

(19) **REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**
Ministério da Indústria e do Comércio
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

Int. CP³:
(51) C 08 C 19/08

Cl. BR.:

PUBLICAÇÃO DE PEDIDO DE PRIVILÉGIO

Número do depósito: (11)(21) PI 7905590
Data do depósito: (22) 30/08/79
Data da publicação: (43) 04/03/81 (RPI Nº 541)

Data da complementação da garantia de prioridade:

Prioridade unionista:

País:	Número:	Data
-------	---------	------

Título:

(54) Processo aperfeiçoado para reduzir o peso molecular de elastômeros.

Depositante:

(71) Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Macromoléculas. (BR/RJ)

Procurador:

(74) Eloisa Biasotto Mano.

Desdobramento:

Inventor:

(72) Peter Lowenberg e Eloisa Biasotto Mano.

Relatório Descritivo da Patente de invenção
"PROCESSO APERFEIÇOADO PARA REDUZIR O PESO MOLECULAR DE
ELASTÔMEROS".

Esta invenção se refere à produção de polí-
5 meros e copolímeros de baixo peso molecular pela ação de
catalisadores sobre polímeros ou copolímeros de alto pe-
so molecular, para obtenção de elastômeros líquidos ou
resinas modificadas.

Esta invenção tem como objetivo a transfor-
mação de um polímero ou copolímero em outro de baixo pe-
10 so molecular, fazendo-se um contato direto com o catali-
sador, sendo ativado com calor e pressão.

Um processo normalmente conhecido para a re-
dução do peso molecular de borracha natural, citado pela
literatura especializada, abordado com maior ou menor
15 profundidade, é o emprego do dióxido de cloro (ClO_2).
Este produto é conhecido como agente oxidante, agente de
branqueamento e como desinfetante no tratamento de água.

Outro processo, também conhecido, é a degra-
dação espontânea e incontrolada de polímeros em geral e
20 da borracha natural em particular, sob a ação de oxigênio
atmosférico, oxigênio puro, ozônio, agentes oxidantes em
geral, que ocorre durante a mastigação da borracha. É

fenômeno descrito pela literatura, sendo responsável pelo envelhecimento da borracha, que acarreta a modificação de suas propriedades físico-químicas e mecânicas durante a estocagem e o serviço.

5 Finalmente, o último processo citado na literatura é a ação deletéria e incontrolada de certos metais, como o cobre e o manganês, considerados como "venenos" em composições de elastômeros.

Todas as reações anteriormente citadas são
10 aceleradas pelo calor, raios ultravioleta, etc..

A fim de evitar a ação deletéria tanto de agentes oxidantes como de cobre e manganês, são incorporados às composições agentes antidegradantes, chamados antioxidantes.

15 Embora a degradação oxidativa, também denominada autoxidação, seja um processo de clivagem química, ela se processa com muito maior seletividade que outros tipos de cisão química.

O mecanismo da autoxidação envolve a formação de radicais livres e, como tal, cada reação apresenta
20 estágios de iniciação, propagação e terminação. Dos três, o estágio de propagação é o único que foi bem caracterizado.

Com efeito, é conhecido que as duas fases do
25 estágio de propagação são a formação de radical peróxido: $R^{\cdot} + O_2 - RO_2^{\cdot}$, seguida de uma reação de abstração de hidrogênio, com formação de hidroperóxido: $RO_2^{\cdot} + RH - RO_2H + R^{\cdot}$, sendo esta última fase geralmente muito mais lenta do que

a anterior.

De particular interesse, no caso da degradação oxidativa das borrachas, é o fato de que compostos não-saturados com grupos alfa-metilênicos, isto é, compostos com átomos de hidrogênio alílico, são particularmente suscetíveis a reações de autoxidação, devido à alta reatividade desses grupos em reações de abstração, o que é facilmente explicável pela estabilização, por ressonância, dos radicais alílicos formados.

10 Para a reação de cisão da cadeia polimérica, foram propostos vários mecanismos. Uma hipótese plausível, pressupondo, naturalmente, a presença de quantidade apreciável de oxigênio, envolve a formação de um radical peróxido cíclico, que se combina com outra molécula de oxigênio e conduz, através de hidroperóxido, a um radical alcóxido, culminando pela cisão na posição 2-3, com liberação de uma molécula de aldeído levulínico.

