



PATENTE Nº. 85 809

"Processo de preparação de uma composição polimérica e de produção de um contentor moldado por insuflação"

para que

STANDPLASTICS (PROPRIETARY) LIMITED, pre-  
tende obter privilégio de invenção em  
Portugal.

#### R E S U M O

O presente invento refere-se a um processo de preparação de uma composição polimérica caracterizado por se revestir um agente de acoplamento com uma substância de enchimento a qual possui uma densidade na gama de 2 a 3 e uma dimensão média de partícula inferior a 50 micra, representando esta 20 a 55% em peso da composição e em seguida se misturar o material revestido com um polímero seleccionado de entre olefinas, copolíme-ros de olefinas e polímeros de cloreto de vinilo, possuindo o referido agente de acoplamento um grupo capaz de se ligar à su-perfície do agente de enchimento e um segmento organofílico.

O invento refere-se ainda ao processo de produção de contentores de vários tipos, nomeadamente garrafas.



-2-

MEMÓRIA DESCRIPTIVA

Antecedentes da invenção

O presente invento refere-se a um processo de produção de contentores moldados por insuflação.

Produzem-se anualmente em todo o mundo muitos milhões de contentores por moldagem por insuflação. A moldagem por insuflação envolve a extrusão de uma composição de polímeros através de uma matriz para formar um extrusado oco, descontínuo, inflar este extrusado de encontro à superfície do molde para formar o contentor e remover o contentor da superfície do molde. As composições de polímero que se podem utilizar na produção de contentores moldados por insuflação incluem polímeros de olefinas, copolímeros de olefinas e polímeros de cloreto de vinilo.

Têm-se produzido contentores moldados por insuflação contendo uma pequena quantidade de agente de enchimento em partículas tal como carbonato de cálcio. Tanto quanto é do conhecimento do requerente não têm sido produzidos à escala comercial contentores moldados por insuflação contendo mais de 15% em peso de um agente de enchimento em partículas. A razão deste facto é que se se adicionar à composição de polímeros mais de 15% em peso de agente de enchimento inorgânico, o contentor que se obtém apresenta características físicas, químicas e outras, inaceitáveis. Verificou-se, em particular, que a resistência ao impacto, uma característica importante da maior parte dos contentores moldados por insuflação, é gravemente diminuída com teores de agente de enchimento superiores. Em consequência, há um preconceito na técnica em relação ao uso de mais de 15% em peso de agente de enchimento inorgânico nos contentores moldados por insuflação.

Utilizam-se agentes de enchimento em partículas para produzir outros artigos a partir de composições de polímeros. Na moldagem por injeção, por exemplo, podem-se tolerar teores relativamente altos de agente de enchimento inorgânico,



-3-

sem afectar adversamente as propriedades do artigo. As composições podem também incluir um agente de acoplamento como o descrito nas especificações das Patentes Britânicas nºs. 1 525 418, 1 509 283 e 1 515 645. Deve ter-se em atenção o facto das composições descritas nas três especificações das Patentes Britânicas serem todas úteis na moldagem por injeção. Não se sugere em qualquer uma destas especificações que possa ser útil a combinação de um agente de enchimento em partículas e de um agente de acoplamento, nas composições de polímero úteis na produção de contentores moldados por insuflação.

A especificação da Patente Britânica nº. 905 069 descreve uma composição de polímero compreendendo uma poliolefina misturável e um agente de enchimento carbonato, revestido, finamente dividido. O revestimento do agente de enchimento carbonato pode ser um ácido gordo superior. A especificação sugere que as composições podem ser úteis para moldagem, insuflação, extrusão e prensagem. Não se sugere que as composições possam ser úteis na produção de artigos moldados por insuflação e não há mesmo qualquer exemplo prático de produção de qualquer artigo conformado particular com a composição.

A publicação da Patente Japonesa nº. 53-132 049 descreve uma composição de polímero contendo um agente de enchimento inorgânico e dibenzilidenosorbitol. É dito que a composição produz artigos formados com um brilho superficial melhorado. Crê-se que o brilho da superfície se deve ao dibenzilidenosorbitol, um material organofóbico e hidrofílico, que migra através do polímero até à superfície do artigo conformado. A especificação constata que a composição pode ser moldada por moldagem por calandragem, moldagem por extrusão, moldagem por injeção e moldagem por insuflação, para produzir películas, folhas e garrafas ocas. Deve-se notar que não se apresenta nenhum exemplo prático, ilustrando a produção de garrafas ocas por moldagem por insuflação das composições. Os índices de fusão dos polímeros usados nos exemplos



-4-

práticos indicam que se produziu, em cada exemplo, um artigo moldado por injecção.

A literatura de patentes também comprehende outras publicações descrevendo composições de polímeros contendo agentes de enchimento inorgânicos e agentes de acoplamento. No entanto nenhuma desta técnica descreve ou sugere que tais composições seriam úteis na produção de contentores moldados por insuflação.

