

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÃO DE SUBSTÂNCIAS ATIVAS NA BASE DE CERAS DE POLIOLEFINA DE METALOCENO, PARA PRODUÇÃO DE MATÉRIAS SINTÉTICAS ESTABILIZADAS, RESISTENTES À LUZ".

5 A presente invenção refere-se a combinações de substâncias ativas de agentes fotoprotetores, particularmente, estabilizadores de UV e ceras, bem como à produção e uso das mesmas.

 Por estabilizadores de UV são entendidas as mais diversas classes de produtos, tais como, por exemplo, absorvedores de UV, produtos
10 de HALS estabilizador de luz de amina impedida ou também supressores.

 As composições de substâncias ativas de acordo com a invenção, contêm ceras que foram produzidas por meio de catalisadores de metaloceno, que apresentam um ponto de gotejamento baixo, uma alta transparência e viscosidade pequena. Pelo uso dessas ceras é facilitada a incorporação de estabilizadores de UV, as temperaturas de processo podem ser
15 mantidas nitidamente mais baixas, de modo que é possível uma carga nitidamente mais alta do que até agora usual e um veículo polimérico pode ser dispensado.

 O documento JP 2005054019 descreve a produção de partes
20 externas de automóveis, que contêm os absorvedores de UV e HALS em quantidades de até 15 partes, bem como até 5 partes de antioxidantes.

 O documento CN 1174855 descreve a produção de uma mistura prévia, que contém sensibilizadores de luz, fotoprotetores, antioxidantes e amido.

25 No documento CN 1109479 é descrita a produção de uma mistura prévia de proteção contra envelhecimento na fase de poliolefina, à qual são adicionados adjuvantes de processo em até 2,5% em peso, até 5 a 20% em peso de sebacatos e 1 a 10% em peso de tris-fosfitos.

 Nos pedidos mencionados, são adicionados aditivos, absorvedores de UV e produtos de HALS apenas até cerca de 25% em peso, quantida-
30 des de adição mais altas não podem ser encontradas na literatura.

 Uma possibilidade de aumentar as quantidades de adição seria

misturar com uma matéria-prima altamente porosa, de produção complexa, fotoprotetores líquidos ou de fusão baixa e absorver os mesmos no produto, sob ajuda de vácuo. Esse processo muito especial leva a custos nitidamente mais altos e é limitado em sua aplicabilidade.

5 Misturas prévias de UV, produzidas com processos convencionais, contêm, normalmente, no máximo 10% em peso de produtos de UV ou HALS. Quantidades de adição mais altas, devido à diferença de viscosidade, podem levar a problemas de incorporação, a uma distribuição não-homogênea dos componentes e a propriedades mecânicas reduzidas, tal como, por
10 exemplo, resistência à extrusão menor das misturas prévias produzidas.

Uma possibilidade de aumentar o teor de substâncias ativas na mistura prévia, seria o uso de polímeros especiais, de baixa viscosidade que, desse modo, são bem processáveis a temperaturas baixas e permitem a incorporação de uma quantidade de aditivo mais alta. Polímeros técnicos,
15 que apresentam esse perfil de propriedades, são associados, em geral, ao segmento de preços altos.

A tarefa da presente invenção consistia no fato de produzir composições de substâncias ativas com uma quantidade a mais alta possível de estabilizadores de UV, para realizar com as mesmas de modo tecnicamente,
20 economicamente e ecologicamente vantajoso a produção de componentes de matéria sintética com alta estabilidade térmica, pequenas tendências de descoloração, bem como ação de longa duração e, desse modo, produzir produtos de alta qualidade. Além disso, essas composições podem ser incorporadas em uma grande variedade de polímeros com composição química
25 diferente, uma vez que pela quantidade menor de material de veículo (a cera), ocorrem menos problemas de compatibilidade. O componente de cera possibilita, além disso, uma incorporação e distribuição mais fácil das composições de substâncias ativas nos polímeros.