A ação deletéria e incontrolável da degradação oxidativa, amplamente discutida acima e acelerada em presença de agentes oxidantes, cobre ou manganês, conduzindo a produtos indesejáveis, foi convertida, na presente invenção, em um processo tecnológico novo. Consiste este processo em despolimerizar as borrachas, mediante a ação combinada de oxigênio, calor e atividade catalítica de metais que fazem parte dos elementos de transição, ou seja, pertencentes aos grupos 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 1b e 2b da Tabela Periódica dos elementos. Essa invenção conduz a um análogo da borracha, sem prejuízo de suas

qualidades físicas e químicas fundamentais e diferindo daquela por possuir massa molecular reduzida ao valor desejado, para aplicações ulteriores. A invenção representa, ainda, ampla vantagem sobre o uso do dióxido de cloro mencionado anteriormente, por constituir-se em processo consideravelmente mais econômico, simples e prático, além de oferecer muito maior segurança, posto que o dióxido de cloro é um gás tóxico que forma hidratos altamente explosivos.

10 De acordo com a presente invenção, consiste o método essencialmente em dissolver o elastômero a ser degradado em solvente adequado e mantê-lo, mediante agitação, em permanente contato com o catalisador, que será um elemento de transição, ou seus derivados. A velocidade
15 de reação será acelerada ou atenuada conforme a conveniência, por aquecimento, resfriamento, ou modificada com a adição de ativadores, que podem ser oxidantes, redutores, ácidos, alcalinos, etc..

O método da presente invenção permite acompanhamento e controle da degradação do elastômero de alto
20 peso molecular, tendo em vista a proporcionalidade direta entre o tamanho da macromolécula e a viscosidade do meio reacional, a qual pode ser medida constantemente através de fluxo contínuo no reator.

25

EXEMPLO 1

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de cobre. Foi mantido aquecimento de 70°C,

com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela I

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	77	57	43	30

EXEMPLO 2

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de 5 borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de manganês. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela II

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	78	67	69	63

EXEMPLO 3

10 Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de cromo. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela III

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	78	76	74	71

15

EXEMPLO 4

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de

borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de vanádio. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela IV

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	79	78	77	75

5

EXEMPLO 5

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de cobalto. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

10

Tabela V

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	78	75	73	67

EXEMPLO 6

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de ferro. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

15

Tabela VI

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	80	79	79	78

EXEMPLO 7

P I 790590

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de
borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e
adicionados 20g de cloreto de cobre II. Foi mantido o
5 aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos
determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela VII

