

(11) *Número de Publicação:* PT 813550 E

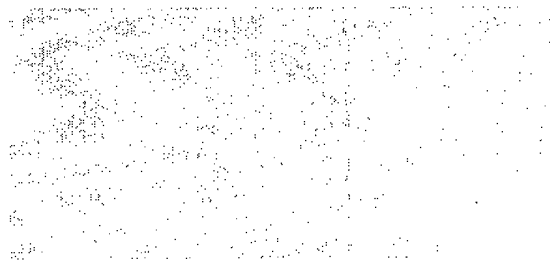
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )  
C08F004/00 A C08F004/38 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.03.06	(73) <i>Titular(es):</i> AKZO NOBEL N.V. VELPERWEG 76 6824 BM ARNHEM NL
(30) <i>Prioridade:</i> 1995.03.06 EP 95200542	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.12.29	(72) <i>Inventor(es):</i> LEONIE ARINA STIGTER JOHN MEIJER ANDREAS PETRUS SWIETEN VAN NL NL NL
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 1999.11.24	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PERÓXIDOS DE CETONA CÍCLICOS COMO INICIADORES DE POLÍMEROS

(57) *Resumo:*



DESCRIÇÃO**“Peróxidos de cetona cíclicos como iniciadores de polímeros”**Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de (co)polímeros que emprega peróxidos de cetona cíclicos e à utilização destes peróxidos de cetona cíclicos, como iniciadores em (co)polimerização.

Antecedentes da Invenção

É conhecida uma vasta variedade de compostos peroxi da literatura, como iniciadores para a produção de polímeros. Destes, um número razoavelmente elevado é usado comercialmente. Veja-se por exemplo, o catálogo de produtos da Akzo Nobel intitulado “Initiators for polymer production”, 1992 no qual foram mencionadas várias dezenas de iniciadores para polimerização por radicais sob os nomes comerciais Laurox®, Lucidol®, Perkadox® e Trigonox®. Outros exemplos de iniciadores comercialmente disponíveis estão incluídos na gama de produtos da Akzo Nobel vendidos sob as designações comerciais Butanox® e Cyclonox®, respectivamente <sup>1)</sup>.

Os iniciadores comercialmente disponíveis para a produção de polímeros podem ser classificados em diferentes grupos químicos, que incluem diacilperóxidos, peroxidicarbonatos, dialquilperóxidos, peroxiesteres, peroxicetais, hidroperóxidos e peróxidos de cetonas.

Vários peróxidos de cetonas foram também descritos na literatura como iniciadores de polimerização radicalar na (co)polimerização de monómeros etilenicamente insaturados.

---

<sup>1)</sup> Laurox®, Lucidol®, Perkadox®, Trigonox®, Butanox® e Cyclonox® são marcas comerciais registadas da Akzo Nobel N.V.

Por exemplo, a Patente U.S. 3,149,126 revela alguns peróxidos derivados da interacção de 1,3- e 1,4-dicetonas que se diz serem úteis inter alia como catalisadores em reacções de polimerização e na reticulação de polímeros. O peróxido de cetona cíclico identificado como Composto VII é obtido apenas numa quantidade analítica e descrito como muito volátil, sensível a choque e explodindo com violência considerável.

A Patente U.S. 3,003,000 revela um grupo de peróxidos que diz serem úteis como catalisadores em reacções de polimerização e como aceleradores da combustão de combustíveis diesel. Estas formulações podem incluir peróxidos de cetona cíclicos que se formam em reacções laterais conduzindo a produtos cíclicos de condensação. No entanto, as composições reveladas nesta referência contêm claramente apenas quantidades menores de peróxidos de cetona cíclicos.

A Patente U.S. 3,632,606 revela peróxidos orgânicos fluorados cíclicos, que define como sendo muito mais estáveis termicamente do que os peróxidos cíclicos de hidrocarbonetos correspondentes, que podem ser usados, além da sua utilidade como oxidantes, como iniciadores de polimerização.

A Offenlegungsschrift Alemã 21 32 315 revela peróxidos de ciclocetona triméricos e em particular os tricicloalquilideno-peróxidos são indicados como úteis como iniciadores para polimerização. A descrição concentra-se meramente sobre os aspectos sintéticos de preparação destas estruturas.

A Patente Britânica 827,511 revela formulações de peróxidos de cetonas em óleo diesel parafínico. Estas formulações podem incluir peróxidos de cetona cíclicos, apesar do objectivo desta publicação ser minimizar a quantidade de peróxido cíclico presente nas composições e assim tais composições contêm apenas quantidades menores de peróxidos de cetona cíclicos. Além disso, a referência não sugere a utilização destas formulações na produção de polímeros.

A Patente Britânica 912,061 revela formulações de peróxidos de cetonas em óleo diesel parafínico e ftalato de dimetilo. Estas formulações podem conter quantidades menores de peróxidos de cetona cíclicos. Não é dado qualquer ensinamento relativamente à possível utilização como iniciadores para polimerização.

A Patente Britânica 1,072,728 revela composições estabilizadas de peróxido de cetona formuladas em solventes de segurança que são seleccionados de entre álcoois e glicóis. Tais composições contêm opcionalmente diluentes, além do solvente de segurança, sendo tais diluentes ésteres de ftalato. Estas formulações de peróxido de cetona contêm também proporções menores de peróxidos de cetona cíclicos. Novamente, não foi dado qualquer ensinamento quanto à possível utilização como iniciadores de polimerização.

Os Pedidos de Patente Internacionais PCT/EP95/02829 e PCT/EP95/02830, ambos apresentados em 14 de Julho de 1995 e não pre-publicados, revelam composições de peróxidos de cetona cíclicos transportáveis, estáveis em armazenagem, compreendendo 1,0-90% em peso de um ou mais peróxidos de cetona cíclicos e 10-99% em peso de um ou mais diluentes seleccionados de entre o grupo de inertizantes líquidos, plastificantes, portadores poliméricos sólidos, suportes inorgânicos, peróxidos orgânicos e suas misturas, bem como a utilização destas formulações de peróxidos de cetona cíclicos na modificação de (co)polímeros.

As formulações comerciais de peróxido de metiletilcetona e de peróxido de metilisobutilcetona são conhecidas como sendo misturas de vários compostos diferentes de peróxido de cetona, entre os quais predominam os peróxidos de cetona não cíclicos. No entanto, estes peróxidos de cetona contêm algumas pequenas quantidades de peróxidos de cetona cíclicos que resultam de reacções laterais durante a preparação dos peróxidos de metiletilcetona e de metilisobutilcetona. Por exemplo, nos peróxidos de metiletilcetona, comercialmente disponíveis, cerca de 1-4% do teor total em oxigénio activo é atribuível a peróxidos de cetona cíclicos.

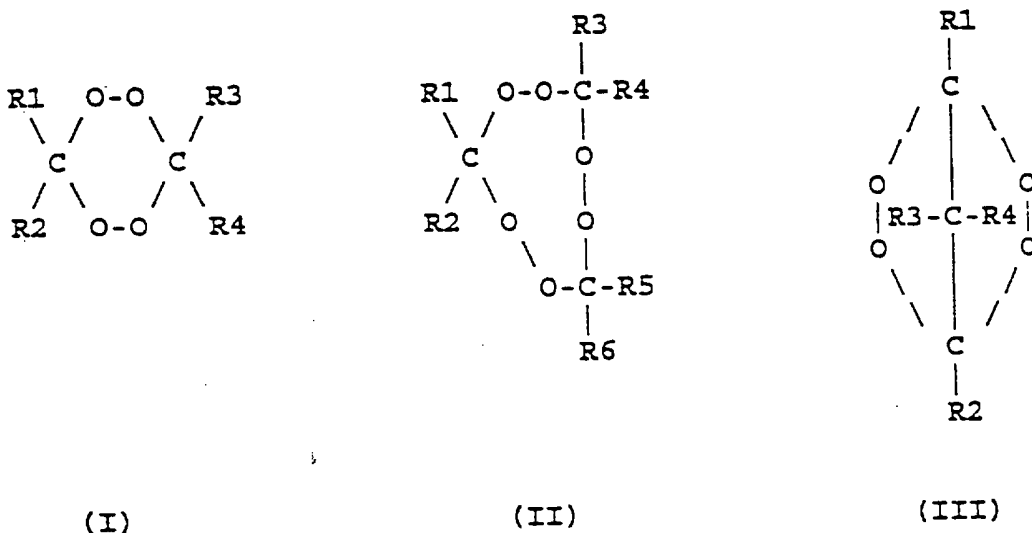
Apesar dos peróxidos acima mencionados serem conhecidos para utilização na iniciação de reacções de polimerização, o seu desempenho em, por exemplo, (co)polimerização acrílica e cura de poliésteres insaturados a temperaturas mais elevadas (i.e. acima de cerca de 100°C) é desapontante e provocam frequentemente amarelecimento do polímero. Além disso, muitos peróxidos comercialmente disponíveis geram sub-produtos indesejados.