Entre as ceras são distinguidos, substancialmente, dois grupos:
30 ceras produzidas sob uso de catalisadores de metaloceno (ceras de metaloceno) e as produzidas de outra maneira, tal como, por exemplo, por uma reação de formação por meio de outros catalisadores ou, por exemplo, tam-

bém produzidas por reações de degradação de polímeros.

Surpreendentemente, foi descoberto, agora, que ceras de poliolefina, produzidas com ajuda de catalisadores de metalloceno, particularmente, ceras de polipropileno, são apropriadas de modo particularmente vantajoso como veículos para estabilizadores de UV, com o que são possíveis cargas nitidamente mais altas do que até agora usuais.

Essa tarefa é solucionada de acordo com a invenção pelo fato de que os estabilizadores de UV são incorporados em uma cera de metalloceno ou em uma mistura de ceras de metalloceno diferentes, que contêm, opcionalmente uma ou mais ceras que não são de metalloceno e/ou polímeros, sendo que a quantidade predominante consiste em cera de metalloceno. Esses tipos de cera usados de acordo com a invenção, estão caracterizados pelo fato de que foram produzidas na presença de catalisadores de metalloceno.

É, portanto, objeto da presente invenção uma composição de substâncias ativas resistente à luz, que contém

- i) um ou mais estabilizadores de UV,
- ii) uma ou mais ceras de poliolefina de metalloceno,
- III) opcionalmente, uma ou mais ceras escolhidas de ceras de poliolefina, que não são de metalloceno, e
- iv) opcionalmente, um ou mais homopolímeros e/ou copolímeros do etileno e/ou propileno,

caracterizada pelo fato de que ela contém estabilizadores de UV em uma quantidade de pelo menos 10 a 90% em peso e pelo menos 10% em peso de cera, em cada caso, com relação ao peso total da composição. Na modalidade preferida, a cera contém pelo menos 50% em peso de cera de metalloceno-propileno, com relação ao peso da quantidade total de cera.

Além da cera de poliolefina-metalloceno, a composição de acordo com a invenção pode conter, de preferência, ainda uma ou mais ceras de copolímero de metalloceno e propileno e 0,1 a 50% de etileno e/ou 0,1 a 50% de pelo menos um 1-alceno ramificado ou não ramificado, com 4 a 20 átomos de C, com um ponto de gotejamento (anel/esfera) entre 80 e 170°C. As

ceras de metaloceno usadas de acordo com a invenção apresentam uma viscosidade de fusão, medida a uma temperatura de 170°C, no âmbito de 40 a 80 000 mPa.s, de preferência, de 45 a 35 000 mPa.s, de modo particularmente preferido, de 50 a 10 000 mPa.s.

5 As ceras ou os homopolímeros e/ou copolímeros do etileno e/ou propileno dos componentes ii), iii) e iv) fundem-se a uma temperatura no âmbito de 80 a 170°C.

 As ceras produzidas na presença de metaloceno como catalisador são substancialmente ou completamente amorfas e, adicionalmente, caso necessário, podem estar modificadas de modo polar.

 Como ceras de poliolefina que não são de metaloceno, são ceras que não são de metaloceno não-polares, mas também polares, escolhidas de ceras oxidadas e não-oxidadas, com um ponto de gotejamento no âmbito de 90 a 130°C e uma viscosidade de menos de 30 000 mPa.s, de preferência, menos de 15 000 mPa.s, a uma temperatura de 140°C.

 Como ceras de poliolefina que não são de metaloceno, são de interesse homopolímeros do etileno ou de 1-olefinas mais altas, com 3 a 10 átomos de C ou copolímeros das mesmas. De preferência, as ceras de poliolefina apresentam uma massa molar em média de peso M_w entre 1000 e 20 00 g/mol e uma média de peso em média numérica M_n entre 500 e 15 000 g/mol.

 Além disso, copolímeros e/ou homopolímeros do etileno e/ou propileno podem ser usados, vantajosamente, como promotores de compatibilidade na composição de acordo com a invenção. Como copolímeros do etileno são de interesse, nesse caso, por exemplo, copolímeros de etileno-metil-acrilato, copolímeros de etileno-etil-acrilato, copolímeros de etileno-butil-acrilato ou copolímeros de etileno-vinil-acetato.

