



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1097960 E**

(51) Classificação Internacional:

C08J 7/12 (2006.01) **B05D 3/04** (2006.01)
B05D 5/04 (2006.01) **C08F 8/20** (2006.01)
B01J 15/00 (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2000.10.31**

(30) Prioridade(s): **1999.11.03 US 0432980**

(43) Data de publicação do pedido: **2001.05.09**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.02.28**
003/2007

(73) Titular(es):

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.
7201 HAMILTON BOULEVARD ALLENTOWN PA
18195-1510 US

(72) Inventor(es):

JOHN PETER HOBBS US
PHILIP BRUCE HENDERSON PT

(74) Mandatário:

ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA MODIFICAR QUIMICAMENTE AS PROPRIEDADES
SUPERFICIAIS DE UM ARTIGO POLIMÉRICO**

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO

"Processo para modificar quimicamente as propriedades superficiais de um artigo polimérico"

O presente invento refere-se a um processo para melhorar as propriedades superficiais de polímeros, tais como melhorar a adesão ou melhorar o escoamento, *i.e.* conduzir líquidos por acção capilar.

As tecnologias existentes para o tratamento da superfície de polímeros incluem raspagem, decapagem, lavagem com solvente, tratamento com poliolefina clorada (CPO), exposição a tratamentos com descarga em coroa ou incandescente, e tratamentos por plasma ou chama. Também existem as tecnologias de fluoração e oxi-fluoração. Cada uma destas tecnologias tem as suas próprias limitações.

Sujeitar a superfície de um polímero a raspagem e decapagem abrasiva (com solvente ou doutro modo) torna difícil a obtenção de um revestimento de tinta macio e lustroso na superfície do polímero depois disso. A lavagem com solvente e os tratamentos com CPO geram volumes grandes de sub-produtos como desperdício e utilizam solventes que contribuem para emissões de compostos orgânicos voláteis se não forem recolhidas e destruídas. Os tratamentos por descarga em coroa e incandescência tendem a envelhecer e a ser ineficazes com o tempo. Os tratamentos de plasma e chama não proporcionam uma modificação homogénea da superfície numa parte convoluta.

São evidentes as desvantagens dos actuais processos de fluoração e oxi-fluoração tendo como objectivo a modificação da superfície. Alguns destes processos necessitam de bastantes aparelhos porque eles envolvem o movimento do gás de flúor de uma câmara de retenção para uma câmara de reacção e de novo de volta. Também podem ser necessários bastantes aparelhos porque estes processos utilizam concentrações muito altas de flúor ou ciclos de tratamento relativamente longos durante os quais a pressão é gradualmente aumentada. À medida que são necessários mais aparelhos, aumentam os custos. Os processos que utilizam flúor colocam um risco para a

segurança porque o flúor é um gás altamente tóxico, altamente corrosivo, e irritante. Qualquer processo que utiliza temperatura, pressão, concentrações e/ou volumes de flúor relativamente elevados é perigoso devido a uma acrescida possibilidade de fogo ou derrame. Por fim, estes processos aumentam o factor poluição devido à quantidade de flúor e/ou sub-produtos de flúor, tais como ácido fluorídrico, que tem de ser recolhido após completar o processo de fluoração.

Foram feitas várias tentativas para melhorar as propriedades superficiais dos polímeros. Por exemplo, em US-A-5654378 (Dehennau et al.) revelam-se artigos incluindo poliolefinas que são tratadas à superfície e pintadas com tintas, tais como tintas de PVC. A superfície do artigo inclui flúor e oxigénio em concentrações tais que a relação atómica de oxigénio/carbono a uma profundidade de 1,5 nm é pelo menos 0,08 e a relação atómica flúor/carbono é pelo menos 90% mas não mais de 290% da relação atómica do oxigénio/carbono.

Em US-A-5654378 refere-se também um processo para o fabrico de tais artigos que envolve um passo de oxidação e um passo de fluoração. Por exemplo, a patente mostra que uma temperatura ambiente, uma pressão de fluoração sub-ambiente ou um processo de fluoração que expõe um polímero a aproximadamente 20 milibares de F_2 durante aproximadamente sete minutos com aumento gradual da pressão de gás ao longo de aproximadamente 5 minutos de 200 milibares a 400 milibares a uma velocidade de 40 milibares por minuto para um tempo total de exposição de flúor de aproximadamente quinze minutos pode proporcionar uma superfície receptiva à tinta, em particular quando o teor de oxigénio à superfície é elevado.

Em EP-A-0502303 divulga-se um processo para o tratamento de objectos com um gás contendo flúor bem como um arranjo para realizar o processo. Em particular, a publicação divulga o desenho do equipamento de fluoração que é desenhado para ser sempre operado num modo de pressão sub-ambiente com o flúor a ser reciclado. É vago no que respeita à velocidade de pressurização.

Em US-A-4752428 (Williams *et al.*) divulga-se um processo para fabrico de artigos moldados por injeção de um polímero termoplástico ou termo-estabilizado numa cavidade de um molde em que uma concentração de flúor e oxigénio é mantida à pressão atmosférica ao mesmo tempo que o polímero está a ser injectado no molde. O processo resulta em artigos moldados tendo características físicas e químicas modificadas, incluindo adesão superficial melhorada.

Em US-A-4764405 (Bauman *et al.*) revela-se um processo para melhorar as propriedades de barreira de substratos termoplásticos. Uma superfície do substrato termoplástico é contactada por uma corrente de gás reactivo tendo uma concentração particular de flúor e oxigénio.

Em US-A-4743419 (Bierschenk) divulga-se um aparelho de filme de fluoração em linha trabalhando em conjunto com um aparelho de extrusão de filme contínuo de polímero. Numa concretização, é introduzido um filme contínuo de polímero numa cabine fechada tendo rolos guia para direccionar o filme para uma abertura. O filme passa à volta de um rolo formado de níquel sinterizado para permitir a impregnação de gases de uma superfície do filme com um caudal de gás incluindo flúor. O gás actua na face exposta do filme, mudando a superfície do filme de polímero, proporcionando assim uma superfície relativamente espessa do filme melhorado. Após exposição ao flúor, o filme passa por um recipiente fechado em vácuo tendo uma face aberta para retirar para fora o flúor não reagido para ser recolhido e reciclado. O filme emerge da cabine fechada tendo uma superfície modificada e a cabine é evacuada com uma pressão ligeiramente negativa.

Em US-A-4484954 (Taracon) divulga-se um processo para a halogenação de um material sólido polimérico ou metálico. É introduzido um halogéneo numa câmara evacuada e recirculado.

Em US-A-4404256 (Anand *et al.*) referem-se superfícies de poliolefinas fluoradas a baixa energia e a polímeros fluorados produzidos com isso. Esta patente ensina a fluorações de plasma de superfícies para obter superfícies levemente fluoradas sem oxigénio de menos de 200 Angstroms (20nm).