Assim, persiste uma necessidade na arte de iniciadores de polimerização que proporcionem um desempenho melhorado. Este e outros objectivos da

presente invenção serão aparentes a partir do sumário e descrição detalhada da presente invenção que se seguem.

Sumário da Invenção

Num aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de (co)polímeros de monómeros etilicamente insaturados empregando uma composição de peróxido, compreendendo pelo menos um peróxido orgânico como iniciador. O processo é ainda caracterizado por, pelo menos 20%, preferivelmente desde cerca de 50%, por exemplo, 60% e muito preferivelmente cerca de 70% do teor total em oxigénio activo do peróxido orgânico ser atribuível a pelo menos um peróxido de cetona cíclico, seleccionado de entre peróxidos representados pelas fórmulas I-III:



em que R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> são independentemente seleccionados de entre o grupo constituído por hidrogénio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> e alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, grupos estes que podem incluir porções alquilo lineares ou ramificadas; e cada um de R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> pode estar opcionalmente substituído com um ou mais grupos seleccionados de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linear ou ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, aralcoxi C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, alquilariloxi C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, R<sub>1</sub>C(O)O-, R<sub>1</sub>OC(O)-, halogéneo (em particular cloro e bromo), carboxi, nitrilo e amido; ou R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>/R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub>/R<sub>6</sub> cada um, podem em conjunto com o átomo de carbono ao qual estão ligados, formar um anel cicloalifático de 3 a 20 átomos membros, que podem estar opcionalmente substituídos com um ou mais grupos seleccionados de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linear ou ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, hidroxi, alcoxi

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, aralcoxi C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, alquilariloxi C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, R<sub>1</sub>C(O)O-, R<sub>1</sub>OC(O)-, halogéneo (em particular cloro e bromo), carboxi, nitrilo e amido.

Noutro aspecto, a presente invenção refere-se também a novos peróxidos de cetona ciclicos, com as fórmulas I-III, em que R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> têm os significados definidos acima e a composições contendo esses compostos novos.

Ainda noutro aspecto, a presente invenção refere-se à utilização de uma composição de peróxido orgânico em que pelo menos 20%, preferivelmente desde cerca de 50%, por exemplo 60% e muito preferivelmente cerca de 70% do teor total em oxigénio activo é atribuível a, pelo menos, um peróxido de cetona cíclico seleccionado de entre peróxidos representados pelas fórmulas I-III em que R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> têm os mesmos significados que definidos acima; para preparar (co)polímeros.

Os peróxidos de fórmulas I-III proporcionam um desempenho em processos de iniciação de polímeros que é superior às suas contra-partes peróxidos de dialquilcetona não ciclicos e comparável ao desempenho de outros tipos de peróxidos comercialmente disponíveis. Oferecem ainda a vantagem de que a quantidade de sub-produtos indesejáveis, que são gerados por reacções laterais dos peróxidos durante a sua decomposição, é consideravelmente reduzida.

#### Descrição detalhada da invenção

A palavra "(co)polímero" tal como é usada neste pedido deve ser interpretada como significando "polímeros e copolímeros". O termo "peróxido de cetona" tal como é usado neste pedido deve ser interpretado como incluindo peróxidos derivados tanto de cetonas como de aldeídos.

Os peróxidos de fórmulas I-III podem ser preparados fazendo reagir uma cetona com peróxido de hidrogénio, tal como é descrito na Patente U.S. 3,003,000; Uhlmann, 3ª Edição, Vol. 13, pág 256-57 (1962); no artigo "Studies in Organic Peroxides. XXV. Preparation Separation and Identification of Peroxides Derived from Methyl Ethyl Ketone and Hydrogen Peroxide," Milas, N.A. e Golubovic, A., J. Am. Chem. Soc., Vol. 81, pág 5824-26 (1959), Organic Peroxides, Swern, D. editor Wiley-Interscience, Nova Iorque (1970) e em Houben-Weyl Methoden der Organische Chemie, E13, Volume 1, página 736, cujas revelações são aqui incorporadas como referência.

Cetonas adequadas para utilização na síntese dos presentes peróxidos incluem, por exemplo, acetona, acetofenona, metil-n-amilcetona, etilbutilcetona, etilpropilcetona, metilisoamilcetona, metil-heptilcetona, metil-hexilcetona, etilamilcetona, dimetilcetona, dietilcetona, dipropilcetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metilisopropilcetona, metilpropilcetona, metil-t-butilcetona, isobutil-heptilcetona, di-isobutilcetona, 2,4-pentanodiona, 2,4-hexanodiona, 2,4-heptanodiona, 3,5-heptanodiona, 3,5-octanodiona, 5-metil-2,4-hexanodiona, 2,6-dimetil-3,5-heptanodiona, 2,4-octanodiona, 5,5-dimetil-2,4-hexanodiona, 6-metil-2,4-heptanodiona, 1-fenil-1,3-butanodiona, 1-fenil-1,3-pentanodiona, 1,3-difenil-1,3-propanodiona, 1-fenil-2,4-pentanodiona, metilbenzilcetona, fenilmetilcetona, feniletilcetona, metilclorometilcetona, metilbromometilcetona, e produtos de acoplamento derivados. Cetonas cíclicas adequadas incluem incluem ciclopentanona, 2-metilciclopentanona, 3-metilciclopentanona, ciclo-hexanona, 2-metilciclo-hexanona, 3-metilciclo-hexanona, 4-metilciclo-hexanona, 4-t-butilciclo-hexanona, 4-t-amilciclo-hexanona, 4-metoxiciclo-hexanona, 3,3,5-trimetilciclo-hexanona, 2-clorociclo-hexanona, ciclo-heptanona, ciclo-octanona, 2-cloro-octanona, ciclnonanona, ciclodecanona, ciclo-undecanona, ciclododecanona, ciclortridecanona, ciclortetradecanona, ciclortadecanona, ciclo-hexadecanona, ciclo-heptadecanona, ciclo-octadecanona, ciclnonadecanona e cicloeicosanona.

Evidentemente, podem ser empregues outras cetonas possuindo os grupos R apropriados, correspondendo aos peróxidos de fórmulas I-III, assim como misturas de duas ou mais cetonas diferentes. Tais misturas incluem também misturas de cetonas diferentes conducentes a dímeros mistos, misturas de dímeros de cetonas diferentes, misturas de trímeros de cetonas diferentes e misturas de dímeros e trímeros de cetonas diferentes.

Exemplos de peróxidos preferidos de fórmulas I-III para utilização de acordo com a presente invenção são os peróxidos de cetona cíclicos, derivados de acetona, acetilacetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilisopropilcetona, metilbutilcetona, metilisobutilcetona, metilamilcetona, metilisoamilcetona, metil-hexilcetona, metil-heptilcetona, dietilcetona, etilpropilcetona, etilamilcetona, ciclopentanona, ciclo-hexanona, 2-metilciclo-hexanona, 3,3,5-trimetilciclo-hexanona, ciclododecanona e misturas destas. Nos compostos de fórmula II, não estão presentes, preferivelmente, mais do que um ou dois aneis cicloalifáticos.

Os peróxidos podem ser preparados, transportados, armazenados e aplicados tal qual ou na forma de, por exemplo, pós, grânulos, flocos, pastas e

soluções. Estas soluções podem opcionalmente ser fleumatizadas, conforme necessário, dependendo do peróxido particular e da sua concentração na formulação.