#### Sumário da Invenção

De acordo com o presente invento, apresenta-se um processo de produção de um contentor que comprehende os seguintes passos:

(a) providenciar uma composição de polímero comprehendo um polímero seleccionado de entre polímeros de olefinas, copolímeros de olefinas e polímeros de cloreto de vinilo, tendo 20 a 55% em peso da composição, de um agente de enchimento inorgânico, com uma densidade na gama de 2 a 3 e um tamanho médio de partícula inferior a 50 micra, e de um agente de acoplamento tendo um grupo capaz de se ligar com a superfície do agente de enchimento e tendo um segmento organofílico;

(b) extrusar a composição através de uma matriz para formar um extrusado oco, descontínuo;

(c) inflar o extrusado de encontro à superfície do molde para formar o contentor; e

(d) remover o contentor da superfície do molde.

#### Descrição do desenho

O desenho é um gráfico que ilustra a relação entre o aumento de volume da matriz e o teor em agente de enchimento inorgânico para um sistema de polietileno de elevada densidade (HDPE)/carbonato de cálcio.



-5-

Descrição detalhada da invenção

O processo da presente invenção produz um contentor moldado por insuflação. O contentor pode tomar qualquer forma adequada para reter uma quantidade descontínua de um material, fluido ou de outro tipo, para entrega desde o seu ponto de enchimento até ao seu ponto de utilização. O contentor pode ser rígido ou semi-rígido.

O polímero é escolhido do grupo constituído por polímeros de olefinas, copolímeros de olefinas e polímeros de cloreto de vinilo. O polímero deve, portanto, ser escolhido de modo a ser adequado para produzir um contentor moldado por insuflação. Por exemplo, o polímero pode ser um polietileno com um índice de fusão na gama de 0,05 a 4 graus/minuto, quando testado de acordo com o padrão internacional ISO/R292. O polímero pode também ser um polipropileno com, por exemplo, um índice de fusão na gama de 0,05 a 4 graus/minuto quando testado de acordo com o padrão internacional ISO/DR748. O polímero pode também ser um poli(cloreto de vinilo) com um valor K na gama de 50 a 70.

O valor K do poli(cloreto de vinilo) é uma medida da sua viscosidade num solvente. Estes polímeros são todos exemplos de polímeros que são adequados para a produção de contentores moldados por insuflação.

A composição de polímero, que pode ser usada para moldar por insuflação o contentor, contém uma percentagem em peso de agente de enchimento inorgânico elevada e muito superior do que conseguida na arte anterior. A quantidade de agente de enchimento inorgânico usada, a densidade e o tamanho médio de partícula do agente de enchimento inorgânico são fundamentais para a prática da invenção.

Nos processos de extrusão, as dimensões do extrusado diferem das dimensões da própria matriz devido ao fenômeno conhecido por aumento <sup>de</sup> volume de matriz que resulta da natureza visco-elástica da substância polimérica ou elastomérica. O agente de enchimento inorgânico <sup>que</sup> está presente na composi-



-6-

ção de polímero tem o efeito de reduzir o aumento de volume da matriz da composição. Verificou-se que à medida que se aumenta a quantidade de agente de enchimento inorgânico se diminui o aumento de volume da matriz. Verificou-se ainda que se o agente de enchimento inorgânico tiver uma densidade na gama de 2 a 3 então a taxa de diminuição do aumento de volume da matriz com a adição do agente de enchimento inorgânico é aproximadamente igual à taxa de aumento da densidade da composição à qual foi adicionada o agente de enchimento inorgânico. Esta semelhança nas taxas continua até que o agente de enchimento inorgânico constitua aproximadamente 55% em peso da composição. Em seguida a taxa de diminuição do aumento de volume da matriz aumenta rapidamente. Esta relação está representada graficamente na fig. 1 anexa. A linha A representa a diminuição no aumento de volume da matriz com a adição de agente de enchimento inorgânico e a linha B representa o aumento na densidade da composição com a adição do agente de enchimento inorgânico. Note-se que com mais de cerca de 55% em peso de agente de enchimento inorgânico a taxa de diminuição do aumento de volume da matriz já não é linear e cai rapidamente.

Assim, com estes teores de agente de enchimento inorgânico mais elevados a quantidade do aumento de volume da matriz é insuficiente para produzir um extrusado oco que seja capaz de ser moldado por insuflação em equipamento normal, sendo necessárias modificações neste equipamento o que aumenta consideravelmente a despesa.

Conforme o aumento de volume da matriz diminui, diminui também a quantidade ou volume da composição de polímero a ser extrusada. No entanto a densidade desta composição aumentou à mesma taxa, o que significa que o peso relativo do extrusado permanece essencialmente o mesmo. De facto, verificou-se que o peso relativo do extrusado se mantém dentro de cerca de 10% do peso de um extrusado produzido a partir de um polímero puro. A linha C na figura anexa, ilustra graficamente este ponto. Verificou-se assim que, desde que o



-7-

agente de enchimento inorgânico tenha uma densidade na gama de 2 a 3, se pode produzir o contentor com um peso relativo dentro da variação de 10% do peso relativo de um contentor produzido usando o polímero puro. Dado que há uma quantidade menor de material a ser extrusado, a espessura da parede do contentor com agente de enchimento inorgânico será ligeiramente inferior à da produzida usando o polímero puro. O agente de enchimento inorgânico é consideravelmente mais barato do que o polímero, o que significa que se consegue uma redução no custo do contentor.