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	73	64	55	45

EXEMPLO 8

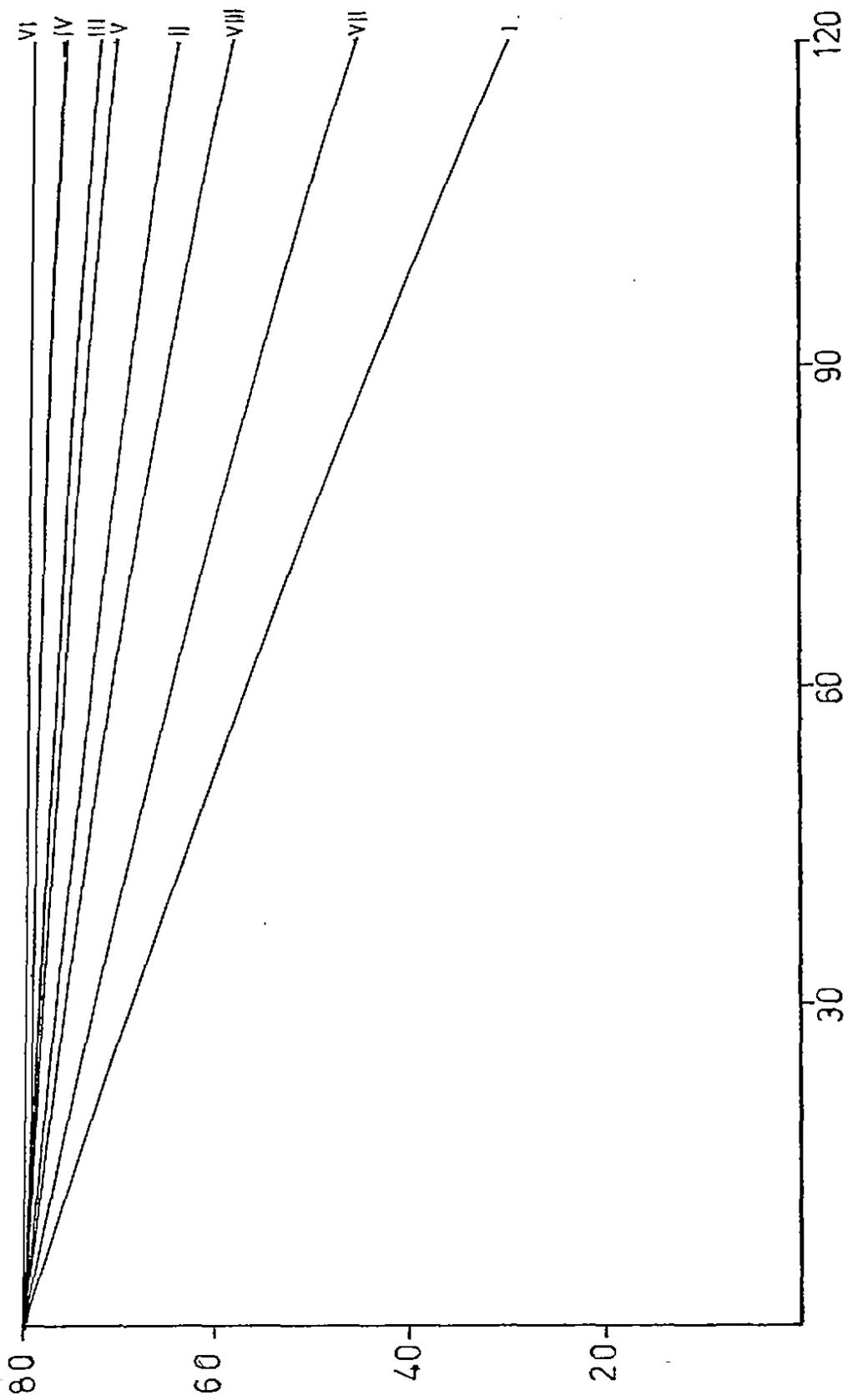
Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de
borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e
10 adicionados 20g de sulfato de manganês II. Foi mantido o
aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos
determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela VIII

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	76	71	64	58

Os resultados dos exemplos apresentados se
encontram melhor representados no Gráfico I.

Gráfico I



9 7 9 9 9

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo para reduzir o peso molecular de elas
tômeros caracterizado pela ação de catalisadores de metais de tran
sição dos grupos 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 1b e 2b da Tabela Periódica
5 ou seus sais sobre polímeros ou copolímeros de alto peso mole-
cular.

2 - Processo de acordo com a reivindicação nº 1
caracterizado por o catalisador ser auxiliado pela ação ativado -
ra do calor e da pressão.

10 3 - Processo de acordo com qualquer uma das reivin-
dicações precedentes caracterizado por o elastômero ser um polí-
mero ou copolímero, sintético ou natural.

15 4 - Processo de acordo com qualquer uma das reivin-
dicações precedentes caracterizado por o meio operacional ser
em fase líquida ou fase sólida.

RESUMO

Patente de Invenção sobre "PROCESSO APERFEI-
ÇADO PARA REDUZIR O PESO MOLECULAR DE ELASTÔMEROS" a
partir de polímeros de alto peso molecular, pela ação de
5 agentes catalisadores. Consta o processo em fazer a redu-
ção do peso molecular de polímeros de alto peso molecular
pela ação de catalisadores metálicos de elementos de tran-
sição ou seus sais. O polímero ou copolímero pode estar
dissolvido em solvente adequado. A redução do peso mole-
10 cular é ativada pelo calor e pressão.

1ª edição
publicado em 1972
541 de 04/03/84

RELATÓRIO DE
SUBSTITUIÇÃO

1

Relatório Descritivo da Patente de invenção "PROCESSO APERFEIÇOADO PARA REDUZIR O PESO MOLECULAR DE ELASTÔMEROS".