Em US-A-4296151 e 4237156 (Boultinghouse) divulga-se em cada uma o tratamento da superfície de um artigo sólido feito a partir de um polímero, tal como poliolefina ou poli-estireno, com um gás contendo flúor para tornar o artigo receptivo à adesão.

Em US-A-4142032 (D'Angelo) divulga-se um processo para atingir melhorias significativas nas propriedades de barreira de artigos poliméricos tais como filmes e recipientes por tratamento superficial quer com flúor quer com bromo.

Em US-A-4081574 (Hawkins et al.) divulga-se um aparelho e o processo para a exposição de artigos a fluidos de gases reactivos para alterar as suas características superficiais. Os artigos são expostos a um ou mais fluidos que são transferidos para a frente e para trás de uma câmara de reacção para um tanque de armazenagem. À medida que os fluidos são transferidos, eles passam através de uma rede desenhada para remover os sub-produtos da reacção sem afectar os fluidos reagentes valiosos. Como os fluidos podem ser transferidos sob vácuo e a reacção global pode ter lugar a temperatura relativamente baixa, o processo proporciona um método conveniente e seguro para manejar fluidos reactivos. O processo é particularmente útil para a fluoração de uma variedade de artigos tais como recipientes de plástico, garrafas para aerossol e filmes para melhorar as suas barreiras de resistência a solventes e gases.

Em US-A-4020223 (Dixon et al.) divulga-se a modificação superficial de fibras de poliolefina e poli-acrilonitrilo utilizando misturas de flúor elementar e de baixo oxigénio para melhorar a libertação de óleo e as características de transporte da humidade.

Em US-A-4009304 (Dixon et al.) divulga-se um processo para melhorar a adesão de filamento de poliéster, cordão ou tecido de adorno e objectos de borracha reforçada com poliéster tais como pneus. A melhoria na adesão é conseguida com a fluoração do filamento de poliéster, do cordão ou tecido de adorno antes da incorporação dentro do pneu ou dos objectos de borracha.

Em US-A-3988491 (Dixon *et al.*) divulga-se um processo para melhorar a receptividade de corante e as propriedades de libertação de sujidade e nódoas de materiais formados de fibras, tais como poliésteres e poliamidas. As propriedades melhoradas são alcançadas sujeitando as fibras a tratamento com flúor na presença de pouco ou nenhum oxigénio durante pequenos períodos de tempo.

Em US-A-3413266 (Saines *et al.*) divulga-se a fluoração de filmes de polycarbonato utilizando flúor elementar a pressões sub-ambientais.

Em US-A-2811468 (Joffre) divulga-se o pós-tratamento de filmes de polietileno e recipientes para melhorar as propriedades de barreira a gases.

Em US-A-2715075 (Wolinski) divulga-se um processo para o tratamento de superfícies de estruturas de polietileno, particularmente filme de polietileno, para promover a adesão a isso de tintas de impressão e vários outros materiais.

Em US-A-2502841 (Henderson) divulgam-se estruturas de polietileno em que a superfície que é para receber as compressões de tinta foi modificada de modo a que as compressões de tinta seca aderirão firme e tenazmente a isso. A patente também ensina um processo para a preparação de tais superfícies.

Em US-A-4830810 (Ufer *et al.*) divulga-se um processo de moldagem por sopro e fluoração de recipientes plásticos que é realizado essencialmente em três passos incluindo a moldagem por sopro do recipiente a uma pressão pré-determinada num molde fechado mecanicamente com um gás inerte, testar a pressão de fecho do molde num segundo nível de pressão mais elevado com um gás inerte e a seguir introduzir um gás contendo flúor no molde num terceiro nível de pressão.

Em US-A-5487810 (Thurm *et al.*) divulga-se a utilização de plasma de hexafluoreto de enxofre para melhorar as características superficiais dos componentes plásticos para a adesão de revestimentos especialmente revestimentos metálicos. De acordo com estes processos, as superfícies

plásticas são mantidas livres de depósitos ou inclusões de flúor durante o pré-tratamento.

Em US-A-5484651 (Sasaki *et al.*) divulga-se a melhoria da hidrofiliidade de mantas de tecido não tecido de poliolefina por exposição delas a flúor e oxigénio.

Em US-A-5744257 (Carstens) divulga-se um processo para a produção de um material compósito compreendendo um substrato cimenteiro que é fortalecido ou reforçado com material de reforço que adere a isso. A adesão do componente do substrato ao componente do reforço é melhorada sujeitando o componente de reforço a fluoração da superfície antes de colocar os componentes em contacto um com o outro.

As patentes EP-A-0629654 (publicada a 22 de Abril de 1994), DE-A-2412025 (publicada a 19 de Setembro de 1974) e EP-A-0502303 (publicada a 25 de Janeiro de 1992) divulgam processos em que a superfície química de um artigo de polímero é modificada colocando o artigo numa câmara de reacção fechada; evacuando a câmara de reacção para uma pressão negativa; injectando na câmara de reacção um gás de tratamento contendo flúor; deixando o gás de tratamento reagir com a dita região superficial dentro da câmara de reacção fechada; e removendo o gás de tratamento de dentro da câmara de reacção.

Em EP-A-0629654, a câmara de reacção é evacuada para uma pressão absoluta de 200 mbar e depois é introduzida uma mistura de gás de 10% em volume de flúor e 90% em volume de azoto para proporcionar um aumento de pressão na câmara de 100 para 200 mbar/min (1,7 a 3,3, mbar/seg) até que a pressão absoluta tenha subido para 400 mbar. Tendo em atenção o gás residual na câmara evacuada, o gás de tratamento contém 3-5% em volume de flúor e 10-16% em volume de oxigénio. O tempo de exposição ao gás de tratamento é desde 10 a 180 segundos e o gás de tratamento está a 333 até 400 mbar.

Apesar dos processos mencionados acima poderem ser adequados para os fins planeados, seria um avanço significativo na arte proporcionar um processo para tornar a superfície de um polímero aderente a outros materiais pela

sua exposição a um gás de flúor, em que o processo possa ser realizado num ciclo de tempo relativamente mais curto, com uma sua concentração relativamente mais baixa.

É desejado ter um processo para melhorar as propriedades superficiais de polímeros que reduza a quantidade de gás de tratamento utilizado durante o processo.

É ainda desejado ter um processo para melhorar as propriedades superficiais de polímeros que reduza o tempo do ciclo de tratamento durante o processo.

É ainda mais desejado ter um processo para melhorar as propriedades superficiais de polímeros que ultrapassa as desvantagens da arte anterior.

É ainda mais desejado ter um processo para melhorar as propriedades superficiais de polímeros que é mais simples e mais económicas que a arte anterior.

É ainda mais desejado ter um processo para melhorar as propriedades superficiais de polímeros que são mais fiáveis em operação que a arte anterior.

É ainda mais desejado ter um processo para tratar a superfície de um polímero para tornar a superfície receptiva a outros materiais tais como adesivos, colas, revestimentos, pinturas, tintas e decorações.