O tamanho médio de partícula do agente de enchimento inorgânico deve ser inferior a 50 micra. Para contentores de menos de 10 litros, o tamanho médio de partícula do agente de enchimento inorgânico será geralmente inferior a 5 micra.

O agente de enchimento inorgânico está, de preferência, presente numa quantidade de 25% a 50% em peso da composição. Exemplos de agentes de enchimento inorgânicos adequados são o carbonato de cálcio, o talco, a mica, silicatos, a volastonite, a dolomite e o gesso. É também essencial para a invenção que a composição de polímero contenha um agente de acoplamento sem o qual o elevado teor em agente de enchimento inorgânico não pode ser tolerado. O agente de acoplamento tem um grupo capaz de se ligar à superfície do agente de enchimento. Este grupo é de natureza polar e ligar-se-á ao agente de enchimento por forças físicas, ou forças químicas, ou uma combinação destas. O agente de acoplamento terá também um segmento organofílico que é de natureza não polar e que será compatível com o polímero. Deste modo o agente de enchimento é ligado ao polímero. Exemplos de agentes de acoplamento adequados são os titanatos, os ácidos carboxílicos de cadeia longa, e os sais e os ésteres de tais ácidos. Obtiveram-se resultados particularmente bons com os agentes de acoplamento descritos nas especificações das Patentes Britânicas n°s. 1 525 418, 1 509 283 e 1 515 645 que estão aqui incluídas como referência. É significativo o facto de, embora estes agentes de acoplamento sejam conhecidos e estejam disponíveis comercialmente há muitos anos, e tanto quanto é conhecido

-8-

cimento do requerente, nunca foram usados em composições de polímeros para produzir contentores moldados por insuflação.

O agente de acoplamento deverá estar presente numa quantidade tal que forme, pelo menos, uma camada monomolecular sobre toda a superfície do agente de enchimento inorgânico. Tipicamente, o agente de acoplamento está presente numa quantidade de 0,1 a 5% em peso, mais preferivelmente 0,05 a 1% em peso, do agente de enchimento inorgânico.

O agente de acoplamento pode ser um agente de acoplamento com a fórmula:



na qual  $m$  e  $n$  estão cada um entre 1 e 4

$m + n$  está entre 3 e 6

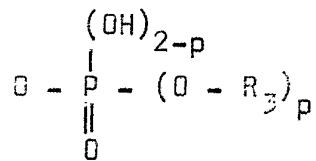
$R$  é um grupo alquilo com 1 a 30 átomos de carbono e

$OX$  é um radical ácido ou um seu ester.

O radical ácido, na fórmula acima, pode ser um radical carboxilo com a fórmula  $-OCOR_2$  onde  $R_2$  é um radical alquilo com 1 a 30 átomos de carbono. Exemplos de tais agentes de acoplamento são:

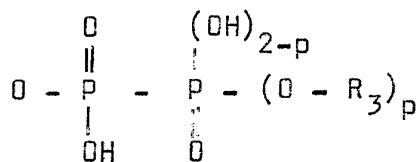
1. Titanato de triisoestearoílo de isopropilo.
2. Uma mistura de agente de acoplamento, como acima definidos em que  $R$  é um radical isopropilo,  $m$  tem um valor médio não inferior a 0,75,  $OX$  é um radical isoestearoílo, e  $n$  tem um valor médio entre 1,0 e 3,25.

Na fórmula acima, o radical ácido pode também ser um ester do ácido fosfórico com a fórmula:



ou um ester do ácido pirofosfórico com a fórmula:

-9-

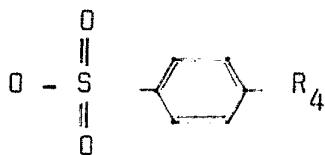


nas quais  $\text{R}_3$  é um radical alquilo com 1 a 30 átomos de carbono e p tem um valor entre 0 e 2.

Exemplos de tais agentes de acoplamento são:

1. Titanato de tri-(dioctilfosfato) de isopropilo.
2. Uma mistura de agentes de acoplamento definidos acima e onde R é um radical isopropilo, m tem um valor médio não inferior a 0,75, OX é um ester do ácido fosfórico, n tem um valor médio entre 1,0 e 3,25, o radical alquilo  $\text{R}_3$  é um radical octilo e p tem um valor médio entre 0,75 e 2,0.
3. Titanato de tri-(dioctilpirofosfato) de isopropilo.
4. Uma mistura de agentes de acoplamento acima definidos onde R é um radical isopropilo, m tem um valor médio não inferior a 0,75, OX é um ester do ácido pirofosfórico, n tem um valor médio entre 1,0 e 3,25, o radical alquilo  $\text{R}_3$  é um radical octilo e p tem um valor médio entre 0,75 e 2,0.