Qual destas formas será a preferida, depende em parte da facilidade de alimentação do peróxido ao processo de polimerização. Da mesma forma, considerações de segurança podem desempenhar um papel na medida em que podem ter que ser incorporados inertizantes em certas composições para assegurar a sua segurança. Como exemplos de inertizantes adequados podem ser mencionados materiais portadores sólidos tais como plastificantes inertes, solventes e diluentes inertes tais como óleos de silicone, óleos brancos, hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição, tais como isododecano e água.

Os presentes peróxidos de cetona cíclicos são bem adequados para utilização como iniciadores para a produção de polímeros e, em particular, para a preparação de (co)polímeros acrílicos, polistireno, polietileno e para a cura de resinas de poliéster insaturado (por processos tais como SMC, BMC, pultrusão, etc.). Na polimerização de estireno, quando se usam os peróxidos de cetona cíclicos da presente invenção, obtém-se um baixo teor em monómero residual quer por polimerização em suspensão quer na massa. Assim, num aspecto a presente invenção compreende um processo para a preparação de (co)polímeros acrílicos, (co)polímeros etilénicos, (co)polímeros estirénicos e, a temperaturas mais elevadas, (i.e. acima de cerca de 100°C), poliésteres insaturados, usando os peróxidos de cetona cíclicos representados nas fórmulas I, II e III.

Na presente invenção, a polimerização é conduzida por qualquer processo convencional, com a excepção de se usar um iniciador (ou composição) especificado de polimerização por radicais. Os processos de polimerização podem ser realizados da maneira usual, por exemplo na massa, em suspensão, emulsão ou solução. No caso da produção de (co)polímeros de etileno a reacção é usualmente realizada sob pressão elevada, por exemplo a cerca de 1000 a cerca de 3500 bar.

A quantidade de iniciador, que varia dependendo da temperatura de polimerização, da capacidade de remoção do calor de polimerização e, quando aplicável, do tipo de monómero usado e da pressão aplicada, deverá ser uma quantidade eficaz para se obter polimerização. Usualmente, deverão ser empregues desde 0,001-25% em peso de peróxido, com base no peso de



(co)polimero. Preferivelmente, são empregues desde 0,001-25% e muito preferivelmente desde 0,001-15% em peso de peróxido.

A temperatura de polimerização para a maior parte das reacções no âmbito da presente invenção é usualmente de 50° a 450°C, preferivelmente de 120° a 350°C. Quando é inferior a 50°C, o tempo de polimerização torna-se demasiado longo. No entanto, quando excede 450°C, o iniciador da polimerização por radicais é esgotado no estágio inicial da polimerização, tornando difícil atingir uma conversão elevada. De forma a reduzir a quantidade de monómero não reagido, no entanto, é também possível conduzir a polimerização usando um perfil de temperatura, por exemplo, efectuar a polimerização inicial a 90°C e em seguida elevar a temperatura acima de 115°C para completar a polimerização. Estas variações são todas conhecidas dos peritos na arte, que não terão dificuldades em seleccionar as condições de reacção desejadas, dependendo do processo de polimerização particular e do iniciador de polimerização por radicais específico a ser usado.

De forma a distinguir claramente os presentes peróxidos de cetona cíclicos dos peróxidos de cetona da arte anterior, que continham alguns peróxidos de cetona cíclicos como impureza, é necessário que pelo menos 20 por cento do teor total em oxigénio activo do(s) peróxido(s) empregue(s), no processo de (co)polimerização da presente invenção, sejam atribuíveis a um ou mais peróxidos de cetona cíclicos. Mais preferivelmente, os peróxidos de cetona cíclicos proporcionam pelo menos 50% do teor total em oxigénio activo da composição que é empregue no processo de polimerização, por exemplo 60%. Muito preferivelmente, pelo menos 70% do teor total em oxigénio activo da composição de peróxido usada no processo de (co)polimerização são atribuíveis ao(s) peróxido(s) de cetona cíclico(s). Exemplos comparativos aqui incluídos demonstram as vantagens destes peróxidos de cetona cíclicos em relação às suas contra-partes não cíclicas.

Durante a (co)polimerização, as formulações podem também conter os aditivos e cargas usuais. Como exemplos desses aditivos podem ser mencionados: estabilizantes, tais como inibidores de degradação oxidativa, térmica ou por ultra-violeta, lubrificantes, óleos extensores, substâncias de controlo de pH tais como carbonato de cálcio, agentes de libertação, corantes, cargas reforçantes ou não reforçantes tais como sílica, argila, giz, negro de carvão e materiais fibrosos tais como fibra de vidro, plastificantes, diluentes, agentes de transferência de cadeia,

aceleradores e outros tipos de peróxidos. Estes aditivos podem ser empregues nas quantidades usuais.

Monómeros adequados para polimerização, usando os peróxidos derivados de cetonas cíclicas de acordo com a presente invenção, são monómeros olefinica ou etilenicamente insaturados, por exemplo monómeros aromáticos de vinilo substituídos ou não substituídos, incluindo estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, e estirenos halogenados; divinilbenzeno; etileno; ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados e seus derivados tais como ácidos met(acrílicos), ésteres met(acrílicos), acrilato de de 2-etil-hexilo, metacrilato de 2-etil-hexilo e metacrilato de glicidilo; nitrilos e amidas etilenicamente insaturados tais como acrilonitrilo, metacrilonitrilo e acrilamida; monómeros etilenicamente insaturados substituídos ou não substituídos, tais como butadieno, isopreno e cloropreno; ésteres de vinilo tais como acetato de vinilo e propionato de vinilo; ácidos dicarboxílicos etilenicamente insaturados e seus derivados incluindo mono- e diésteres, anidridos e imidas, tais como anidrido maleico, anidrido citracónico, ácido citracónico, ácido itacónico, anidrido nádico, ácido maleico, ácido fumárico, aril-, alquil- e aralquilcitraconimidas e maleimidas; halogenetos de vinilo tais como cloreto de vinilo e cloreto de vinilideno; viniléteres tais como metilviniléter e n-butilviniléter; olefinas tais como isobuteno e 4-metilpenteno; compostos de alilo tais como ésteres de (di)alilo, por exemplo ftalatos de dialilo, carbonatos de (di)alilo e (iso)cianurato de trialilo.

As resinas de poliéster insaturado que podem ser curadas pelos peróxidos de cetona cíclicos de acordo com a presente invenção, incluem usualmente um poliéster insaturado e um ou mais monómeros etilenicamente insaturados. Monómeros polimerizáveis adequados incluem estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, clorestirenos, bromostirenos, cloreto de vinilbenzeno, divinilbenzeno, maleato de dialilo, fumarato de dibutilo, fosfato de trialilo, cianurato de trialilo, ftalato de dialilo, fumarato de dialilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, acrilato de etilo e misturas destes que são copolimerizáveis com os poliésteres insaturados. Os poliésteres insaturados são, por exemplo, poliésteres tal como são obtidos por esterificação de pelo menos um ácido di- ou policarboxílico, anidrido ou halogeneto de ácido, etilenicamente insaturados, tal como ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido alilmalónico, ácido tetra-hidroftálico e outros, com di- ou polióis saturados ou insaturados tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, 1,2- e 1,3-propanodíois, 1,2-, 1,3- e 1,4-butanodíois, 2,2-dimetil-1,3-propanodíois, 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-buten-1,4-diol, 2-butin-1,4-

diol, 2,4,4-trimetil-1,3-pentanodiol, glicerol, pentaeritritol, manitol e outros. Os ácidos di- ou policarboxílicos podem ser parcialmente substituídos por ácidos di- ou policarboxílicos saturados, tais como ácido adípico, ácido succínico e outros e/ou por ácidos di- ou policarboxílicos aromáticos tais como ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido isoftálico e ácido tereftálico. Os ácidos usados podem estar substituídos com grupos tais como halogéneo. Ácidos halogenados adequados incluem, por exemplo, ácido tetracloroftálico e ácido tetrabromoftálico.

