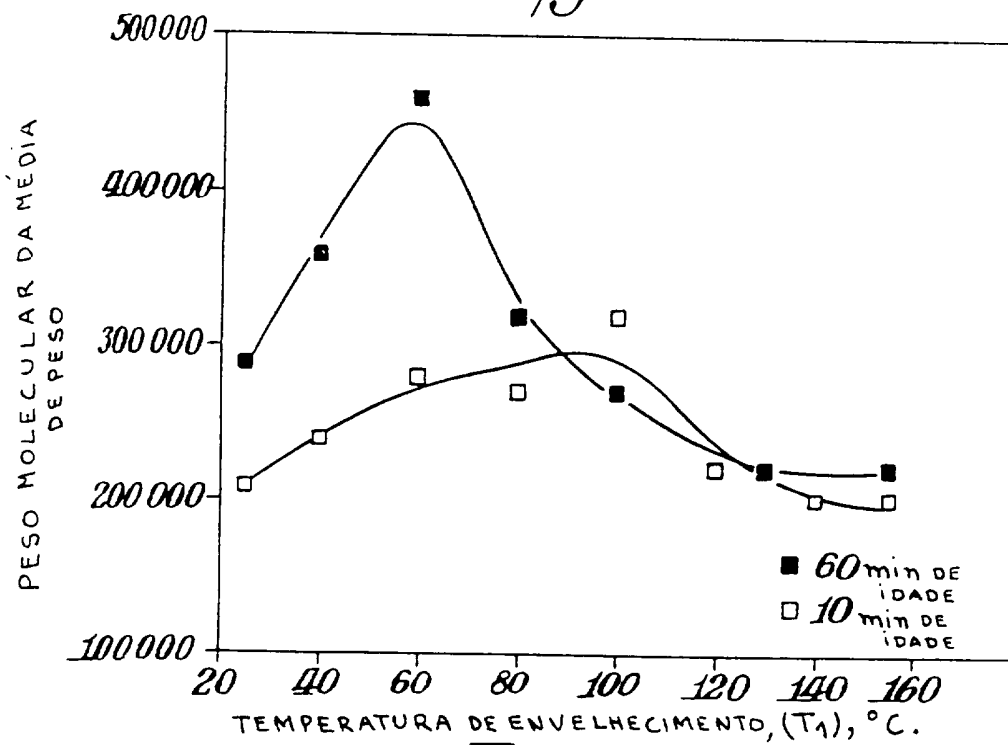
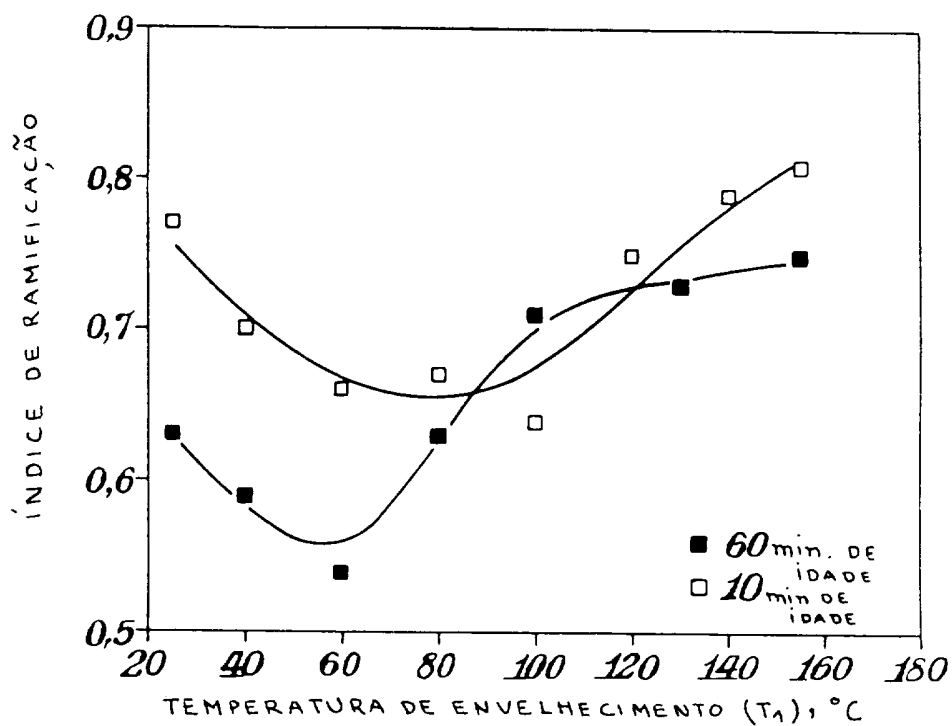
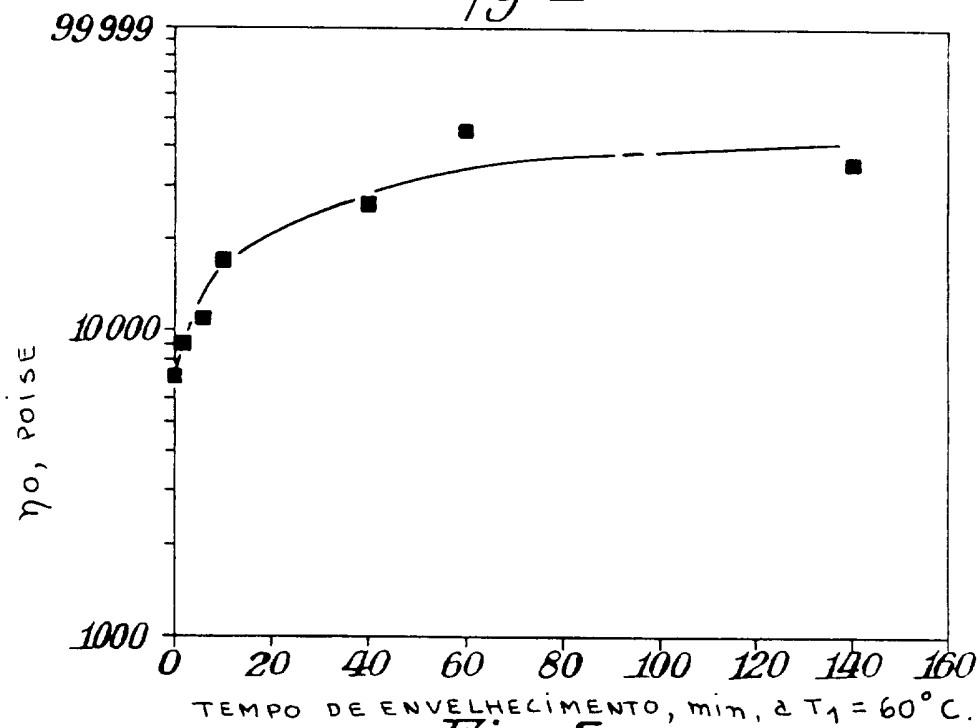