O radical ácido na fórmula acima, pode também ser um ester do ácido benzenossulfônico com a fórmula:



onde  $\text{R}_4$  é um radical alquilo com 1 a 30 átomos de carbono.

Exemplos de tais agentes de acoplamento são:

1. Titanato de tridodecilbenzenossulfônilo de isopropilo.
2. Uma mistura de agentes de acoplamento como acima



-10-

definidos onde R é um radical isopropilo, m tem um valor médio não inferior a 0,75, OX é um ester do ácido benzenossulfônico, n tem um valor médio entre 1,0 e 3,25 e o radical alquilo R<sub>4</sub> é um radical dodecilo.

O agente de acoplamento de titanato orgânico, comercialmente disponível, mais adequado para o presente invento, verificou-se ser o TILCOM CA 25, tal como fornecido pela TIL Division, Tioxide UK Ltd. Outros agentes de acoplamento que se verificou serem também adequados são o TILCOM CA 10 e o TILCOM CA 20, também da TIL Division, Tioxide UK Ltd, vários produtos da Kenrich Petrochemicals Inc., E.U.A., incluindo KENREACTS TTS, KR9S, KR 12 e KR 38S e os seus derivados "neoalcoxi" correspondentes tais como por exemplo LICA 12; iso-estearoiltitanato da Dynamit Nobel, RFA; e da Nippon Soda, Japão, os produtos TTS e TTOP.

As composições de polímeros usadas na prática da presente invenção podem ser formuladas por métodos conhecidos da técnica. Em geral estes métodos incluem o passo de combinar ou misturar os vários componentes. Verificou-se ser preferível pré-revestir o agente de acoplamento no agente de enchimento inorgânico e depois misturar o material revestido com a base polimérica. Também se podem usar formas com aduto, solubilizadas ou peletizadas dos agentes de acoplamento titanato, como por exemplo as chamadas formas "neoalcoxi" que estão comercialmente disponíveis e são concebidas para alimentação directa da tremonha do extrusor juntamente com os outros componentes.

De um modo mais geral, quando se adopta um procedimento de revestimento e a base polimérica está numa forma granular ou peletizada deve-se preferir um procedimento de mistura com fusão usando por exemplo um extrusor para formação de compostos ou uma combinação de misturador Banbury/extrusor de fundido. Isto é particularmente desejável se o passo de extrusão para formar o produto final incluir um extrusor cílindrico curto.



-11-

Técnicas como a mistura básica e semelhantes podem ser também utilizadas quando adequado.

A composição polimérica pode também conter outros aditivos tais como estabilizadores, anti-oxidantes, corantes, lubrificantes, etc., os quais são normalmente incluídos em tais composições.

O processo da invenção produz contentores moldados por insuflação tendo um elevado teor de agente de enchimento inorgânico, tendo como resultado uma redução considerável dos custos nos materiais. Estas reduções são conseguidas sem perda de resistência, de resistência ao impacto e de outras propriedades mecânicas do contentor. Verificou-se ainda que a velocidade de produção dos contentores pode ser aumentada, o que também resulta em redução dos custos.

#### Exemplos da invenção

A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos não limitativos.

#### EXEMPLO 1

Utilizou-se um polietileno de elevada densidade e de elevado peso molecular para produzir uma garrafa de 500 ml com um peso de 36-38 g numa máquina de moldagem por insuflação convencional equipada com um programador "parison" convencional. Misturaram-se, num misturador de alta velocidade, 50 kg deste polietileno de elevada densidade com 50 kg de carbonato de cálcio finamente dividido e 200 g de titanato de triisoestearoilo de isopropilo e subsequentemente extrusou-se e peletizou-se. Utilizando a mesma máquina de moldagem por insuflação e dentro da variação permitida pelo programador "parison" verificou-se ser possível produzir garrafas com 28-45 g. Verificou-se ainda que garrafas com 33 g de peso, feitas a partir da composição, apresentavam impacto, taxas de difusão e outras propriedades físicas adequadas para substituir as garrafas de 36 g feitas em polímero original; e que garrafas com características satisfatórias podiam



-12-

ser produzidas a partir da composição com uma temperatura de massa de 140-145°C, quando comparada com os 160°C normalmente utilizados com o polietileno base; enquanto o ciclo de tempo necessário para produzir garrafas aceitáveis pode ser reduzido dos 20 segundos usados com o polímero base para os 15 segundos com a composição. Todas as composições contendo carbonato de cálcio e usadas para moldagem por insuflação, descritas nos exemplos seguintes, apresentaram melhoramentos similares na temperatura de massa e no ciclo de tempo.