Finalmente, o processo de polimerização da presente invenção pode ser empregue para introduzir grupos funcionais em (co)polímeros. Isto pode ser conseguido empregando um peróxido de fórmulas I-III que contenha ligados a si, um ou mais grupos funcionais "R". Estes grupos funcionais permanecerão intactos nos radicais livres formados pelos peróxidos de cetona cíclicos e assim são introduzidos no (co)polímero. Podem ser usadas condições e equipamento convencionais de polimerização para atingir este objectivo da presente invenção.

No caso de resinas de poliéster insaturado ("UP"), a aplicação dos peróxidos de cetona cíclicos é confinada a temperaturas  $>100^{\circ}\text{C}$ . Para estas temperaturas é largamente utilizada comercialmente a preparação Trigonox C (peroxibenzoato de t-butilo; aqui em seguida também referido como "Tx C"), principalmente em combinação com peróxidos mais reactivos tais como peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo (Trigonox 21) ou peroxidicarbonato de bis(4-t-butilciclo-hexilo) (Perkadox 16).

Usualmente, é empregue uma temperatura de cerca de  $100-250^{\circ}\text{C}$  e mais preferivelmente cerca de  $100-200^{\circ}\text{C}$ . O tempo de aquecimento é de, geralmente, entre 0,1 e 30 minutos e, mais preferivelmente, entre 0,5 e 5 minutos. A reacção é muito preferivelmente levada a cabo numa prensa de moldação ou numa matriz de pultrusão.

As vantagens dos peróxidos de cetona cíclicos, de acordo com a invenção, na área de aplicação de UP, em comparação com peroxibenzoato de t-butilo são a incapacidade de formação de benzeno e a redução de outros voláteis tais como t-butanol, que põem problemas ambientais. Verificou-se que os peróxidos de cetona cíclicos proporcionam uma estabilidade a longo termo melhorada, das formulações a serem usadas para HPM ou pultrusão, em comparação com contra-partes não cíclicas tais como metilisopropiletona Tipo 3.

A invenção é adicionalmente ilustrada pelos exemplos que se seguem que não pretendem, de forma alguma, limitar a invenção. O âmbito da invenção será determinado pelas reivindicações apensas.

## **Parte Experimental**

### **Materiais Empregues**

#### **Monómeros:**

Estireno; metacrilato de metilo; ácido metacrílico; acrilato de butilo; metacrilato de hidroxietilo.

#### **Resinas de poliéster insaturado:**

Palatal® P17 e Palatal® P18, ambas ex BASF

#### **Cargas/aditivos**

Synolite® 7233-M-1 (aditivo LP, ex DSM)

Carbonato de cálcio Durcal® 5

Agente de espessamento Luvatol® MK35

Fibras de vidro cortadas em pedaços de 6 mm, ex Vetrotex

Nacconol® 90F (dodecilbenzenossulfonato de sódio, ex Stephan Chemie)

Gohsenol® C500 (PVA, ex Nippon Gohsei)

Agente de libertação interna: estearato de zinco

Fosfato tricálcico (C13-08, ex Budenheim)

#### **Solventes:**

Solvesso® 100 (solvente aromático C8-11, ex Exxon Chemicals)

Exxate® 700 (mistura de iso-heptilacetato, ex, Exxon Chemicals)

#### **Iniciadores:**

Peroxibenzoato de t-butilo (Trigonox C, Akzo Nobel).

[Teor teórico em oxigénio activo 8,24%]

Peroxi-2-hexanoato de t-butilo (Trigonox 21, Akzo Nobel).

[Teor total em oxigénio activo 7,0%]

Peroxi-3,3,5-trimetil-hexanoato de t-butilo (Trigonox 42S, Akzo Nobel).

[Teor teórico em oxigénio activo 6,94%]

Peróxido de di-t-butilo (Trigonox B, Akzo Nobel).

[Teor teórico em oxigénio activo 10,83%]

Peroxi-2-etil-hexilcarbonato de t-butilo (Trigonox 117, Akzo Nobel).

[Teor teórico em oxigénio activo 6,50%]

1,1-Bis(t-butilperoxi)ciclo-hexano, 75% em óleo mineral altamente viscoso  
(Trigonox 22-E75, Akzo Nobel). [Teor teórico em oxigénio activo 12,29%]

Peróxido de dibenzoílo (Lucidol, Akzo Nobel).

[Teor teórico em oxigénio activo 6,61%]

Peróxido de metiletilcetona (Butanox LPT, Akzo Nobel).

[Teor total em oxigénio activo 8,5%]

Peróxido de metiletilcetona (MEKP-T3).

[Teor total em oxigénio activo 11,49%]

Peróxido de metilisopropilcetona (MIPKP-T3).

[Teor total em oxigénio activo 8,24%]

Peróxido de metiletilcetona cíclico (MEKP-cíclico).

[Teor teórico em oxigénio activo 18,1%]

Peróxido de metilisobutilcetona (Trigonox 233, Akzo Nobel).

[Teor total em oxigénio activo 8,04%]

Peróxido de metilisobutilcetona cíclico (MIBKP-cíclico).

[Teor teórico em oxigénio activo 13,8%]

Peróxido de metilisopropilcetona cíclico (MIBKP-cíclico).

[Teor teórico em oxigénio activo 15,7%]

Peróxido de 2-metilciclo-hexanona cíclico (2-MCHP-cíclico).

[Teor teórico em oxigénio activo 13,0%]

Endoperóxido de acetilacetona (ACAC endo)  
[Teor teórico em oxigénio activo 24,2%]

Peróxido de dietilcetona cíclico (DEKP-cíclico).  
[Teor teórico em oxigénio activo 15,67%]

3,4-Dimetil-3,4-difenil-hexano (Perkadox 58, Akzo Nobel)  
[Cerca de 95% de material activo]

### **Métodos usados nos Exemplos**

#### Determinação do teor total em oxigénio activo dos peróxidos cíclicos e não-cíclicos utilizados

O teor total em oxigénio activo foi medido colocando 50 ml de ácido acético glacial num balão de 250 ml de fundo redondo munido de uma junta de vidro esmerilada, um tubo de admissão de azoto gasoso, uma manta de aquecimento e um condensador de ar de 70 cm de comprimento. Fez-se então passar azoto gasoso sobre o líquido, com aquecimento até à ebulição do líquido. Após 2 minutos de ebulição, adicionaram-se à mistura reaccional, com agitação, 5 ml de solução de iodeto de potássio a 770 g/l e uma amostra contendo aproximadamente 2 meq de oxigénio activo. Ligou-se então o condensador de ar e o conteúdo do balão foi aquecido rapidamente até à ebulição e mantido sob ebulição moderada durante 30 minutos. Adicionou-se então água (50 ml) através do condensador e o condensador foi removido do balão. A mistura reaccional foi então imediatamente titulada com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até a côr amarela desaparecer. Deve ser realizado um ensaio em branco juntamente com esta titulação.

O teor total em oxigénio activo pode então ser calculado subtraindo o volume, em ml, de solução de tiosulfato de sódio usado no ensaio em branco da quantidade usada na titulação, multiplicando o resultado pela normalidade da solução de tiosulfato de sódio e em seguida por 800, e finalmente dividindo pela massa da amostra de peróxido, em miligramas.

### Determinação do teor em oxigénio activo dos peróxidos não cíclicos usados

O teor total em oxigénio activo foi medido colocando 20 ml de ácido acético glacial num balão de 200 ml de fundo redondo, munido de uma junta de vidro esmerilada e um tubo de admissão de azoto gasoso. Fez-se então passar azoto gasoso sobre a superfície do líquido. Após 2 minutos adicionaram-se à mistura reaccional, com agitação, 4 ml de solução de iodeto de potássio a 770 g/l e uma amostra contendo aproximadamente 1,5 meq de oxigénio activo. A mistura reaccional foi deixada em repouso durante pelo menos 1 min a  $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . A mistura reaccional foi então titulada com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até ao ponto final incolor, adicionando 3 ml de solução de amido a 5 g/l, próximo do final da titulação. Deve ser realizado um ensaio em branco juntamente com esta titulação.