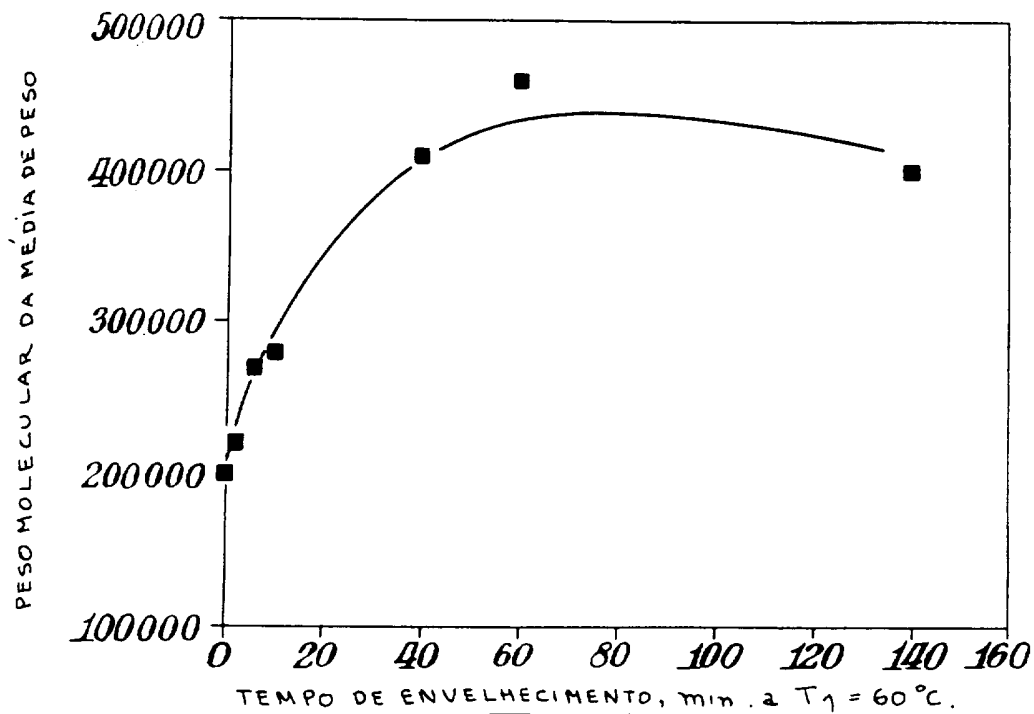
Fig. 3.