Esta invenção se refere à produção de polímeros e copolímeros de baixo peso molecular pela ação de catalisadores sobre polímeros ou copolímeros de alto peso molecular, para obtenção de elastômeros líquidos ou resinas modificadas.

Esta invenção tem como objetivo a transformação de um polímero ou copolímero em outro baixo peso molecular, fazendo-se um contato direto com o catalisador, sendo efetivado com calor e pressão.

Um processo normalmente conhecido para a redução do peso molecular de borracha natural, citado pela literatura especializada, abordado com maior ou menor profundidade, é o emprego do dióxido de cloro (ClO_2). Este produto é conhecido como agente oxidante, agente de branqueamento e como desinfetante no tratamento de água. (Kirk Otmer, vol.17, pág. 647).

Outro processo, também conhecido, é a degradação espontânea e incontrolada de polímeros em geral e da borra

chá natural em particular, sob a ação de oxigênio atmosférico, oxigênio puro, ozônio puro, ozônio, agentes oxigantes em geral, que ocorre durante a mastigação da borracha. É fenômeno descrito pela literatura, sendo responsável pelo envelhecimento da borracha, que acarreta a modificação de suas propriedades físico-químicas e mecânicas durante a estocagem e o serviço. (R.I. Martens e R.E. Githens, Rubber Chemistry and Technology - vol. 26).

Finalmente, o último processo citado na literatura é a ação deletéria e incontrolada de certos metais, como o cobre e o manganês, considerados como "venenos" em composições de elastômeros.

Todas as reações anteriormente citadas são aceleradas pelo calor, raios ultravioletas, etc..

A fim de evitar a ação deletéria tanto de agentes oxidantes como de cobre e manganês, são incorporados às composições agentes antidegradantes, chamados antioxidantes.

Embora a degradação oxidativa, também denominada autoxidação, seja um processo de clivagem química, ela se processa com muito maior seletividade que outros tipos de cisão química.

O mecanismo da autoxidação envolve a formação de radicais livres e, como tal, cada reação apresenta estágios de iniciação, propagação e terminação. Dos três, o estágio de propagação é o único que foi bem caracterizado.

Com efeito, é conhecido que as duas fases do estágio de propagação são a formação radical peróxido:

$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO^{\bullet}_2$, seguida de uma reação de abstração de hidro

gênio, com formação de hidroperóxido: $RO\cdot_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$;
sendo esta última fase geralmente muito mais lenta do que a
anterior.

De particular interesse, no caso da degradação
5 oxidativa das borrachas, é o fato de que compostos não satura-
dos com grupos alfa-metilênicos, isto é, compostos com átomos
de hidrogênio alílico, são particularmente suscetíveis a rea-
ções de autoxidação, devido a alta reatividade desses grupos
em reações de abstração, o que é facilmente explicável pela
10 estabilização, por ressonância, dos radicais alílicos forma-
dos.

Para a reação de cisão de cadeia polimérica, fo-
ram propostos vários mecanismos. Uma hipótese plausível, pres-
supondo, naturalmente, a presença de quantidade apreciável de
15 oxigênio, envolve a formação de um radical peróxido cíclico que
se combina com outra molécula de oxigênio e conduz, através de
hidroperóxido, a um radical alcóxido, culminando pela cisão
na posição 2-3, com liberação de uma molécula de aldeído levu-
línico.

20 A ação deletéria e incontrolável da degradação o-
xidativa, amplamente discutida acima e acelerada em presença
de agentes oxidantes, cobre ou manganês, conduzindo a produ-
tos indesejável, foi convertido, na presente invenção, em um
processo tecnológico novo. Consiste este processo em despoli-
25 merizar as borrachas, mediante a ação combinada de oxigênio,
calor e atividade catalítica de metais que fazem parte dos e-
lementos de transição, ou seja, pertencentes aos grupos 3b,
4b, 5b, 6b, 7b, 8, 1b e 2b da Tabela Periódica dos elementos.

Essa invenção conduz a um análogo da borracha, sem prejuízo de suas qualidades físicas e químicas fundamentais e diferindo daquela por possuir massa molecular reduzida ao valor desejado, para aplicação ulteriores. A invenção representa, ainda, ampla vantagem sobre o uso do dióxido de cloro mencionado anteriormente, por constituir-se em processo consideravelmente mais econômico, simples e prático, além de oferecer muito maior segurança, posto que o dióxido de cloro é um gás tóxico que forma hidratos altamente explosivos.