 Como copolímeros do propileno são apropriados, particularmente, copolímeros de etileno-metil-acrilato.

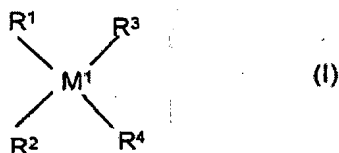
30 Esses produtos possuem, tipicamente, um ponto de amolecimento de menos de 60°C, uma temperatura de fusão de menos de 100°C, uma quantidade de comonômeros de 10 a 20%, bem como um índice de

fusão a 190°C e 2,16 kg de 1 a 10 g/10 min. No decorrer adicional da descrição, os mesmos são chamados de "copolímeros do etileno ou propileno".

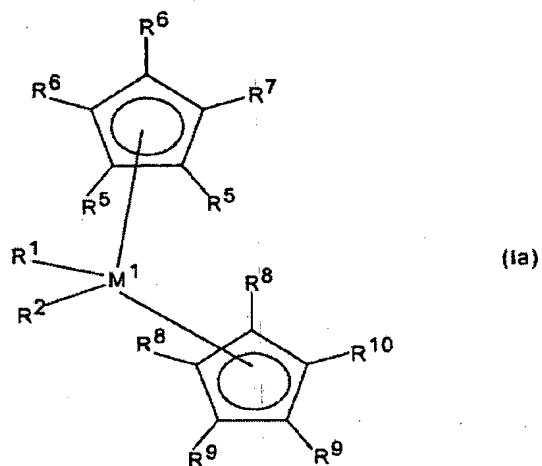
Misturas preferidas de acordo com a invenção contêm 10 a 90% em peso de fotoprotetores, de preferência, 15 a 85% em peso, particularmente, 25 a 85% em peso, bem como 10 a 90% em peso, de preferência, 15 a 85% em peso, de uma cera de poliolefina de metaloceno. Adicionalmente, podem estar contidos outros estabilizadores, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, aditivos, materiais de enchimento, tais como silicatos, argila, ácidos silícicos, zeólitos, entre 0 e 30% em peso. Uma relação de aditivos apropriados é encontrada, por exemplo, no "Plastics Additives Handbook", 5a. edição (2000), Hanser-Verlag.

Em uma modalidade preferida, a composição de acordo com a invenção contém 10 a 90% em peso, de preferência, 15 a 85% em peso, da cera de poliolefina de metaloceno, 0 a 30% em peso, de preferência, 0,1 a 25% em peso, de uma ou mais ceras que não são de metaloceno e/ou homopolímeros e/ou copolímeros do etileno e/ou propileno, 10 a 90% em peso, de preferência, 15 a 85% em peso, de um ou mais estabilizadores de UV, e 0 a 30% em peso de outros materiais de enchimento, pigmentos ou aditivos.

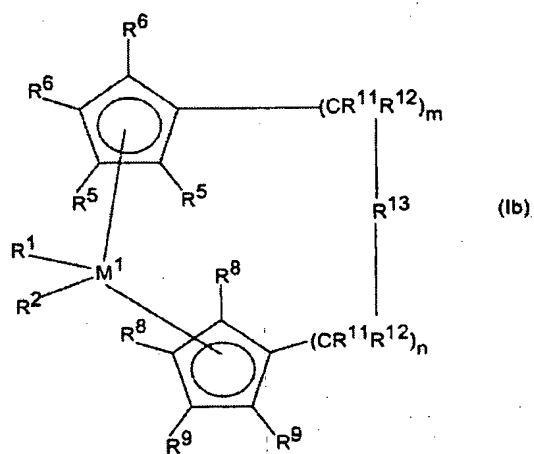
Para a produção das ceras de poliolefina de metaloceno, são usados compostos de metaloceno da fórmula I.