#### EXEMPLO 2

Misturou-se 50 kg de polietileno de elevada densidade, conhecido comercialmente como Hostalen GF 7650, com 50 kg de carbonato de cálcio finamente dividido que tinha sido revestido previamente, num misturador de alta velocidade, com uma mistura 50/50 de titanato de triisoestearoilo de isopropilo e titanato de tri-(dioctilfosfato) de isopropilo, 100 g de cada, e peletizou-se, subsequentemente, usando um extrusor de formação de compostos de parafusos gémeos convencional com ventilação sob vácuo. O material peletizado foi usado no mesmo equipamento de moldagem por insuflação e com o mesmo molde do exemplo 1 para produzir garrafas de 500 ml com um peso entre 30 e 36 g. O teste de impacto para garrafas na gama de 36-38 g, produzidas no mesmo molde, a partir de polietileno de alta densidade, aguentava uma queda única de 75 cm quando cheia com água a 20°C. As garrafas compósitas com qualquer peso na gama de 30-36 g resistiam a duas quedas de 125 cm, sob as mesmas condições, sem quebra. Além disto, as garrafas compósitas sob ensaio, com vários conteúdos comerciais, apresentavam os seguintes valores, satisfatórios, em relação a perda de conteúdos, em peso, e sem outros efeitos significativos, após 19 dias de exposição à temperatura ambiente:

-13-

Conteúdos	Peso da garrafa %	Perda de conteúdo % em peso
ácido clorídrico <u>con</u> centrado	32,8	0,1
" " "	33,0	0,25
óleo de sementes de girassol	32,5 33,2	0,08 0,06
detergente doméstico	32,9 33,1	0,08 0,21
álcool metílico	32,5 33,1	0,38 0,38

### EXEMPLO 3

Numa experiência semelhante à anterior, o revestimento foi mudado para 200 g de titanato de tri-(dióctilfosfato) de isopropilo. Todas as outras condições foram as mesmas do exemplo 2. Não se encontraram dificuldades na produção de garrafas semelhantes às descritas no exemplo 2, tendo-se encontrado propriedades de exposição e impacto semelhantes.

Esta composição pode ainda ser usada para insuflar um contentor, com uma capacidade de aproximadamente 2 l, possuindo uma secção transversal rectangular exagerada, que se sabe criar dificuldades à operação de insuflação com polietilenos de elevada densidade convencionais, daí resultando um adelgacamento inaceitável dos cantos. Não se encontraram dificuldades na moldagem por insuflação de garrafas com o mesmo peso (115 g) quer a partir da composição quer a partir do polietileno de elevada densidade, convencional, e o aspecto e a resistência ao impacto eram melhores na garrafa compósita do que na garrafa de polietileno.

Numa experiência adicional utilizou-se esta composição para a produção de contentores de 5 l com uma pega lateral. Ainda desta vez, não houve dificuldades na produção com pesos das garrafas (208 g aproximadamente) iguais ou inferio



-14-

res aos usados para a resina de polietileno convencional e o aspecto e propriedades de impacto foram melhores do que com o polietileno, com um exemplar de contentor da composição cheio com água a 20°C, o qual suportava sem dano três ensaios de queda de 125 cm contra uma única queda de 75 cm da garrafa de polietileno. Com este contentor a capacidade máxima foi medida a 20°C e era 5,4 l, contra 5,27 l de um contentor semelhante feito de polietileno.

#### EXEMPLO 4

Numa experiência semelhante à do exemplo 3, mudou-se o polímero para um polietileno linear de baixa densidade, conhecido comercialmente como Alcithene LB 3090, tendo permanecido todas as outras condições inalteradas. Nesta experiência, usou-se um molde para contentor de 5 l com pega lateral diferente, com um peso de aproximadamente 180 g, usando o polietileno convencional. Ainda desta vez se verificou que a composição substituía a a resina base sem problemas de processamento e que as garrafas compósitas apresentavam propriedades aceitáveis comercialmente.

#### EXEMPLO 5

Para se obter um contentor de 5 l com um desempenho altamente satisfatório que vá ao encontro do teste de impacto SABS/SAR o qual exige do contentor uma queda total comprendendo 8 quedas (uma sobre cada canto do contentor paralelipípedico), de 125 cm, quando cheio com água a 20°C, usa-se normalmente um polietileno de elevada densidade e peso molecular muito elevado, conhecido comercialmente como Hostalen GM 7650, pesando o contentor 230-250 g. Neste caso fez-se a composição misturando 60 kg desta base polimérica com 40 kg de carbonato de cálcio finamente dividido que tinha sido previamente revestido com 240 g de titanato de tri-(dioctilfosfato) de isopropilo. Todas as outras condições foram as mesmas descritas anteriormente. Não se encontraram dificuldades no processamento da composição para produzir contentores



-15-

de peso similar ao dos produzidos a partir do polímero base e apresentando propriedades que satisfazem a especificação.