É ainda mais desejado ter um processo para tratar a superfície de um polímero para tornar a superfície receptiva à adesão com outros polímeros diferentes.

É ainda mais desejado ter um processo para melhorar as propriedades superficiais de polímeros num ciclo de tempo reduzido.

É ainda mais desejado ter um processo para melhorar a adesão à superfície de polímeros que requerem a utilização de concentrações de gás de tratamento mais baixas.

É ainda mais desejado ter um processo para melhorar a adesão à superfície de polímeros em que o gás tóxico de tratamento pode ser evacuado mais facilmente a partir do tanque de reacção.

É ainda mais desejado ter um processo para melhorar a adesão à superfície de polímeros em que o gás tóxico de tratamento pode ser tratado mais fácil e economicamente.

É ainda mais desejado ter um processo para melhorar a adesão à superfície de polímeros que permite a utilização de um tanque de reacção mais pequeno.

É também desejado ter um processo para melhorar a adesão à superfície de polímeros que resulta na distribuição mais uniforme do gás de tratamento ao longo da câmara de reacção.

O presente invento revela processos para modificar a química da superfície de um artigo tendo pelo menos uma região superficial que inclui pelo menos um polímero. O invento envolve a exposição do artigo a um tratamento com gás numa câmara de reacção. São necessárias concentrações do gás de tratamento mais baixas para alcançar as mesmas propriedades superficiais melhoradas como as que são alcançadas com a arte anterior. De igual modo, são necessários ciclos de tempo mais curtos para alcançar as mesmas propriedades superficiais melhoradas tais como as alcançadas segundo a arte anterior. Para além disso, como são utilizadas concentrações do gás de tratamento mais baixas, a evacuação da câmara de reacção é mais fácil, e são geradas quantidades de desperdício mais baixas, tornando o manuseamento menos dispendioso.

Uma primeira concretização inclui múltiplos passos. O primeiro passo é colocar um ou mais artigos numa câmara de reacção fechada, que é evacuada para uma pressão negativa adequada. Após evacuação, é injectado um gás de tratamento na câmara de reacção a uma velocidade de pressurização de não menos de 5 kPa (50 milibares) por segundo, tendo o gás de tratamento uma composição pré-determinada compreendendo essencialmente um ou mais componentes que são reactivos com os artigos dentro da câmara de reacção fechada. O gás de

tratamento é deixado reagir com os artigos dentro da câmara de reacção fechada. O gás de tratamento é depois removido de dentro da câmara de reacção e é substituído com um gás inerte a uma pressão próxima da atmosférica. Finalmente, os artigos tratados são removidos da câmara de reacção. O processo descrito aqui pode ser utilizado para melhorar a adesão dos artigos com outros materiais tais como pintura, adesivos ou polímeros diferentes. Em alternativa, o processo pode ser utilizado para melhorar a capacidade de torção dos artigos.

Os artigos a ser tratados superficialmente de acordo com este invento incluem pelo menos uma superfície que é formada de um polímero que é sensível a modificação da superfície por tratamento com gás. A superfície polimérica pode ser de um polímero termoplástico ou termo-estabilizado. O material polimérico pode ser de natureza elastómera. A superfície polimérica pode ser formada de, por exemplo, um polímero ou copolímero de olefinas, estirenos, dienos, epóxis, fluoreto ou cloreto de vinilo ou de vinilideno, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliacetais, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliamidas, poliimidazidas, polissulfonas, éteres de polifenileno, ou poliarilétercetonas e suas misturas que são reconhecidos como sensíveis à modificação superficial.

Na primeira concretização, o gás de tratamento é uma mistura de flúor e oxigénio num diluente de gás inerte. Por exemplo, a mistura pode incluir desde 0,01% a 1% de flúor e desde 0,01% a 21% de oxigénio. Possíveis diluentes incluem mas não estão limitados a dióxido de carbono, SF_6 , azoto, ar seco, árgon, e hélio.

Na primeira concretização, o gás de tratamento é armazenado num tanque de armazenagem antes de ser transferido para a câmara de reacção. Numa variação, o tanque de armazenagem pode ser de um volume fixo com o gás de tratamento armazenado aí a ser mantido a uma pressão acima da atmosférica. De acordo com esta variação, a câmara de reacção é mantida a uma pressão negativa. Quando o tanque de armazenagem é colocado em comunicação com a câmara de reacção, o gás de tratamento é injectado rapidamente na câmara de reacção através da equalização da pressão. Numa

outra variação, o tanque de armazenagem pode ser de uma construção que permite que o seu volume diminua, tal como um pistão dentro dum cilindro ou uma construção tipo balão de gás. De acordo com esta variação, o gás de tratamento é injectado rapidamente na câmara de reacção com diminuição do volume do tanque de armazenagem por movimento do pistão dentro do cilindro ou compressão do balão de gás em vez de ser através da equalização da pressão.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é injectado numa câmara de reacção por pulverização ou vaporização para garantir uma boa distribuição do gás de tratamento sobre a superfície dos artigos colocados dentro da câmara de reacção.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é mantido em contacto estático com o artigo.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é agitado dentro da câmara de reacção para garantir uma boa distribuição do gás de tratamento sobre a superfície dos artigos colocados dentro da câmara de reacção.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é injectado rapidamente até que a câmara de reacção atinge uma pressão absoluta de aproximadamente 900 milibares.

Numa outra variação da primeira concretização, a câmara de reacção é evacuada para uma pressão absoluta de não mais de 200 milibares e preferivelmente não mais de 10 milibares antes da injeção do gás de tratamento na câmara de reacção.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é injectado rapidamente na câmara de reacção dentro de um período de tempo de cerca de um segundo.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é injectado rapidamente na câmara de reacção a uma velocidade suficiente para provocar um aumento de temperatura dentro da câmara de reacção de pelo menos cinco graus Celsius (5°C).

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é deixado reagir com os artigos colocados dentro da câmara de reacção durante pelo menos 0,5 segundos e não mais de dez segundos.

Numa outra variação da primeira concretização, o passo de remoção do gás de tratamento de dentro da câmara de reacção inclui o sub-passo de circulação de uma quantidade pré-determinada de um gás inerte através da câmara de reacção após a reacção.

Numa outra variação da primeira concretização, o passo de remoção do gás de tratamento de dentro da câmara de reacção inclui os sub-passos de criação de um vácuo dentro da câmara de reacção e a seguir a isso circulação de uma quantidade pré-determinada de um gás inerte através da câmara de reacção.

Numa outra variação da primeira concretização, o passo de injectar rapidamente um gás de tratamento dentro da câmara de reacção inclui o sub-passo de pressurização da câmara de reacção a uma velocidade de pressurização de não menos de 100 milibares por segundo, em que a concentração de flúor no gás de tratamento é menos de 20%.