O teor total em oxigénio activo é então calculado subtraindo o volume, em ml, de solução de tiosulfato de sódio usado no ensaio em branco da quantidade usada na titulação, multiplicando o resultado pela normalidade da solução de tiosulfato de sódio e em seguida por 800, e finalmente dividindo pela massa da amostra de peróxido, em miligramas.

### **Análise das resinas resultantes**

Teor em sólidos: O teor em sólidos foi determinado como a percentagem de material não volátil (30 min a  $150^{\circ}\text{C}$ ).

Mw e dispersividade (D): Os pesos moleculares foram determinados por Cromatografia de Permeação em Gel usando padrões de polistireno.

Estireno Residual: O estireno residual foi determinado por GC numa solução do polímero em diclorometano, usando n-butilbenzeno ou t-butilbenzeno como padrão interno.

Nos exemplos que se seguem, todas as quantidades são dadas em percentagem em peso, com base na quantidade de monómero empregue, salvo quando especificado em contrário.

## Exemplos de síntese

### Preparação de MEKP-cíclico em Solvesso® 100 (Composição A)

A uma mistura agitada de 17,3 g de metiletilcetona, 8,0 g de solvesso 100, 4,4 g de água desmineralizada e 16,8 g de ácido sulfúrico (70%), adicionaram-se 11,7 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 15 minutos a 20°C. Após um tempo pós-reacção de 180 minutos a esta temperatura, a camada orgânica foi separada. A camada orgânica foi tratada 3 vezes com 16,0 g de hidróxido de sódio 2N, sob agitação durante 10 minutos a 20°C. A camada orgânica foi lavada duas vezes com 10,0 g de água desmineralizada. A camada orgânica lavada foi seca com 1,0 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrada. A camada orgânica seca é a Composição A, peso 13,2 g.

### Preparação de MIPKP-cíclico em isododecano (Composição B)

A uma mistura agitada de 17,2 g de metilisopropilcetona, 4,0 g de isododecano e 19,6 g de ácido sulfúrico (50%), adicionaram-se 9,7 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 10 minutos a 40°C. Após um tempo pós-reacção de 355 minutos a esta temperatura, a camada orgânica foi separada. À camada orgânica adicionaram-se 10 g de água e a mistura foi neutralizada com 5,5 g de hidróxido de sódio 4N. A camada orgânica neutralizada foi evaporada em vácuo a 20 mbar e 20°C. O resíduo foi seco com 0,5 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrado. A camada orgânica seca é a Composição B, peso 12,0 g.

### Preparação de MIPKP-cíclico em ftalato de dibutilo (Composição C)

A uma mistura agitada de 17,6 g de metilisopropilcetona, 8,0 g de ftalato de dibutilo e 9,8 g de ácido sulfúrico (50%), adicionaram-se 9,7 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 15 minutos a 40°C. Após um tempo pós-reacção de 240 minutos a esta temperatura, a mistura reaccional foi vertida em 120 ml de água desmineralizada e agitada durante 15 minutos. De forma a obter uma boa separação, adicionaram-se 10 ml de uma solução saturada de sulfato de amónio. A camada orgânica foi separada e tratada 3 vezes com 10 g de hidróxido de sódio 4N a 40°C, durante 10 minutos. A camada orgânica foi lavada duas vezes com 10 ml de solução saturada de cloreto de sódio. A camada orgânica lavada foi seca com 0,5 g de sulfato de magnésio di-hidratado, filtrada e o filtro foi lavado com 2,0 g de





ftalato de dibutilo. À camada orgânica seca adicionaram-se 8 g de ftalato de dibutilo, dando a composição C, peso 22,3 g.

#### Preparação de MIBKP-cíclico em isododecano (Composição D)

A uma mistura agitada de 20,0 g de metilisobutilcetona, 3,0 g de isododecano e 19,6 g de ácido sulfúrico (50%), adicionaram-se 9,7 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 15 minutos a 20°C. Após um tempo pós-reacção de 300 minutos a esta temperatura, a temperatura foi aumentada para 25°C, durante outro período pós-reacção de 1080 minutos a esta temperatura, seguido de um aumento de temperatura para 30°C e um período pós-reacção de 120 minutos a esta temperatura, seguido de um aumento de temperatura para 40°C e um período pós-reacção de 240 minutos a esta temperatura. A camada orgânica foi então separada. À camada orgânica adicionaram-se 15,0 g de hidróxido de sódio 4N e a mistura foi agitada durante 120 minutos a 40°C. A camada orgânica neutralizada foi separada e lavada duas vezes com água. A mistura foi evaporada em vácuo a 20 mbar e 20°C. O resíduo continha ainda duas camadas. A camada orgânica límpida foi decantada e seca com 0,3 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrada. A camada orgânica seca é a composição D, peso 11,6 g.

#### Preparação de DEKP-cíclico em isododecano (Composição E)

A uma mistura agitada de 17,6 g de dietilcetona, 8,0 g de isododecano e 9,8 g de ácido sulfúrico (50%), adicionaram-se 9,7 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 15 minutos a 40°C. Após um tempo pós-reacção de 360 minutos a esta temperatura, a camada orgânica foi separada. A camada orgânica foi tratada 3 vezes com 20 ml de hidróxido de sódio 4N durante 30 min a 40°C. A camada orgânica foi separada e lavada duas vezes com 10 ml de solução saturada de cloreto de sódio a 20°C. A camada orgânica foi seca com sulfato de magnésio di-hidratado, filtrada e o filtro foi lavado com 2,0 g de isododecano. A camada orgânica seca foi diluída com 10,4 g de isododecano, dando a composição E, peso 43,9 g.

#### Preparação de MEKP-T3 em isododecano (Composição F)

A uma mistura agitada de 21,6 g de metiletilcetona, 22,5 g de isododecano e 5,9 g de ácido sulfúrico (50%), adicionaram-se 23,3 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 60 minutos a 20°C. Após um tempo pós-reacção de 60 minutos a esta

temperatura, a camada orgânica foi separada. A camada orgânica foi neutralizada com 3,0 g de solução de bicarbonato de sódio (6%). A camada orgânica neutralizada foi seca com 1,3 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrada. A camada orgânica seca foi diluída com 7,2 g de isododecano, dando a composição F, peso 55,2 g.

#### Preparação de MIPKP-T3 em Solvesso® 100 (Composição G)

A uma mistura agitada de 126,6 g de metilisopropilcetona, 150 g de hexano e 28,2 g de ácido sulfúrico (50%), adicionaram-se 112,2 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 30 minutos a 20°C. Após um tempo pós-reacção de 90 minutos a esta temperatura, a camada orgânica foi separada. À camada orgânica adicionaram-se 30,0 g de solução de bicarbonato de sódio (6%) seguido pelo doseamento de 100 g de solução de sulfito de sódio (20%) em 30 minutos a 20°C. A mistura reaccional foi agitada durante mais 30 minutos a esta temperatura. A camada orgânica obtida foi lavada com 100 ml de água e seca com 15 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrada. O peso da camada orgânica seca era de 281 g. A 150 g desta solução adicionaram-se 70 g de solvesso 100. A mistura foi evaporada num rotavapor a 20°C e 10 mbar. O resíduo é a composição G, peso 136 g.

#### Preparação de 2-MCHP em estireno (Composição H)

Para uma mistura agitada de 150 g de 2-metilciclo-hexanona, 540 g de ácido acético (99%) e 5,7 g de ácido sulfúrico (50%), dosearam-se 73 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 45 minutos a 50-55°C. Após um tempo pós-reacção de 180 minutos a 50°C, a mistura reaccional foi vertida em 1500 ml de água. A mistura obtida foi extraída 3 vezes com 100 ml de pentano. Os extractos de pentano foram combinados e subsequentemente lavados 3 vezes com 100 ml de água, 100 ml de solução de bicarbonato de sódio (6%) e 100 ml de água. Os extractos de pentano lavados foram colocados num prato de vidro e deixaram-se evaporar os componentes voláteis. O resíduo, cristais pegajosos, pesava 42 g. Ao resíduo adicionaram-se 44,3 g de estireno. A mistura obtida é a composição H, peso 86,3 g.