#### EXEMPLO 6

Nesta experiência usou-se, como comparação, um composto para moldagem por insuflação de poli(cloreto de vinilo) não plastificado. Este composto é normalmente produzido a partir de 150 kg do polímero (AECI Tipo 57), 30 kg de modificador de impacto de metacrilico/butadieno/estireno (Kureha BTA 3) e aproximadamente 3 kg de estabilizadores e de outros ingredientes químicos. Misturou-se 25 kg deste composto, num misturador de elevada velocidade, com 10 kg de composto regranulado (recuperado) com uma composição semelhante, 25 kg de carbonato de cálcio finamente dividido e 150 g de um Drimix contendo 28% de um veículo inerte (Microcel ex Johns Mandeville) e 72% de titanato de tri-(dioctilpirofosfato) de isopropilo. Após misturar, durante 3 minutos à velocidade máxima da máquina misturadora, alimenta-se directamente a composição a uma máquina de moldagem por insuflação. Não houve dificuldade na plastificação da composição embora o produto resultante fosse branco opaco em vez de transparente como o era a garrafa feita do polímero base.

#### EXEMPLO 7

Misturou-se 50 kg de um polipropileno adequado para extrusão com 50 kg de carbonato de cálcio finamente dividido que tinha sido previamente revestido com 250 g de titanato de triisoestearoilo de isopropilo como acima descrito. A composição pode ser processada e extrusada em garrafas de modo semelhante ao da resina virgem e os produtos obtidos, sem alternância dos conjuntos de matrizes da maquinaria de processamento, eram semelhantes em peso aos obtidos com o polímero base e apresentavam propriedades comercialmente aceitáveis.

#### EXEMPLO 8

Este exemplo demonstra o uso de vários agentes de acopla-



-16-

mento em composições baseadas em 50 kg de polietileno linear de baixa densidade, conhecido comercialmente por Alcithene LB 3090 e 50 kg de carbonato de cálcio finamente dividido. Usou-se em todos os casos 250 g de agente de acoplamento e produziu-se o composto num misturador de Banbury. As composições foram extrusadas através de uma matriz simples de perfil circular sob condições idênticas, com uma temperatura de massa de 190°C <sup>as</sup> e/characterísticas de extrusão, o aumento de volume da matriz e aspecto foram avaliadas.

Os agentes de acoplamento examinados foram os seguintes:

sem agente de acoplamento ( controlo )  
ácido esteárico  
titanato de triisoestearoílo de isopropilo  
mistura de titanatos de di- e triisoestearoílo  
de isopropilo  
titanato de tri-(dioctilfosfato) de isopropilo  
mistura de titanatos de (mono-octilfosfato) e  
tri-(dioctilfosfato)

Os resultados podem ser resumidos da seguinte forma:

1. O aumento de volume da matriz era essencialmente o mesmo em todas as composições.
2. A amostra de controlo só podia ser extrusada a uma temperatura acima da padrão (225°C).
3. As características de extrusão com ácido esteárico não eram tão boas como com os agentes de acoplamento de titanato embora o aspecto do extrusado fosse bom.
4. Todos os agentes de acoplamento de titanato tinham, geralmente, características de extrusão semelhantes, sendo os materiais contendo estearoílo ligeiramente superiores.
5. Os agentes de acoplamento contendo estearoílo davam extrusados cor de camurça enquanto que os que continham esteres de fosfato eram esbranquiçados.

Uma avaliação limitada destes materiais numa máquina



-17-

de moldagem por insuflação indicou características semelhantes às encontradas durante a extrusão do perfil. Verificou-se que o uso particular da composição sem o agente de acoplamento originava fugas na flange da matriz cilíndrica, presumivelmente devido à pressão gerada, exceptuando-se temperaturas de massa elevadas.

#### EXEMPLO 9

Revestiu-se carbonato de cálcio finamente dividido com 0,5% em peso, do seu próprio peso, de ácido esteárico num misturador de alta velocidade como descrito anteriormente e o material revestido foi misturado fundido e subsequentemente peletizado, usando um extrusor de formação de compostos de parafusos gémeos, convencional, sob vácuo, com o polietileno de elevada densidade conhecido comercialmente como Hostalen GF 7650 para formar composições contendo, respectivamente, 20% e 30% do agente de enchimento revestido. Insuflaram-se garrafas a partir destes compostos usando maquinaria de moldagem por insuflação convencional e vários moldes comerciais na gama de capacidades de 1 l a 2 1/2 l. Num teste extensivo, durante um período de até 6 meses, as garrafas foram cheias com várias formulações comerciais para produtos químicos com base em água e avaliadas em relação aos requisitos comerciais para garrafas de polietileno de elevada densidade, convencionais. Em todos os casos os resultados, que incluiam teste de queda após exposição e perda de conteúdos, estavam dentro dos limites de aceitação das especificações comerciais.

#### EXEMPLO 10

Este exemplo é idêntico ao exemplo 9 acima excepto no facto de o meio de revestimento em lugar de ser ácido esteárico ser o agente de acoplamento titanato comercialmente disponível conhecido por TILCOM CA 25; e utilizou-se além do polietileno de elevada densidade conhecido por Hostalen GF 7650 o polietileno linear de baixa densidade conhecido por Alcithene LB 3090, em composições contendo ainda, 20% e 30%



-18-

do agente de enchimento revestido. Os testes a longo termo em relação a requisitos comerciais, apresentavam novamente todos os resultados dentro dos limites de aceitação das especificações comerciais.