Numa outra variação da primeira concretização, o passo de injectar rapidamente um gás de tratamento dentro da câmara de reacção inclui o sub-passo de pressurização da câmara de reacção com o gás de tratamento a uma velocidade de pressurização de entre 500 milibares por segundo e 8000 milibares por segundo. De acordo com esta variação, o gás de tratamento é injectado dentro da câmara de reacção em menos de dois segundos e a concentração de flúor no gás de tratamento é de aproximadamente 100 ppm. O gás de tratamento é deixado reagir com os artigos dentro da câmara de reacção fechada durante um período de tempo de aproximadamente cinco segundos.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é injectado na câmara de reacção a uma velocidade de pressurização pré-determinada de mais de 200 milibares por segundo e mais preferivelmente mais de 500 milibares por

segundo.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é injectado rapidamente dentro da câmara de reacção durante um período de tempo de cerca de cinco segundos.

Numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é injectado rapidamente dentro da câmara de reacção durante um período de tempo de cerca de dez segundos.

Ainda numa outra variação da primeira concretização, o gás de tratamento é removido da câmara de reacção por evacuação.

Uma segunda concretização tem um passo para além dos passos na primeira concretização. O passo adicional é pré-aquecer o gás de tratamento a uma temperatura seleccionada, e.g. na gama de 30 a 60 graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), enquanto o gás de tratamento está contido dentro do tanque de armazenagem. Numa variação desta segunda concretização, o gás de tratamento pode ser pré-aquecido logo que ele deixou o tanque de armazenagem e está a ser injectado rapidamente dentro da câmara de reacção.

Uma terceira concretização tem um passo para além dos passos na primeira concretização. O passo adicional é monitorizar a pressão dentro da câmara de reacção e dentro do tanque de armazenagem durante os passos de evacuação da câmara de reacção, injeção do gás de tratamento, e reacção do gás de tratamento com os artigos colocados dentro da câmara de reacção.

Uma quarta concretização tem um passo para além dos passos da primeira concretização. O passo adicional é introduzir um gás de neutralização dentro da câmara de reacção para reduzir a toxicidade do gás de tratamento antes de remover o gás de tratamento de dentro da câmara de reacção. Numa variação da quarta concretização, o gás de tratamento inclui uma concentração de flúor e o gás de neutralização inclui uma concentração de hidrogénio. O gás de neutralização reage com o gás de tratamento dentro da câmara

de reacção para formar ácido fluorídrico.

Nos desenhos em anexo:

A Figura 1 é um diagrama esquemático de um aparelho para a prática do processo do presente invento; e

A Figura 2 é um gráfico ilustrando a elevação de temperatura devida ao aquecimento adiabático numa câmara de reacção fechada.

O processo inclui a colocação do polímero dentro de uma câmara de reacção fechada e exposição da superfície do polímero a gás de tratamento contendo flúor, sendo o gás de tratamento introduzido dentro da câmara de reacção a uma velocidade suficiente para provocar um aumento de temperatura dentro da câmara devido à compressão rápida do gás de tratamento. Verificou-se que este aumento de temperatura, daqui em diante referido como aquecimento adiabático, aumenta a velocidade de fluoração da superfície polimérica.

Com referência agora aos desenhos, é mostrado na Figura 1 um diagrama de circulação (10) ilustrando uma concretização preferida do processo do presente invento. A câmara de reacção 12 pode ser de qualquer dimensão adequada, e.g. 100 litros, e de forma a permitir a fácil colocação e remoção de um ou mais artigos a ser tratados superficialmente. A câmara de reacção 12 pode ser formada de qualquer material adequado, e.g. aço inoxidável, e pode ser de qualquer construção conhecida na arte.

Os artigos a serem tratados superficialmente incluem pelo menos uma região superficial formada de um polímero sensível à modificação superficial, incluindo mas não limitado a polímeros e copolímeros, sejam de natureza termoplástica ou termo-estabilizada, de olefinas, estirenos, dienos, acrilonitrilo, epóxis, cloreto ou fluoreto de vinilo ou vinilideno, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliacetais, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliamidas, polissulfonas, éteres de polifenileno, poliarilétercetonas ou similares e suas misturas que são reconhecidas como sensíveis à modificação superficial. De igual modo, artigos tendo pelo

menos uma região superficial formada de um material elastómero, incluindo mas não limitado a termoplásticos ou termo-estabilizados, vulcanizados ou não vulcanizados, polímeros e copolímeros de elastómeros de olefinas, incluindo olefinas cloradas e parcialmente fluoradas, estirenos, dienos, ou acrilonitrilo, podem ser tratados superficialmente de acordo com o processo do presente invento. Artigos exemplificativos que beneficiam com o tratamento superficial do presente invento incluem, mas não estão limitados a, pára-choques para automóveis, invólucros reflectores de luzes de mudança de direcção, painéis de berço, ferramentas manuais, juntas, células electroquímicas ou membranas de separação, artigos plásticos em folha, e fibras para serem fabricadas em produtos finais. Os artigos a tratar superficialmente são colocados na câmara de reacção 12 antes da introduzir o gás de tratamento na câmara de reacção 12.

Depois dos artigos estarem colocados na câmara de reacção 12, a câmara de reacção é evacuada para uma pressão negativa adequada para remover substancialmente o ar ambiente. A câmara de reacção 12 deve ser evacuada para uma pressão não superior a 200 milibares e preferivelmente não superior a 10 milibares. Uma porção do ar ambiente original pode ser deixada na câmara de reacção para fornecer oxigénio à superfície de tratamento.

Com referência à Figura 1, uma fonte de gás de tratamento 15 contém uma concentração em flúor (F_2), preferivelmente 1%, e uma concentração de oxigénio (O_2), preferivelmente 21%, num diluente a ser proporcionado a um nível de pressurização pré-determinado, e.g. 60 psi manométricos. Podem ser utilizadas outras concentrações de flúor, e.g. qualquer concentração de flúor de 0,01% até 20%. Do mesmo modo, podem ser utilizadas outras concentrações de oxigénio, e.g. qualquer concentração de oxigénio de 0,01% até 21%. O diluente pode ser qualquer gás inerte e preferivelmente é dióxido de carbono, SF_6 , azoto, árgon, ou hélio. Contudo, podem ser utilizados outros gases atmosféricos como um diluente. O gás de tratamento circula da fonte 15 através da conduta de alimentação 20 para um arranjo de válvulas convencional 25, e.g. uma ou mais válvulas de isolamento ou válvulas de bola. O arranjo de válvulas 25 dirige o caudal do gás de tratamento em uma de

duas direcções. Na primeira direcção, o arranjo de válvulas 25 dirige o gás de tratamento da conduta de alimentação 20 no sentido descendente através da conduta de alimentação 30 e para dentro do tanque de armazenagem 35.