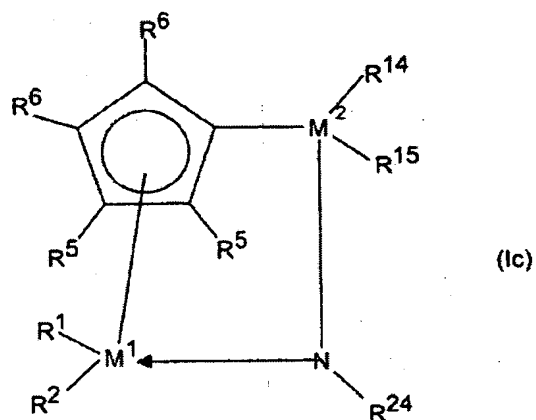
Essa fórmula também compreende compostos da fórmula Ia,



da fórmula Ib



e da fórmula Ic



Nas fórmulas I, Ia e Ib, M¹ é um metal do grupo IVb, Vb ou VIb do sistema periódico, por exemplo, titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, de preferência, titânio, zircônio, háf-

5

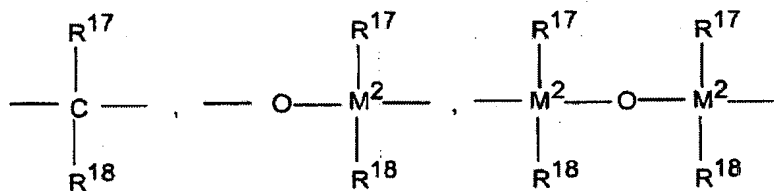
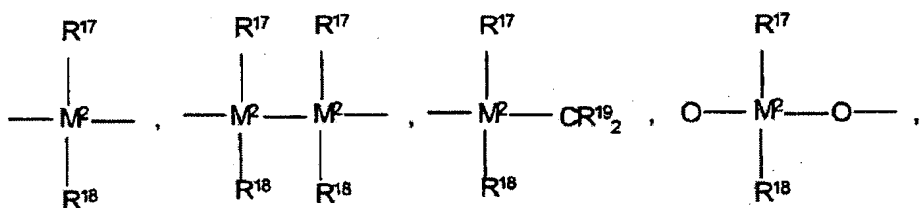
nio.

R^1 e R^2 são iguais ou diferentes e significam um átomo de hidrogênio, um grupo C_1-C_{10} -, de preferência, C_1-C_3 -alquila, particularmente, metila, um grupo C_1-C_{10} -, de preferência, C_1-C_3 -alcóxi, um grupo C_6-C_{10} -, de preferência um grupo, C_6-C_8 -arila, um grupo C_6-C_{10} -, de preferência, um grupo C_6-C_8 -arilóxi, um grupo C_2-C_{10} -, de preferência, um grupo C_2-C_4 -alquenila, um grupo C_7-C_{40} -, de preferência, um grupo C_7-C_{10} -arilalquila, um grupo C_7-C_{40} -. de preferência, um grupo C_7-C_{12} -alquilarila, um grupo C_8-C_{40} -, de preferência, um grupo C_8-C_{12} -arilalquenila, ou um átomo de halogênio, de preferência, átomo de cloro.

R^3 e R^4 são iguais ou diferentes e significam um radical de hidrocarboneto mono- ou polinuclear, que com o átomo central M^1 pode formar uma estrutura de sanduíche. De preferência, R^3 e R^4 são ciclopentadienila, indenila, tetrahidroindenila, benoindenila ou fluorenila, sendo que os corpos básicos ainda podem conter substituintes adicionais ou estar ligados em ponte uns aos outros. Além disso, um dos radicais R^3 e R^4 pode ser um átomo de nitrogênio substituído, sendo que R^{24} tem o significado de R^{17} e, de preferência, é metila, terc-butila ou ciclo-hexila.

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são iguais ou diferentes e significam um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, de preferência, um átomo de flúor, cloro ou bromo, um grupo C_1-C_{10} -, de preferência, um grupo C_1-C_4 -alquila, um grupo C_1-C_{10} -, de preferência, um grupo C_1-C_3 -alcóxi, um radical $-NR^{16}_2$ -, $-SR^{16}$ -, $-OSiR^{16}_3$ - ou $-PR^{16}_2$ -, sendo que R^{16} , é um grupo C_1-C_{10} -, de preferência, um grupo C_1-C_3 -alquila, ou um grupo um grupo C_6-C_{10} -, de preferência, um grupo C_6-C_8 - arila, ou, no caso de radicais que contêm Si ou P, também um átomo de halogênio, de preferência, átomo de cloro ou cada dois radicais R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} adjacentes formam um anel com os átomos de C que ligam os mesmos. Ligantes particularmente preferidos são os compostos substituídos dos corpos básicos ciclopentadienila, indenila, tetra-hidroindenila, benoindenila ou fluorenila.