#### Preparação de ACAC endo em ftalato de dibutilo (Composição I)

Para 100 ml de acetilacetona dosearam-se 97 g de peróxido de hidrogénio (70%) em 30 min a 25-28°C. Após um tempo pós-reacção de 30 min a 40°C, a mistura reaccional foi evaporada a 40-45°C e 10 mbar. O resíduo pesava 156 g e formou, por arrefecimento a 20°C uma massa cristalina cerosa. Uma mistura de 31 g da massa cristalina cerosa e 40 g de ácido acético (99%) foi aquecida a 80°C e agitada durante mais 30 min a esta temperatura. À mistura obtida adicionaram-se 75 g de ftalato de dibutilo. Após arrefecimento da mistura reaccional, adicionaram-se 100 ml de água. A camada orgânica foi separada e lavada 5 vezes com 50 ml de água. A camada orgânica lavada foi subsequentemente seca com 5 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrada através de um filtro de vidro G-2. A camada orgânica seca foi diluída com 50 g de ftalato de dibutilo para a composição I, peso 50 g

#### Preparação de MIPKP-cíclico em Primol® 352 (Composição J)

A uma mistura agitada de 105,5 g de metilisopropilcetona e 66,6 g de ácido clorídrico (36%) que tinha sido pré-arrefecida a 0°C, adicionaram-se 72,6 g de peróxido de hidrogénio (30%) em 30 min a esta temperatura. Após um tempo pós-reacção de 300 min a esta temperatura, adicionaram-se 200 g de água e 40 g de Primol® 352 à mistura reaccional. A camada orgânica foi separada e lavada 3 vezes com 50 ml de hidróxido de sódio 4 N. A camada orgânica obtida foi então lavada 3 vezes com água até à neutralidade, seca com 5 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrada. A camada orgânica seca foi evaporada in vacuo a 25 mbar e 35°C. O resíduo foi seco com 0,5 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrado. O resíduo seco foi diluído com 96,7 g de Primol® 352, dando a composição J, peso 174,5 g.

#### Preparação de MEKP-cíclico em Primol® 352 (Composição K)

A uma mistura agitada de 28,8 g de metiletilcetona, 13,5 g de Primol 352 e 14,0 g de ácido sulfúrico (70%), adicionaram-se 19,4 g de peróxido de hidrogénio (30%) em 20 min a 40°C. Após um tempo pós-reacção de 120 min a esta temperatura, a camada orgânica foi separada e tratada com 10,0 g de uma solução de hidrogenocarbonato de sódio (6%) sob agitação durante 10 min a 20°C. A camada orgânica neutralizada foi seca com 1,0 g de sulfato de magnésio di-hidratado e filtrada. A camada orgânica seca era a composição K, peso 41,9 g.

### Análise dos peróxidos de cetona preparados

Composição	O.A. Total % <sup>1)</sup>	% O.A. dos peróxidos de cetona não- cíclicos <sup>2)</sup>	% O.A. dos peróxidos de cetona cíclicos <sup>3)</sup>
A	9,88	0,59	9,29
B	7,86	0,44	7,42
C	2,11	n.d.	n.d.
D	8,03	0,49	7,54
E	2,09	n.d.	n.d.
F	11,49	11,08	0,41
G	n.d.	8,24	n.d.
H	2,00	n.d.	n.d.
I	1,35	n.d.	n.d.
J	6,88	n.d.	n.d.
K	10,92	0,33	10,59
Tx 233 <sup>4)</sup>	8,04	7,9	0,10

- I. Determinação da % total de oxigénio activo (O.A.) dos peróxidos usados (não cíclicos e cíclicos): ver Métodos usados nos Exemplos.
- II. Determinação da % total de oxigénio activo (O.A.) dos peróxidos de cetona não cíclicos: ver Métodos Usados nos Exemplos.
- III. A diferença entre 1 e 2 dá a % de oxigénio activo (O.A.) dos peróxidos de cetona cíclicos.
- IV. Produto comercial na base do MIBKP-T3 não-cíclico  
n.d.: Não determinado

### Teste dos peróxidos de cetona cíclicos como iniciadores de polimerização

#### **I. Cura a Alta Temperatura (>100°C)**

A área de Cura a Alta Temperatura consiste na Moldação por Prensa Quente (HPM) tal como SMC, BMC, ZMC, TMC, mas também a pultrusão. Estas técnicas estão descritas no Handbook of Thermoset Plastics, Capítulo 4: "Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins", ed. S. H. Goodman.

### **Exemplo Comparativo A**

Preparou-se uma formulação de BMC misturando os ingredientes por meio de um misturador de pá em Z durante 5 min. Após um período de espessamento de 7 dias o BMC foi prensado a 150°C/75 bar de pressão num Reactómero-SMC de SMC Technologie Aachen. A eficiência de cura foi medida por variações na deslocação, temperatura e pressão, medidas por sensores na cavidade do molde. O estireno residual foi determinado por extracção em diclorometano, seguida de análise por CG.

#### A formulação de BMC consiste em:

- 100 partes de resina (por exemplo Palatal® P17 ex BASF)
- 200 partes de carga Durcal® 5
- 75 partes de fibras de vidros em pedaços de 6 mm
- 5 partes de estearato de zinco
- 5 partes de estireno
- 1,5 partes de Luvatol® MK35 (agente de espessamento)
- 1,5 partes de Trigonox C

O BMC foi prensado a 150°C durante 150 segundos. O Tempo de Fluxo Máximo (MFT) em segundos, o Tempo Mínimo de Moldação (MMT) em segundos e o Estireno Residual (RS) em % são mencionados na Tabela 1 abaixo.

### **Exemplo 1**

Em vez de 1,5% de Trigonox C utilizou-se o trímico cíclico de metilisopropilcetona (MIPKP cíclico) em Primol 352 (Composição J) com um teor de "oxigénio activo" igual, comparativamente a Trigonox C. A vida em prateleira da pasta de BMC preparada mostrou ser superior a dois meses a 30°C. Os resultados são mencionados na Tabela 1 abaixo.

### **Exemplo Comparativo B**

Em vez de 1,5% de Trigonox C utilizou-se o peróxido de metilisopropilcetona não-cíclico (MIPKP T3) em Solvesso® 100, com um teor de "oxigénio activo" igual, comparativamente a Trigonox C. A vida em prateleira da pasta de BMC preparada



mostrou ser inferior a 1 semana a 30°C. Os resultados são mencionados na Tabela 1 abaixo.

### **Exemplo Comparativo C**

Para aplicação com uma superfície Classe A, usou-se um aditivo L(ow) P(rofile), o Synolite 7233-M-1. Como sistemas ligantes usaram-se o Palatal P18 (65 partes) e o Synolite 7233-M-1 (35 partes), em vez de Palatal P17. Como sistema iniciador usou-se uma combinação de Trigonox C e Trigonox 21, numa proporção de 1,25/0,25%. A formulação de BMC foi preparada da mesma forma que a descrita no Exemplo 1. Os resultados são mencionados na Tabela 1 abaixo.

### **Exemplo 2**

Em vez de 1,25% de Trigonox C (ver Exemplo Comparativo C), utilizou-se metilisopropilcetona cíclica (MIPKP cíclica) em DBP (Composição C) com um teor de oxigénio activo igual, comparativamente a Trigonox C. Os resultados são mencionados na Tabela 1 abaixo.

### **Exemplo 3**

Em vez de 1,25% de Trigonox C (ver Exemplo Comparativo C), utilizou-se o peróxido de 2-metilciclohexanona cíclico (2-MCHP cíclico) em estireno (Composição H), com um teor de oxigénio activo igual, comparativamente a Trigonox C. Os resultados são mencionados na Tabela 1 abaixo.

### **Exemplo 4**

Em vez de 1,5% de Trigonox C (ver Exemplo Comparativo A), utilizou-se o peróxido de acetilacetona cíclico em ftalato de dibutilo (Composição I), com um teor de oxigénio activo igual, comparativamente a Trigonox C. Os resultados são mencionados na Tabela 1 abaixo.