O tanque de armazenagem 35 pode ser de qualquer volume adequado que impedirá o sobre-enchimento da câmara de reacção 12 durante a equalização da pressão do tanque de armazenagem 35 com a câmara de reacção 12. Assim, na determinação do volume do tanque de armazenagem 35, devem ser tomados em consideração parâmetros incluindo, mas não limitados a, o volume da câmara de reacção 12, a pressão negativa a que a câmara de reacção 12 será evacuada antes da equalização das pressões, e o nível da pressurização do gás de tratamento a ser armazenado no tanque de armazenagem 35. O tanque de armazenagem 35 pode ser de um volume fixo ou pode ser de uma construção que permite que o seu volume possa diminuir, tal como uma construção tipo pistão-num-cilindro. Segundo a construção tipo pistão-num-cilindro ou balão compressível, em vez de pressurizar a câmara de reacção 12 por meio de equalização da pressão, o gás de tratamento pode ser injectado rapidamente do tanque de armazenagem na câmara de reacção com utilização do pistão para ejectar o gás de tratamento de dentro do tanque de armazenagem. De acordo com uma construção tipo balão compressível, em vez de se pressurizar a câmara de reacção 12 por meio de equalização da pressão, o gás de tratamento pode ser injectado rapidamente desde o tanque de armazenagem para dentro da câmara de reacção por compressão do balão com pressão exterior.

O tanque de armazenagem 35 é pressurizado com gás de tratamento para um nível de pressurização pré-determinado acima da pressão atmosférica, e.g. 2 bar. Por razões de segurança, logo que a pressão dentro do tanque de armazenagem 35 tenha atingido o nível pré-determinado, o arranjo de válvulas 25 deve ser movido para isolar o tanque de armazenagem 35 da fonte 15 do gás de tratamento. Para além disso, o tanque de armazenagem 35 permanece mecanicamente isolado da câmara de reacção 12 até que o tanque de armazenagem 35 tenha sido pressurizado para o seu nível pré-determinado. No caso de a pressão do gás de tratamento dentro da conduta de alimentação 30 exceder um máximo da pressão de

operação, o gás de tratamento pode ser escoado para um depurador de gás (não mostrado) por vias conhecidas na arte.

Uma vez que tenha sido determinado que o nível de pressão pré-determinado foi atingido dentro do tanque de armazenagem 35, o gás de tratamento pode ser injectado rapidamente dentro da câmara de reacção 12 por equalização da pressão ou por outros meios discutidos acima. Em particular, os arranjos de válvulas 25 e 37 podem ser ligados para conduzir o gás de tratamento armazenado dentro do tanque de armazenagem 35 através das condutas de alimentação 30, 40 e 50 e para a câmara de reacção 12. Devido ao diferencial de pressão existente entre o tanque de armazenagem 35, que foi pressurizado bem acima da pressão atmosférica, e a câmara de reacção 12, que foi evacuada para abaixo da pressão atmosférica, o gás de tratamento circula rapidamente do tanque de armazenagem 35 para a câmara de reacção 12, elevando a pressão dentro da câmara de reacção 12 até à pressão atmosférica. A introdução do gás de tratamento desta maneira é conhecida como equalização de pressão.

A transferência rápida do gás de tratamento dentro da câmara de reacção 12 e a compressão aí dentro provocam o aquecimento adiabático dentro da câmara de reacção para acelerar a desejada modificação superficial. Para obter o aquecimento adiabático, o gás de tratamento deve ser injectado dentro da câmara de reacção 12 a uma velocidade de não menos de 50 milibares por segundo. É preferível injectar o gás de tratamento dentro da câmara de reacção a velocidades consideravelmente mais altas, e.g. mais de 200 milibares por segundo, e mais preferivelmente a uma velocidade de pressurização de mais de 500 milibares por segundo. Em qualquer caso, o gás de tratamento deve ser injectado dentro da câmara de reacção de um modo que ele provocará um aumento de temperatura dentro da câmara de reacção devido ao aquecimento adiabático de pelo menos cinco graus Celsius (°C). A introdução do gás de tratamento dentro da câmara de reacção 12 através de pressurização rápida proporciona uma distribuição mais uniforme do gás de tratamento dentro da câmara e resulta em melhoria da uniformidade da adesão superficial melhorada da superfície do artigo tratado aqui. De acordo com processos da arte anterior, pode resultar

adesão aos salpicos quando o gás de tratamento é circulado através de uma câmara de reacção aberta à pressão atmosférica.

Embora seja preferível que a equalização de pressão ocorra dentro de um período de tempo curto, e.g. menos de um segundo, o aquecimento adiabático pode também ser alcançado quando a equalização de pressão ocorre ao longo de períodos de tempo mais compridos, e.g. cinco segundos ou mesmo uns dez segundos. É claro que quando a equalização de pressão tem lugar durante um período de tempo mais comprido, ocorre menos aquecimento adiabático dentro da câmara de reacção 12. Assim, quando a equalização de pressão demora mais tempo, para obter o mesmo grau de modificação superficial, um ou mais de outros parâmetros têm de ser ajustados de acordo, tais como aumentar a concentração de flúor no gás de tratamento e/ou o aquecimento do gás de tratamento antes da injeção rápida dentro da câmara de reacção 12 e/ou aumentar o tempo de exposição do artigo ao gás de tratamento. O processo de introduzir o gás de tratamento dentro da câmara de reacção 12 por equalização rápida de pressão resulta geralmente numa boa mistura do gás de tratamento com os artigos colocados aqui. Pode ser necessário complementar este processo de introduzir o gás por vaporização para garantir uma boa distribuição do gás de tratamento sobre a superfície dos artigos colocados dentro da câmara de reacção 12.

Após equalização da pressão, o gás de tratamento é mantido em contacto com a uma ou mais superfícies poliméricas dos artigos durante um período pré-determinado de tempo para completar a desejada modificação superficial. Preferivelmente, o gás de tratamento é deixado reagir com os artigos dentro da câmara de reacção durante pelo menos 0,5 segundos e não mais de dez segundos. Para obter o mesmo grau de modificação superficial ao mesmo tempo que se diminui o tempo em que os artigos são expostos ao gás de tratamento, outros parâmetros têm de ser ajustados de acordo, tais como aumentar a velocidade de pressurização ou aumentar a concentração de flúor no gás de tratamento.

O gás de tratamento pode ser mantido estaticamente em contacto com a superfície polimérica ou pode ser agitado

dentro da câmara de reacção 12. A agitação do gás contribuirá para a correcção de quaisquer não uniformidades na distribuição do gás que possa existir dentro da câmara de reacção. Como está a ocorrer o aquecimento adiabático, é necessário menos tempo de exposição para obter as mesmas características superficiais.

Por exemplo, injectando rapidamente dentro da câmara de reacção 12 um gás de tratamento tendo uma concentração em flúor de 100 ppm resultando num aumento de pressão dentro da câmara desde 500 milibares a 8000 milibares por segundo e a seguir a isso expondo os artigos colocados aí dentro ao gás de tratamento durante um período de cinco segundos, pode ser alcançado um tratamento superficial mais benéfico que circulando o mesmo gás de tratamento tendo a mesma concentração em flúor através de uma câmara de reacção aberta isobaricamente durante o mesmo período de tempo.