-19-

### R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Processo de preparação de uma composição polimérica caracterizado por se revestir um agente de acoplamento com uma substância de enchimento a qual possui uma densidade na gama de 2 a 3 e uma dimensão média de partícula inferior a 50 micra, representando esta 20 a 55% em peso da composição, e em seguida se misturar o material revestido com um polímero seleccionado de entre olefinas, copolímeros de olefinas e polímeros de cloreto de vinilo, possuindo o referido agente de acoplamento um grupo capaz de se ligar à superfície do agente de enchimento e um segmento organofílico.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se proceder a mistura com fusão quando a base polimérica está na forma granular ou pelotizada.

3 - Processo, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado por o agente de enchimento inorgânico estar presente numa quantidade de cerca de 25 a 50% em peso da composição.

4 - Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 3, caracterizado por o agente de enchimento inorgânico ser seleccionado de entre carbonato de cálcio, talco, mica, silicatos, volastonite, dolomite e gesso.

5 - Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o agente de enchimento inorgânico ser um carbamato de cálcio.

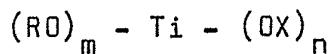
6 - Processo, de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado pelo facto do agente de acoplamento ser seleccionado de entre titanatos, ácidos gordos de cadeia longa e sais e ésteres de tais ácidos.

7 - Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o agente de acoplamento ser o ácido esteárico, ou um sal ou éster do ácido esteárico.



-20-

8 - Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o agente de acoplamento ser um titanato com a fórmula:



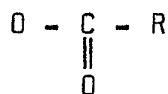
na qual m e n estão entre 1 e 4

m + n está entre 3 e 6

R é um grupo alquilo com 1 a 30 átomos de carbono e

OX é um radical ácido ou um seu éster.

9 - Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o radical ácido ser um radical carboxi com a fórmula:

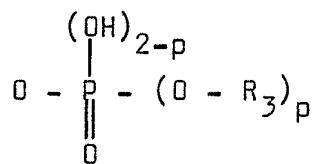


na qual R é um radical alquilo com 1 a 30 átomos de carbono.

10 - Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o agente de acoplamento ser titanato de tri-isostearyl de isopropilo.

11 - Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o agente de acoplamento ser uma mistura de agentes de acoplamento de acordo com a reivindicação 8, onde R é um radical isopropilo, m tem um valor médio não inferior a 0,75, OX é um radical isoestearílo e n tem um valor médio entre 1,0 e 3,25.

12 - Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o radical ácido ser um éster do ácido fosfórico com a fórmula:

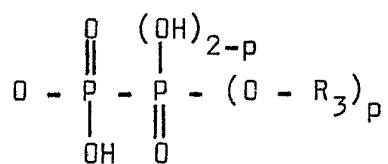




-21-

na qual R é um radical alquilo com 1 a 30 átomos de carbono e p tem um valor entre 0 e 2.

13 - Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o radical ácido ser um éster do ácido pirofosfórico com a fórmula:



na qual  $\text{R}_3$  é um radical alquilo com 1 a 30 átomos de carbono e p tem um valor entre 0 e 2.

14 - Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o segundo componente ser titanato de tri-(dioctil fosfato) de isopropilo.

15 - Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o agente de acoplamento ser uma mistura de agentes de acoplamento definidos na reivindicação 11, onde R é um radical isopropilo, m tem um valor médio não inferior a 0,75, OX é um éster do ácido fosfórico, n tem um valor médio entre 1,0 e 3,25, o radical alquilo R é um radical octilo e p tem um valor médio entre 0,75 e 2,0.

16 - Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o agente de acoplamento ser titanato de tri-(dioctilpirofosfato) de isopropilo.

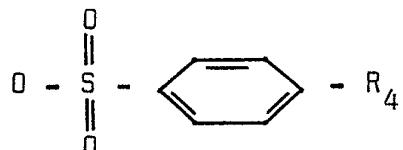
17 - Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o agente de acoplamento ser uma mistura de agentes de acoplamento definidos na reivindicação 12, onde R é um radical isopropilo, m tem um valor médio não inferior a 0,75, OX é um éster do ácido pirofosfórico, n tem um valor médio entre 1,0 e 3,25, o radical alquilo R é um radical octilo e p tem um valor médio entre 0,75 e 2.

18 - Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracte



-22-

rizado por o radical ácido ser um éster do ácido benzenossulfônico com a fórmula:



na qual  $\text{R}_4$  é um radical alquilo com 1 a 30 átomos de carbono.

19 - Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o agente de acoplamento ser titanato de tridodecilbenzenossulfônico de isopropilo.

20 - Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o agente de acoplamento ser uma mistura de agentes de acoplamento definidos na reivindicação 17, onde R é um radical isopropilo, m tem um valor médio não inferior a 0,75, OX é um éster do ácido benzenossulfônico, n tem um valor médio entre 1,0 e 3,25, e o radical alquilo R é um radical dodecilo.