De acordo com a presente invenção, consiste o método essencialmente em dissolver o elastômero a ser degradado em solvente adequado e mantê-lo, mediante agitação, em permanente contato com o catalisador, que será um elemento de transição, ou seus derivados. A velocidade de reação será acelerada ou tenuada conforme a conveniência, por aquecimento, resfriamento, ou modificação com a adição de ativadores, que podem ser oxidantes redutores, ácidos, alcalinos, etc..

O método da presente invenção permite acompanhamento e controle da degradação do elastômero de alto peso molecular, tendo em vista a proporcionalidade direta entre o tamanho da macromolécula e a viscosidade do meio reacional, a qual pode ser medida constantemente através de fluxo contínuo no reator.

EXEMPLO 1

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de cobre. Foi mantido aquecimento de 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosi-

dades:

Tabela I

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	77	57	43	30

EXEMPLO 2

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borra
cha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados
20g de manganês. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agita
5 ção constante, durante tempos determinados, e medidas as vis
cosidades:

Tabela II

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	78	67	69	63

EXEMPLO 3

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borra
cha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados
20g de cromo. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação
10 constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosi-
dades:

Tabela III

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	78	76	74	71

EXEMPLO 4

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borra natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de vanádio. Foi mantido o aquecimento 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela IV

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	79	78	77	75

EXEMPLO 5

5 Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borra natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de cobalto. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela V

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	78	75	73	67

EXEMPLO 6

10 Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borra natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de ferro. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela VI

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	80	79	79	78

EXEMPLO 7

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borra
 cha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados
 20g de cloreto de cobre II. Foi mantido o aquecimento a 70°C,
 com agitação constante, durante tempos determinados, e medi -
 5 das as viscosidades:

Tabela VII

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	73	64	59	45

EXEMPLO 8

Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borra
 cha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados
 20g de sulfato de manganês II. Foi mantido o aquecimento a
 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e
 10 medidas as viscosidades:

Tabela VIII

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	76	71	64	58

(Os resultados dos exemplos apresentados se encontram melhor representados no Gráfico I).

EXEMPLO 9

5 Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de zn. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela IX

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	79	78	76	75

EXEMPLO 10

10 Foram dissolvidos em pequeno reator 10g de borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adicionados 20g de Ti. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela X

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	80	79	79	79

EXEMPLO 11

156 Foram dissolvidos em pequenos reator 10g de borracha natural em 100g de tetracloreto de carbono e adiciona -

PI-4905590

INTCL³ 208019/08

9

dos 20g de Tório. Foi mantido o aquecimento a 70°C, com agitação constante, durante tempos determinados, e medidas as viscosidades:

Tabela XI

	Minuto				
Tempo	0	30	60	90	120
Viscosidade	80	78	76	75	74

Os resultados dos exemplos apresentados se encontram representados no Gráfico I.

REIVINDICAÇÕES

1. - "PROCESSO APERFEIÇOADO PARA REDUZIR O PESO MOLECULAR DE ELASTÔMEROS", contendo monômero do tipo dieno conjugado caracterizado pela ação de catalisadores de metais de transição dos grupos 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 1b e 2b, da Tabela Periódica ou seus sais sobre polímeros ou copolímeros de alto peso molecular, em qualquer condição de temperatura e pressão.