Com referência outra vez à Figura 1, o tanque de armazenagem 35 é proporcionado com um elemento de aquecimento opcional 37. O gás de tratamento colocado dentro do tanque de armazenagem 35 pode ser aquecido para uma temperatura seleccionada, e.g. na gama de 30 a 60 graus Celsius (°C), antes de ser injectado na câmara de reacção 12. O elemento de aquecimento 39 pode ser colocado opcionalmente dentro ou sobre a conduta de alimentação 50 para aquecer o gás de tratamento ao mesmo tempo que está a ser injectado dentro da câmara de reacção 12.

Finalmente, em um ou mais passos, o gás de tratamento residual e os sub-produtos do gás são retirados da câmara de reacção através da conduta de exaustão 60 para um aparelho de escoamento 65. O gás de tratamento pode ser removido da câmara de reacção 12 em uma de várias maneiras. De acordo com um primeiro processo de evacuação, a câmara de reacção 12 pode ser evacuada uma ou mais vezes para remover o gás de tratamento até que tenha sido atingido um nível tolerável de gases residuais perigosos dentro da câmara de reacção 12. Como de acordo com o invento são utilizadas concentrações de flúor mais baixas, são necessários menos passos de evacuação e o equipamento de evacuação pode ser menos robusto. Uma porção deste gás pode ser recuperada para reutilização por

processos conhecidos na arte anterior. Tais processos são mostrados, por exemplo, em US-A-4439126 (Fukushima *et al.*).

De acordo com o segundo processo de evacuação, uma quantidade pré-determinada de um gás inerte é circulada através da câmara de reacção 12 para limpar da câmara de reacção 12 quaisquer gases perigosos residuais. Qualquer gás inerte adequado pode ser utilizado para purgar a câmara de reacção 12, como azoto à pressão ambiente ou preferivelmente ar ambiente filtrado. Uma fonte ou alimentação de gás de purga 33 é injectada na câmara de reacção através da conduta de purga 55, através do arranjo de válvulas 37 e através da conduta de alimentação 50. Preferivelmente, uma quantidade de gás de purga inerte igual a pelo menos três volumes da capacidade da câmara de reacção deve ser circulada através disso para garantir a remoção de quaisquer e todos os gases perigosos. Se bem que a conduta de alimentação 50 seja mostrada como alimentando quer o gás de tratamento quer o gás inerte para purga, deve ser entendido que preferivelmente, o gás de purga deve ser introduzido na câmara de reacção 12 através de uma conduta de alimentação separada e isolada da conduta de alimentação 50 para impedir a introdução do flúor residual que permanece dentro da linha de alimentação 50 dentro da câmara de reacção 12 durante a purga da câmara de reacção 12. Em alternativa, de acordo com este processo, a câmara de reacção 12 pode ser evacuada uma ou mais vezes antes da circulação do gás inerte através disso.

De acordo com um terceiro processo de evacuação, o gás de tratamento dentro da câmara de reacção pode ser neutralizado fazendo-o reagir com um gás neutralizante adequado tal como hidrogénio para formar ácido fluorídrico e a seguir a isso recuperar o gás neutralizado da câmara de reacção 12 através da conduta de exaustão 60 para um aparelho de escoamento 65. As quantidades residuais de flúor que ficaram dentro das condutas de alimentação 20, 30, 40 e 50 podem ser isoladas ou removidas por meios conhecidos na arte para impedir a exposição ao flúor logo que a câmara de reacção 12 é aberta. A seguir a isso, a câmara de reacção 12 pode ser aberta e os artigos removidos.

Será óbvio para os peritos na arte que certas alterações podem ser feitas nos processos descritos acima sem sair do âmbito do invento, como definido nas reivindicações anexas. É assim entendido que todas as matérias aqui reveladas serão interpretadas como apenas ilustrativas e não como limites do âmbito do pensamento protegido. Além disso, o processo do presente invento não é para ser limitado por quaisquer Exemplos específicos escritos abaixo incluindo a tabela e a figura a que eles se referem. Ao contrário, estes Exemplos e a Tabela e Figura a que eles se referem são ilustrativos do processo do invento.

Exemplo 1

Este Exemplo serve para demonstrar a subida do aquecimento adiabático de um gás resultando da compressão do gás que ocorre quando o gás é injectado rapidamente dentro de uma câmara de reacção fechada. A câmara de reacção utilizada neste Exemplo é um tubo cilíndrico de aço inoxidável tendo um diâmetro interno de aproximadamente 2,2 centímetros (cm) e um comprimento de aproximadamente 32 cm. A câmara de reacção é equipada com termopar indicador de tipo-J 36 para medir a temperatura dentro da câmara de reacção antes, durante e após a injeção do gás. Cada topo do tubo cilíndrico é fechado com uma tampa final também formada de aço inoxidável. De acordo com este Exemplo, não são colocados artigos na câmara de reacção para tratamento superficial e não é utilizado nenhum gás de tratamento.

A câmara de reacção vazia é selada e evacuada para uma pressão sub-atmosférica de aproximadamente 10 Torr (1,5 kPa). Um tanque de armazenagem de 14 litros é cheio com azoto (N_2) para uma pressão de aproximadamente 900 Torr (120 kPa). A pressão dentro da câmara de reacção é equalizada com a pressão dentro do tanque de armazenagem, fazendo assim com que a câmara de reacção seja rapidamente cheia com N_2 do tanque de armazenagem. A temperatura dentro da câmara de reacção foi monitorizada durante a equalização de pressão. Um gráfico da temperatura da reacção versus tempo é mostrado na Figura 2. Tal como demonstrado pela Figura 2, a temperatura sobe a pique para um máximo devido ao aquecimento adiabático do gás resultando do enchimento rápido da câmara de reacção.

A Figura 2 também demonstra que a temperatura decresce lentamente à medida que o calor é absorvido pelas paredes da câmara de reacção. A variação de temperatura para a reacção é definida como a diferença entre a temperatura máxima observada e a temperatura de partida da câmara de reacção. De acordo com este Exemplo, a variação de temperatura observada foi de 23,7 graus Celsius (°C).