(Segue Tabela 1)

Tabela 1  
Resultados das moldações de BMC

	Peróxido (%)	MFT (%)	MMT (%)	RS (%)
Ex. A; Trigonox C	1,5	19	41	0,05
Ex. 1; MIPKP cíclico	1,5	19	42	0,02
Ex. B; MIPKP T3	1,5	15	36	0,3
Ex. C; Trigonox C / Trigonox 21	1,25/0,25	12	30	0,02
Ex. 2; MIPKP cíclico / Tx21	1,25/0,25	12	30	0,04
Ex. 3; 2-MCHP cíclico / Tx21	1,25/0,25	13	31	0,18
Ex. 4; ACAC endo	1,5	31	79	0,67

## II. Acrílicos de elevado teor em sólidos

Os peróxidos de cetona cíclicos foram testados para a produção de resinas acrílicas de elevado teor em sólidos. As propriedades das resinas produzidas usando os peróxidos de cetona cíclicos foram comparadas com as de resinas produzidas usando peróxidos derivados de cetonas não-cíclicas e com iniciadores comumente usados na indústria para este tipo de polimerização.

Os iniciadores foram testados em polimerização sob as seguintes condições:

### Mistura de monómeros

40 pp de acrilato de butilo  
28 pp de metacrilato de hidroxietilo  
20 pp de estireno  
10 pp de metacrilato de metilo  
2 pp de ácido metacrílico

+ 40 pp de solvente

Concentração de iniciador: Como indicado na Tabela 2 abaixo.

O iniciador foi adicionado aos monómeros na quantidade indicada na Tabela 2 abaixo. Esta mistura foi adicionada ao solvente, mantido à temperatura de

reacção indicada, em cerca de 4 horas. A reacção foi continuada durante cerca de 1 hora após estar completa a adição da mistura de monómeros/iniciador.

Os resultados dos peróxidos de cetona cíclicos agora desenvolvidos e dos peróxidos de cetona não-cíclicos comparativos e iniciadores commumente usados na indústria, são dados na Tabela 2 abaixo.

(Segue Tabela 2)



**Tabela 2**  
**Acrílicos de elevado teor em sólidos**

Exemplo	Iniciador	Solvente	Condições de polimerização		Características da resina acrílica resultante			
			Temp. (°C)	Conc. Inic. (meq/100g)	Sólidos (%)	PM (g/mol)	D	Côr
<b><u>Peróxidos de cetona cíclicos</u></b>								
5	MEKP-cíclico	Solv. 100	165	15	70,2	6700	2,0	transpar.
6	(Compos. A)	Solv. 100	165	30	70,0	4400	1,8	transpar.
7		Solv. 100	165	60	70,9	3800	1,7	transpar.
8		Exx. 700	180	30	70,4	2700	1,6	transpar.
9	MIBKP-cíclico	Exx. 700	157	30	70,8	4400	2,0	transpar.
10	(Compos. D)	Solv. 100	165	30	71,8	4500	1,8	transpar.
11		Exx. 700	180	30	70,6	3600	1,8	transpar.
12	MIPKP-cíclico	Solv. 100	165	30	70,6	4200	1,8	transpar.
13	(Compos. B)	Exx. 700	180	30	70,9	3400	1,7	transpar.
14	DEKP-cíclico	Solv. 100	165	30	65,5	5200	1,8	transpar.
	(Compos. E)							

**Tabela 2 (Continuação)**

Exemplo	Iniciador	Solvente	Condições de polimerização		Características da resina acrílica resultante				
			Temp. (°C)	Conc. Inic. (meq/100g)	Sólidos (%)	PM (g/mol)	D	Côr	
<b>Peróxidos de cetona não-cíclicos</b>									
D	MEKP-T3 (Compos. F)	Solv. 100	165	30	67,6	6400	1,9	Amarelo > 200 Alfa	
E	Tx 233	Solv. 100	165	30	67,0	6300	1,8	Amarelo > 200 Alfa	
F	MIPK-T3 (Compos. G)	Solv. 100	165	30	68,1	7000	2,0	Amarelo > 200 Alfa	
<b>Outros iniciadores comumente usados na indústria</b>									
G	Tx C	Solv. 100	165	30	71,9	4700	1,9	transpar.	
H		Exx. 700	180	30	72,0	3600	1,8	transpar.	
I	Tx 42S	Solv. 100	165	30	71,3	4100	1,7	transpar.	
J		Exx. 700	180	30	69,9	3200	1,6	transpar.	
K	Tx B	Solv. 100	165	30	74,3	5500	1,9	transpar.	
L		Exx. 700	180	30	72,0	3300	1,7	transpar.	

A partir destas experiências pode concluir-se que os peróxidos de cetona cíclicos, de acordo com a invenção, podem ser usados para preparar resinas acrílicas transparentes, incolores de baixo peso molecular, enquanto que a polimerização iniciada pelas suas contra-partes não-cíclicas é uma reacção violenta, de grande refluxo que dá uma conversão mais baixa e resulta em resinas coradas de peso molecular relativamente elevado.

### III. Polistireno Expansível (EPS)

Para avaliar o seu desempenho em EPS, testou-se peróxido de metilisopropilcetona cíclico, como iniciador de segundo estágio (para reduzir o estireno residual) e comparou-se com outros iniciadores aplicados para este fim na produção de polistireno expansível.

#### Condições de polimerização

A polimerização em suspensão de estireno foi efectuada numa autoclave de aço inoxidável de 1 litro, equipada com uma chicana e com um agitador de três pás.

#### Protocolo

Água	:	260 g
Estireno	:	250 g
Fosfato tricálcico	:	1,25 g
Álcool polivinílico	:	25 mg
Dodecilbenzenossulfonato de Na	:	20 mg
Peróxido de dibenzoílo	:	0,98 meq/ 100 g de estireno
Iniciador de segundo estágio	:	0,46 meq/ 100 g de estireno

#### Esquema de temperatura

20-90°C	:	1,56°C/min, velocidade de aquecimento
90°C	:	4,25 h (primeiro estágio)
90-130°C	:	0,66°C/min, velocidade de aquecimento
130°C	:	3 h (segundo estágio)

No final do primeiro estágio, o reactor foi pressurizado com azoto (5 bar). Após a polimerização, a mistura reaccional foi acidificada a pH 1 e agitada durante aproximadamente 30 min para remover todo o fosfato tricálcico.

Subsequentemente, as pérolas foram:

- lavadas com água desmineralizada até pH>6
- lavadas com água contendo 25 mg/kg de Armostat 400
- secas durante 5 horas à temperatura ambiente.

Os resultados da avaliação são apresentados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3  
Polistireno expansível

Exemplo	Iniciador	Características do EPS resultante Estireno residual (% p/p)
15	MIPKP-cíclico (Composição B)	0,24
<u>Peróxidos de cetona não-cíclicos</u>		
M	MIPKP-T3	4,4
<u>Outros iniciadores comumente usados na indústria</u>		
N	Trigonox C	0,21
O	Trigonox 117	0,25

Pode concluir-se destas experiências que o peróxido de metilisopropilcetona cíclico é um catalisador de segundo estágio eficiente para reduzir o estireno residual em EPS. O nível de estireno residual resultante é muito mais baixo do que o nível obtido quando se usa peróxido de metilisopropilcetona não-cíclico e similar ao obtido usando iniciadores comerciais correntemente usados na indústria.

#### **IV. Copolímeros de butilacrilato estireno**

Certos peróxidos de cetona cíclicos de acordo com a invenção foram testados como iniciadores para a copolimerização na massa de estireno e acrilato de n-butilo. As polimerizações na massa foram levadas a cabo em ampolas de vidro castanho de 3 ml. A mistura de monómeros de estireno (80 partes em peso) e acrilato de n-butilo (20 partes em peso) foi polimerizada a 120°C, usando uma

concentração de iniciador de 0,75 meq/100 g de mistura de monómeros. Os resultados são dados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4

Exemplo	Iniciador	Características da resina de estireno/butacrilato			
		Conversão após 10 h (%)	Mw Kg/mol	Mn Kg/mol	D
16	MIPKP-cíclico (Composição B)	98,9	450	200	2,2
<u>Peróxidos de cetona não-cíclicos</u>					
P	MIPKP-T3 (Composição G)	79,6	430	180	2,3
<u>Outros iniciadores comumente usados na indústria</u>					
Q	Trigonox C	99,9	310	120	2,6
R	Trigonox 22-E75	96,2	370	150	2,4

Pode concluir-se a partir destas experiências que os peróxidos de cetona cíclicos de acordo com a invenção são excelentemente adequados para a polimerização na massa, com elevada conversão, de copolímeros acrílicos de estireno. A resina resultante tem um peso molecular mais elevado do que o obtido quando se usam iniciadores comercialmente disponíveis, como Trigonox C e Trigonox 22-E75. O peróxido de cetona não-cíclico MIPKP-T3 não proporciona uma conversão aceitável.