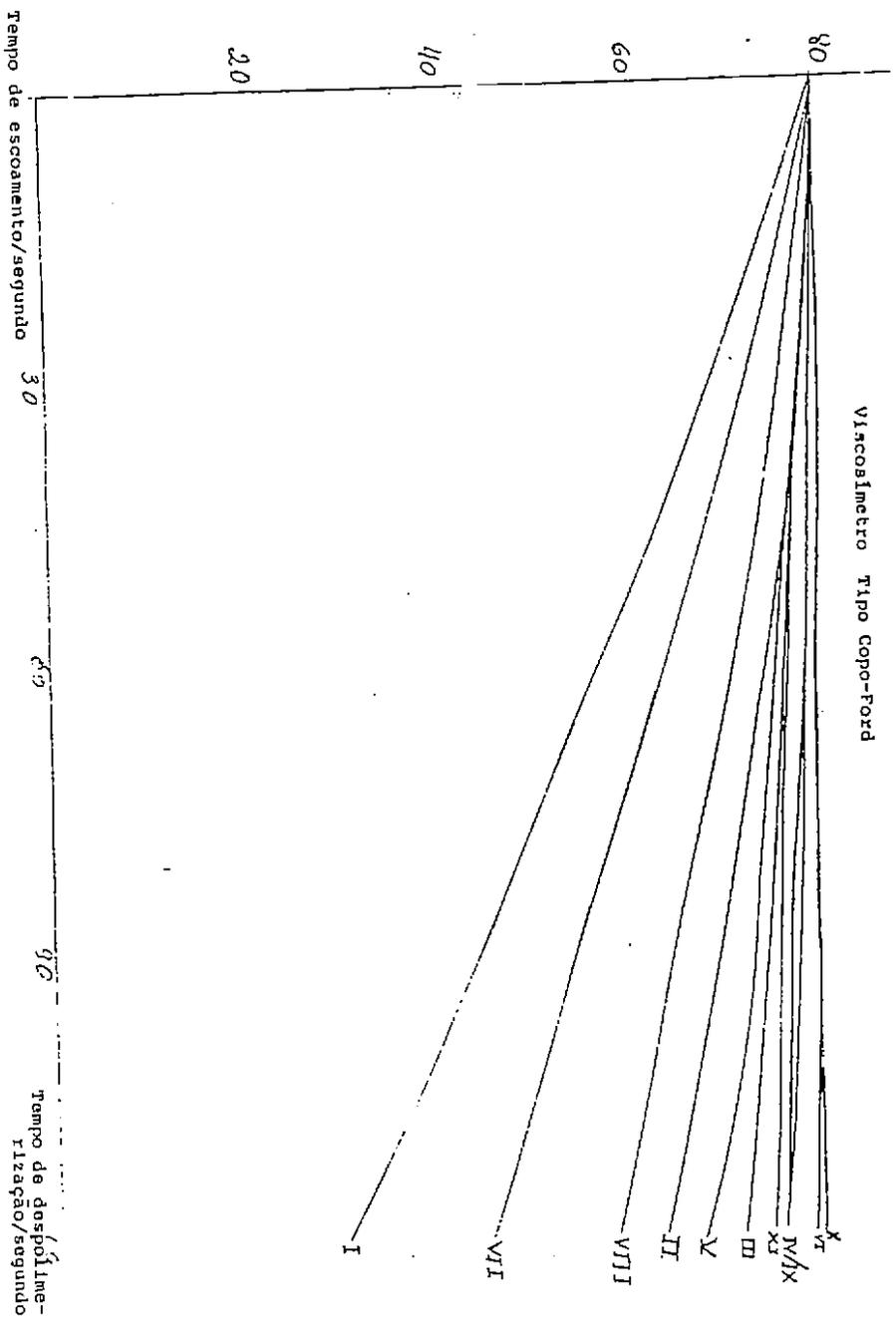
2. - "PROCESSO APERFEIÇOADO PARA REDUZIR O PESO MOLECULAR DE ELASTÔMEROS", de acordo com a reivindicação nº 1 caracterizado por o catalisador ser auxiliado pela ação ativa do calor e da pressão.

3. - "PROCESSO APERFEIÇOADO PARA REDUZIR O PESO MOLECULAR DE ELASTÔMEROS", de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado por o elastômero ser um polímero ou copolímero, sintético ou natural.

4. - "PROCESSO APERFEIÇOADO PARA REDUZIR O PESO MOLECULAR DE ELASTÔMEROS", de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado por o meio operacional ser em fase líquida ou fase sólida.

GRÁFICO I

Viscosímetro Tipo Copo-Ford



RESUMO

Patente de Invenção sobre, "PROCESSO APERFEIÇOADO PARA REDUZIR O PESO MOLECULAR DE ELASTÔMEROS" a partir de polímeros de alto peso molecular, pela ação de agentes catalisadores. Consta o processo em fazer a redução do peso molecular de polímeros de alto peso molecular pela ação de catalisadores metálicos de elementos de transição ou seus sais. O polímero ou copolímero pode estar dissolvido em solvente adequado. A redução do peso molecular é ativada pelo calor da pressão.