Exemplo 2

Este Exemplo serve para demonstrar o desempenho da adesão de tiras de polietileno de alta densidade fluoroxidado com aquecimento adiabático. Sete conjuntos de tiras, três tiras em cada conjunto, foram colocados na câmara de reacção e feitos reagir com várias concentrações de flúor para vários tempos de exposição. Cada tira era feita de polietileno de alta densidade (HDPE) e media dois centímetros de largura por dez centímetros de comprimento e 0,8 centímetro de espessura. A câmara de reacção utilizada neste Exemplo era a mesma que foi utilizada no Exemplo 1. Para fazer reagir as tiras de HDPE com um gás de tratamento com aquecimento adiabático, o tanque de reacção foi primeiro evacuado para uma pressão sub-atmosférica de aproximadamente 10 Torr (1,5 kPa) e depois cheio para 800 Torr (105 kPa) com o gás de tratamento em menos de um segundo. As várias concentrações de teste do flúor no gás de tratamento de ar seco e os vários tempos de exposição são ilustrados na Tabela 1 abaixo. Após cada reacção, o gás de tratamento foi evacuado da câmara de reacção durante aproximadamente vinte segundos e depois tornada a encher com ar ambiente. A evacuação e o tornar a encher da câmara de reacção foram repetidos. Cada conjunto das três fitas foi analisado para adesão de tinta de acordo com a norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D3359-95, cujos resultados aparecem na Tabela 1 seguinte.

Exemplo Comparativo 3

Este Exemplo serve para demonstrar o desempenho da adesão de tiras de HDPE fluoroxidado na ausência de aquecimento adiabático. Sete conjuntos de tiras, três tiras em cada conjunto, foram colocados dentro da câmara de reacção e feitos reagir com um gás de tratamento sem aquecimento

adiabático. As tiras de HDPE utilizadas neste Exemplo eram das mesmas dimensões que as utilizadas no Exemplo 2. A câmara de reacção utilizada neste Exemplo era a mesma que a que foi utilizada nos dois Exemplos anteriores excepto pelo facto que ela não foi evacuada antes da reacção e foi deixada aberta durante a injeção do gás de tratamento. Foram alimentadas várias concentrações teste de flúor (F_2) em ar seco à temperatura ambiente através da câmara de reacção a uns standard 400 centímetros cúbicos por minuto para os tempos de reacção indicados na Tabela 1. Pelo facto de a câmara de reacção permanecer aberta, não houve variação na pressão dentro da câmara de reacção e assim, não houve variação de temperatura. Após o tempo de reacção, foi alimentado ar seco através da câmara de reacção durante um minuto. A câmara de reacção foi depois evacuada e tornada a encher com ar. Cada conjunto de três tiras foi analisado para adesão de tinta de acordo com ASTM D3359-95. A Tabela 1 resume os resultados desses testes, comparando o desempenho da adesão das tiras feitas reagir com flúor quando ocorreu aquecimento adiabático e quando não ocorreu aquecimento adiabático.

TABELA 1 - Resultados da adesão para tiras de HDPE

Conj.	F_2 /Conc.ar (ppm)	T. Reacção (seg.)	Grau de Adesão ¹	
			Aquec. Adiab.	Sem Aquec. Adiab.
1	100	6	1B	0B
2	200	6	3-4B	0B
3	200	12	5B	4B
4	250	8	5B	3-4B
5	500	3	4-5B	1B
6	500	5	5B	2-3B
7	1000	2	5B	0-5B ²

1. 0B a 5B, 0B = não adesão, 5B = adesão perfeita;

2. Tiras sem desempenho uniforme; tiras na frente da câmara de reacção tinham melhor desempenho.

O presente invento foi estabelecido com respeito por várias concretizações preferidas, mas o âmbito completo do presente invento deve ser determinado pelas reivindicações que se seguem.

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para modificar a química superficial de pelo menos um artigo, tendo o dito artigo pelo menos uma região superficial incluindo pelo menos um polímero, compreendendo os passos de:

- a. colocar pelo menos um artigo numa câmara de reacção fechada;
- b. evacuar a câmara de reacção para uma pressão negativa;
- c. injectar na câmara de reacção um gás de tratamento, compreendendo um ou mais componentes que são reactivos com a dita região superficial;
- d. deixar o gás de tratamento reagir com a dita região superficial dentro da câmara de reacção; e
- e. remover o gás de tratamento de dentro da câmara de reacção,

caracterizado por o gás de tratamento ser injectado dentro da câmara de reacção a uma velocidade de pressurização não inferior a 5 kPa (50 milibares) por segundo.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o dito processo se destina ao tratamento superficial do referido pelo menos um artigo para melhorar a adesão com pelo menos um outro material.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, em que o gás de tratamento compreende flúor.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, em que a concentração do flúor no gás de tratamento é inferior a 20%.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3 ou reivindicação 4, em que o gás de tratamento é uma mistura de flúor e oxigénio num diluente.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que o referido gás de tratamento compreende de 0,01% a 1% de flúor e de 0,01% a 1% de oxigénio.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6, em que o gás de tratamento compreende um diluente seleccionado de dióxido de carbono, SF₆, azoto, ar seco, árgon e hélio.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a câmara de reacção é evacuada para uma pressão absoluta não superior a 20 kPa (200 milibares) antes da injeccção do gás de tratamento na câmara de reacção.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a câmara de reacção é evacuada para uma pressão absoluta não superior a 1 kPa (10 milibares) antes da injeccção do gás de tratamento na câmara de reacção.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o gás de tratamento é injectado rapidamente até que a câmara de reacção atinge uma pressão absoluta de 90 kPa (900 milibares).

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o gás de tratamento é injectado rapidamente na câmara de reacção durante um período de tempo de cerca de um segundo.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o gás de tratamento é injectado na câmara de reacção a uma velocidade suficiente para provocar um aumento de temperatura dentro da câmara de reacção de pelo menos cinco graus Celsius (5°C).

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o gás de tratamento é injectado na câmara de reacção a uma velocidade de pressurização não inferior a 10 kPa (100 milibares) por segundo.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o gás de tratamento é transferido de um tanque de armazenagem para a câmara de reacção por equalização de pressão.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que o gás de tratamento é armazenado acima da pressão atmosférica.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o gás de tratamento é aquecido para uma temperatura seleccionada antes da injeção na câmara de reacção.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que a referida temperatura seleccionada está na gama de 30 a 60 graus Celsius (°C).

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o referido passo de remoção do gás de tratamento de dentro da câmara de reacção inclui a circulação de uma quantidade pré-determinada de um gás inerte através da câmara de reacção.