21 - Processo, de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por o agente de acoplamento titanato estar sob a forma de aduto pelotizado ou solubilizado, chamadas formas neoalcoxi, quando se opta pelo procedimento de mistura directa com os outros componentes no estrusor.

22 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o agente de acoplamento estar presente numa quantidade de 0,05 a 1% em peso do agente de enchimento inorgânico.

23 - Processo, de produção de um contentor caracterizado por se extrusar uma composição polimérica, quando preparada de acordo com as reivindicações anteriores, através de uma matriz para formar um extrusado poroso discreto, em seguida se inflar o extrusado de encontro a uma superfície de molde para formar um contentor e por fim se remover o contentor do molde.

66 682

Ref: JFF/S 974

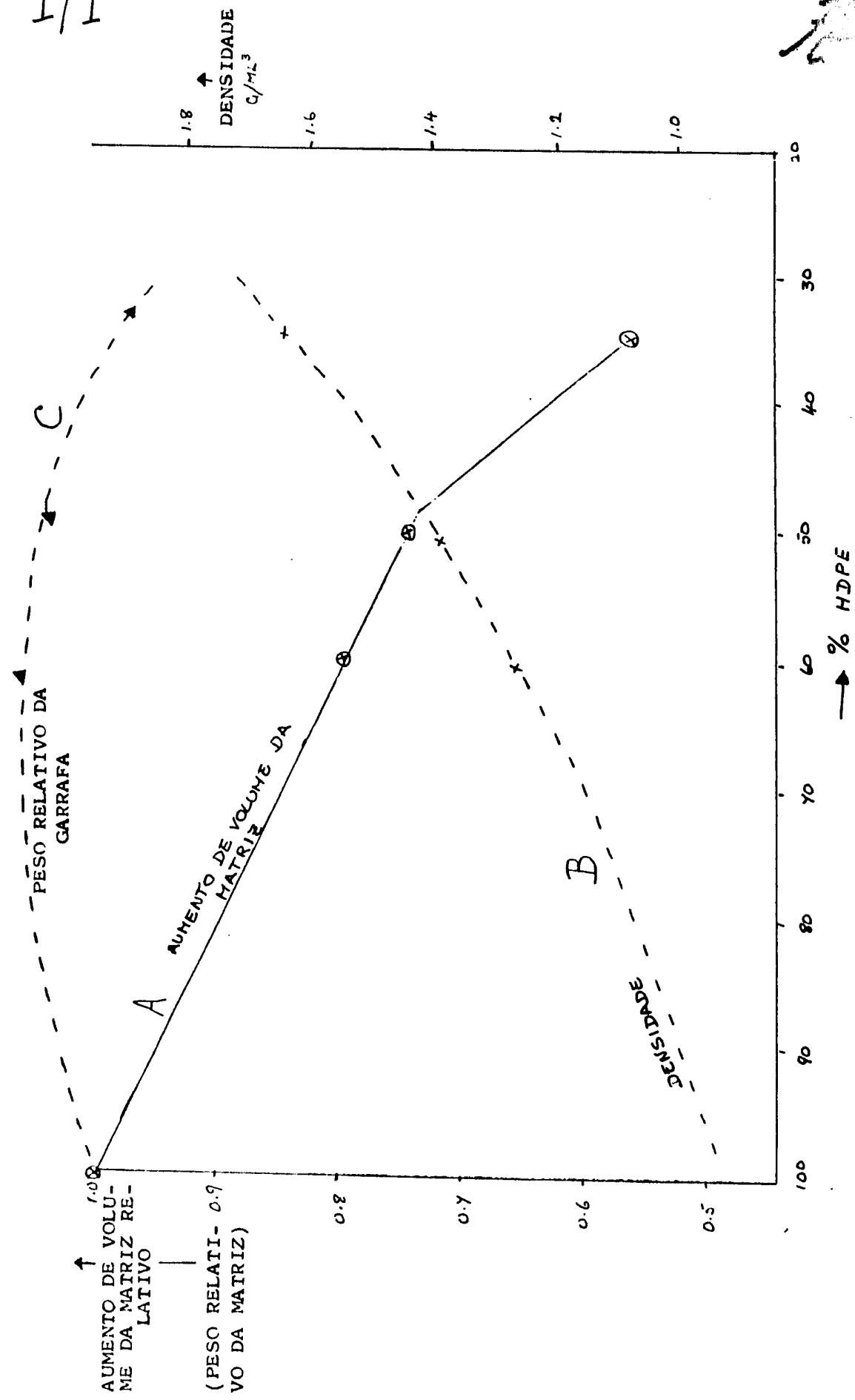
-23-

Lisboa, 26 SET 197

Por STANDPLASTICS (PROPRIETARY) LIMITED  
- O AGENTE OFICIAL -



1/1



Standplastics (Proprietary) Limited