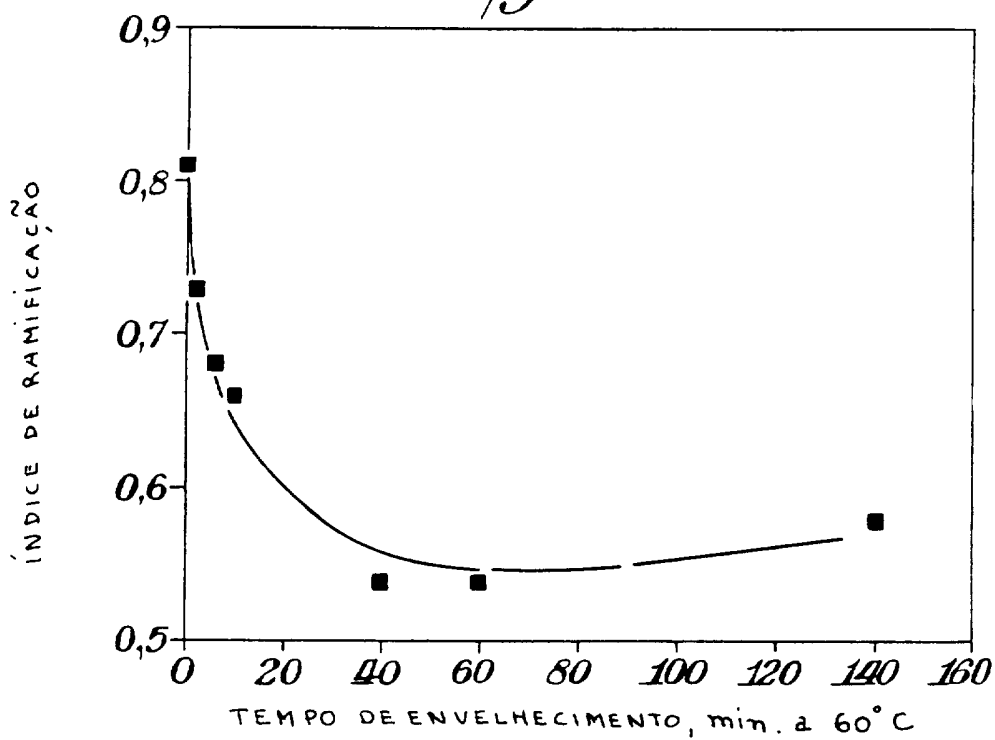
*Fig. 4.*



*Fig. 5.*



*Fig. 6.*



*Fig. 7.*