## V. Polimerização de estireno na massa

Para avaliar a eficácia dos peróxidos de cetona cíclicos como catalisadores direccionados para reduzir o estireno residual nos últimos estágios da polimerização de estireno na massa, entumescceu-se um polímero de estireno (Mw 260000, Mn 95000) com 20% de monómero de estireno. A 100 g desta mistura polímero/monómero adicionaram-se 0,03 meq de iniciador. As polimerizações na massa foram levadas a cabo em ampolas de vidro castanho de 3 ml. Estas ampolas foram colocadas num banho de óleo à temperatura ambiente. A temperatura foi aumentada para 180°C em cerca de 20 min e mantida a 180°C durante 4 horas, após o que as ampolas foram retiradas do banho de óleo e deixadas arrefecer até à temperatura ambiente. Os níveis de estireno residual após

4 horas de polimerização, tal como determinados por GC são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5

Exemplo	Iniciador	Concentração residual de estireno (% p/p)
17	MEKP-cíclico (Composição K)	3,0
S	Sem iniciador (térmico)	5,5
<u>Outros iniciadores comumente usados na indústria</u>		
T	Perkadox 58	4,5

A partir destas experiências pode concluir-se que o peróxido de cetona cíclico usado é mais eficiente na redução de estireno residual do que o produto comercial Perkadox 58.

Lisboa, 18. FEV. 2000

Por AKZO NOBEL N.V.  
- O AGENTE OFICIAL -

ADJUNTO

ENG.º ANTÓNIO JOÃO  
DA CUNHA FERREIRA  
Ag. Of. Pr. Ind.  
Rua dos Flores, 74 - 4.º  
1200 LISBOA





3 - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 em que a reacção de polimerização é levada a cabo a uma temperatura de 50-450°C e a quantidade total de peróxido orgânico é de 0,001-25% em peso, com base no peso de (co)polímero.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 3 em que a polimerização é levada a cabo a uma temperatura de 100-350°C, a quantidade total de peróxido orgânico é de 0,001-15% em peso, com base no peso dos monómeros e pelo menos 50% do teor total em oxigénio activo empregue no processo é atribuível a um ou mais peróxidos de cetona cíclicos de fórmulas I-III.

5 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4 em que o referido peróxido orgânico compreende um peróxido seleccionado de entre o grupo constituído por peróxido de acetona cíclico, peróxido de acetilacetona cíclico, peróxido de metiletilcetona cíclico, peróxido de metilpropilcetona cíclico, peróxido de metilisopropilcetona cíclico, peróxido de metilbutilcetona cíclico, peróxido de metilisobutilcetona cíclico, peróxido de metil-n-amilcetona cíclico, peróxido de metilisoamilcetona cíclico, peróxido de metil-hexilcetona cíclico, peróxido de metil-heptilcetona cíclico, peróxido de etilpropilcetona cíclico, peróxido de etilbutilcetona cíclico, peróxido de etilamilcetona cíclico, peróxido de dietilcetona cíclico, peróxido de ciclopentanona cíclico, peróxido de ciclo-hexanona cíclico, peróxido de 2-metilciclo-hexanona cíclico, peróxido de 3,5,5-trimetilciclo-hexanona cíclico, peróxido de ciclododecanona cíclico e misturas destes.

6 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5 em que uma resina de poliéster insaturado e um ou mais monómeros etilenicamente insaturados, são curados a uma temperatura superior a 100°C.

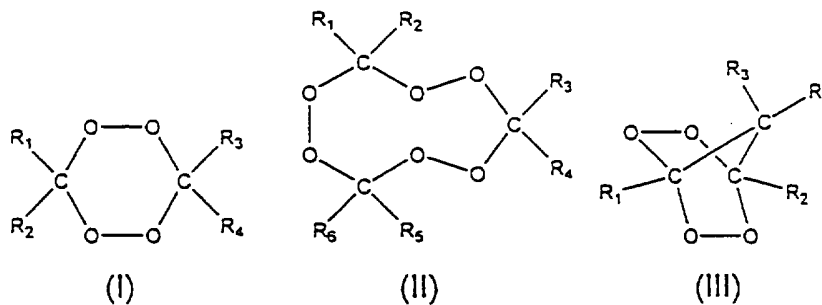
7 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6 em que, pelo menos, um dos monómeros etilenicamente insaturados é seleccionado de entre monómeros aromáticos de vinilo, olefinas, ácidos carboxílicos e dicarboxílicos etilenicamente insaturados e seus derivados, nitrilos e amidas etilenicamente insaturados, butadieno, isopreno, cloropreno, ésteres vinílicos, halogenetos de vinilo, éteres vinílicos e compostos de alilo, substituídos ou não substituídos.

8 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7 em que o processo é um processo na massa, em solução, suspensão ou emulsão,



compreendendo, os processos na massa e/ou em solução, processos de polimerização por radicais que são conduzidos a pressões até 3500 bar.

9 – Utilização de uma composição de peróxido orgânico compreendendo, pelo menos, um peróxido, em que pelo menos 20% do teor total em oxigénio activo do referido peróxido orgânico é atribuível a pelo menos um peróxido de cetona cíclico, seleccionado de entre peróxidos representados pelas fórmulas I-III:



em que  $R_1$ - $R_6$  são independentemente seleccionados de entre o grupo constituído por hidrogénio, alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_{20}$ , arilo  $C_6$ - $C_{20}$ , aralquilo  $C_7$ - $C_{20}$  e alquilarilo  $C_7$ - $C_{20}$ , grupos estes que podem incluir porções alquilo não cíclicas ou ramificadas; e cada um de  $R_1$ - $R_6$  pode estar opcionalmente substituído com um ou mais grupos seleccionados de entre alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , linear ou ramificado, cicloalquilo  $C_3$ - $C_{20}$ , arilo  $C_6$ - $C_{20}$ , aralquilo  $C_7$ - $C_{20}$ , hidroxi, alcoxi  $C_1$ - $C_{20}$ , ariloxi  $C_6$ - $C_{20}$ , aralcoxi  $C_7$ - $C_{20}$ , alquilariloxi  $C_7$ - $C_{20}$ ,  $R_1C(O)O-$ ,  $R_1OC(O)-$ , halogéneo, carboxi, nitrilo e amido; ou  $R_1/R_2$ ,  $R_3/R_4$  e  $R_5/R_6$  cada um, podem em conjunto com o átomo de carbono ao qual estão ligados, formar um anel cicloalifático de 3 a 20 átomos membros, que podem estar opcionalmente substituídos com um ou mais grupos seleccionados de entre alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , linear ou ramificado, cicloalquilo  $C_3$ - $C_{20}$ , arilo  $C_6$ - $C_{20}$ , aralquilo  $C_7$ - $C_{20}$ , hidroxi, alcoxi  $C_1$ - $C_{20}$ , ariloxi  $C_6$ - $C_{20}$ , aralcoxi  $C_7$ - $C_{20}$ , alquilariloxi  $C_7$ - $C_{20}$ ,  $R_1C(O)O-$ ,  $R_1OC(O)-$ , halogéneo, carboxi, nitrilo e amido; para preparar (co)polímeros.

Lisboa, 18. FEV. 2000

Por AKZO NOBEL N.V.  
- O AGENTE OFICIAL -  
O ADJUNTO

ENG.º ANTÓNIO JOÃO  
DA CUNHA FERREIRA  
Ag. Of. Pr. Ind.  
Rua das Flores, 74 - 4.º  
1200 LISBOA