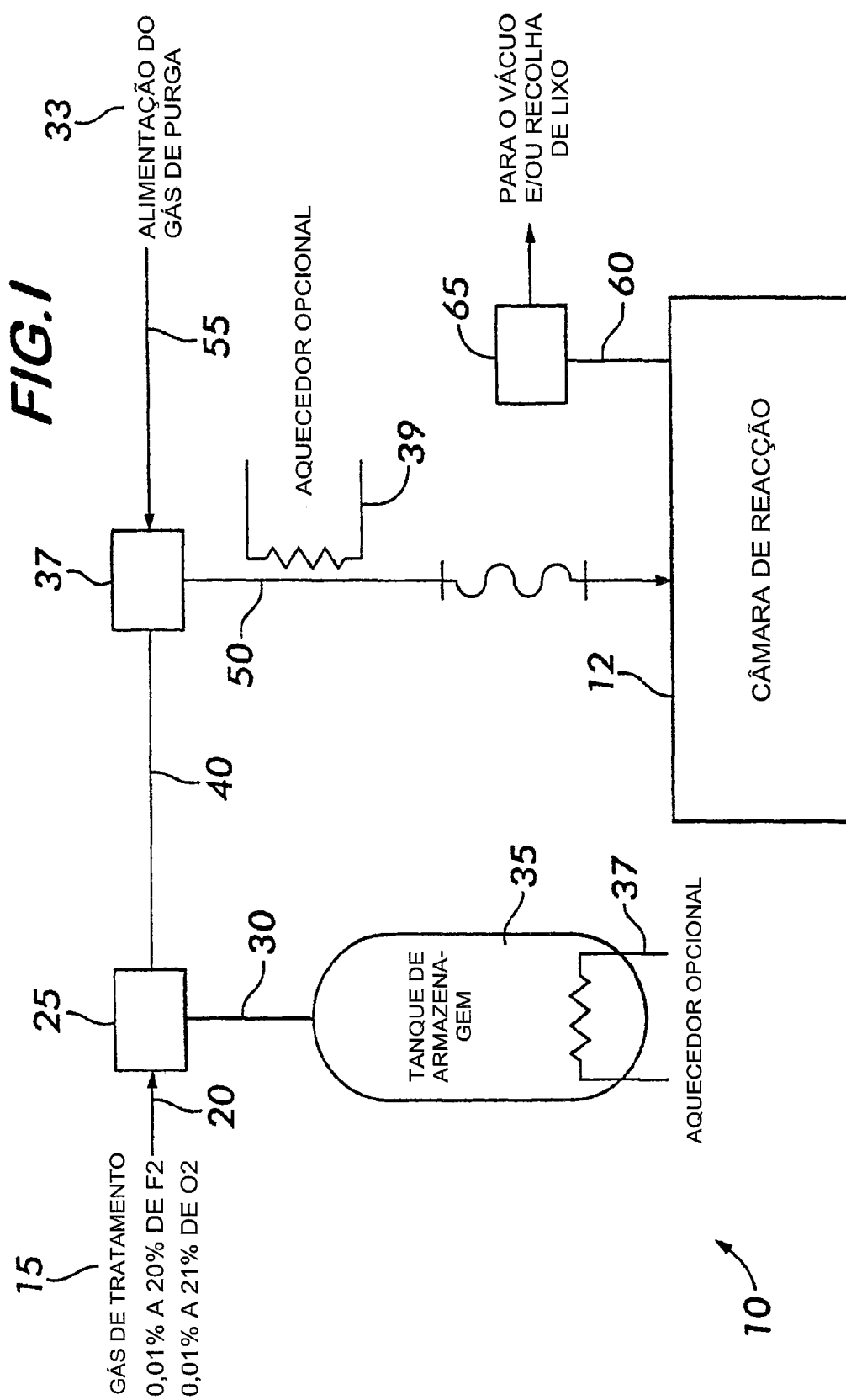
19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o gás de tratamento é deixado reagir com a referida região superficial durante pelo menos 0,5 segundos e não mais de dez segundos.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o referido passo de deixar reagir o gás de tratamento com a referida região superficial inclui a manutenção do gás de tratamento num contacto estático com o pelo menos um artigo.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, em que o referido passo de deixar reagir o gás de tratamento com a referida região superficial inclui a agitação do gás de tratamento dentro da câmara de reacção.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o referido pelo menos um polímero é seleccionado de polímeros ou copolímeros de olefinas, estirenos, dienos, epóxis, acrilonitrilo, fluoreto ou cloreto de vinilo ou vinilideno, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliacetais, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliamidas, poliimidas, polissulfonas, éteres de polifenileno, e poliarilétercetonas.

Lisboa,



AUMENTO DA TEMPERATURA NO REACTOR VAZIO

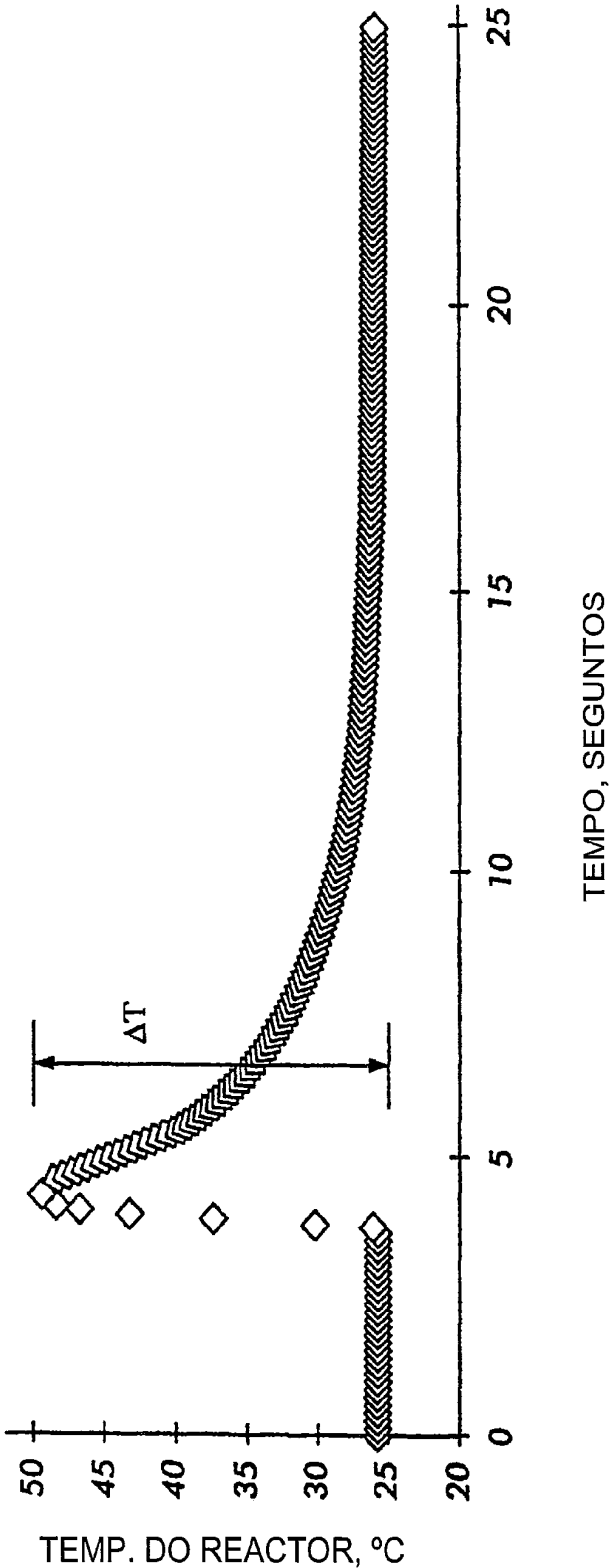


FIG.2