R^{13} é



- =BR¹⁷, =AIR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁷, =CO, =PR¹⁷ ou =P(O)R¹⁷, sendo que R¹⁷, R¹⁸ e R¹⁹ são iguais ou diferentes e significam um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, de preferência, um átomo de flúor, cloro ou bromo, um grupo C₁-C₃₀-, de preferência, C₁-C₄-alquila, particularmente, metila, um grupo C₁-C₁₀-fluoralquila, de preferência, CF₃, um grupo C₆-C₁₀-fluorarila, de preferência, pentafluorfenila, um grupo C₆-C₁₀-, de preferência, C₆-C₈-arila, um grupo C₁-C₁₀-, de preferência, C₁-C₄-alcóxi, particularmente, metóxi, um grupo C₂-C₁₀-, de preferência, um grupo C₂-C₄-alquenila, um grupo C₇-C₄₀-, de preferência, um grupo C₇-C₁₀-aralquila, um grupo C₈-C₄₀-, de preferência, um grupo C₈-C₁₂-arilalquenila, ou um grupo C₇-C₄₀-, de preferência, um grupo C₇-C₁₂-alquilarila, ou R¹⁷ e R¹⁸ ou R¹⁷ e R¹⁹ formam, em cada caso, junto com os átomos que ligam os mesmos, um anel.

M² é silício, germânio ou estanho, de preferência, silício e germânio. R¹³ é de preferência, =CR¹⁷R¹⁸, =SiR¹⁷R¹⁸, =GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, =SO, =PR¹⁷ ou =P(O)R¹⁷.

R¹¹ e R¹² são iguais ou diferentes e têm o significado indicado para R¹⁷, m e n são iguais ou diferentes e significam zero, 1 ou 2, de preferência, zero ou 1, sendo que m mais n é zero, 1 ou 2 é, de preferência, zero ou 1. R¹⁴ e R¹⁵ têm o significado de R¹⁷ e R¹⁸.

Exemplos de metallocenos preferidos são:

Bis(1,2,3-trimetilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,

	Bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(1,2-dimetilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(1,3-dimetilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil) dicloreto de zircônio,
5	Bis(2-metil-4,6-di-i-propil-indenil)dicloreto de zircônio,
	Bis(2-metilindenil)dicloreto de zircônio,
	Bis(1-metilindenil)dicloreto de zircônio,
	Bis(2-metilindenil)dicloreto de zircônio,
	Bis(4-metilindenil)dicloreto de zircônio,
10	Bis(5-metilindenil)dicloreto de zircônio,
	Bis(alquilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(alquilindenil)dicloreto de zircônio,
	Bis(ciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(indenil)dicloreto de zircônio,
15	Bis(metilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(n-butilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(octadecilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(pentametilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Bis(trimetilsililciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
20	Bisciclopentadienil-dibenzilzircônio,
	Bisciclopentadienil-dimetilzircônio,
	Bistetrahydroindenil-dicloreto de zircônio,
	Dimetilsilil-9-fluorenilciclopentadienil-dicloreto de zircônio
	Dimetilsilil-bis-1-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
25	Dimetilsilil-bis-1-(2,4-dimetil-ciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
	Dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil) dicloreto de zircônio,
	Dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-etilindenil) dicloreto de zircônio,
	Dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-i-propilindenil) dicloreto de zircônio,
	Dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil) dicloreto de zircônio,
30	Dimetilsilil-bis-1-(2-metil-indenil) dicloreto de zircônio,
	Dimetilsilil-bis-1-(2-metil-tetrahydroindenil) dicloreto de zircônio,
	Dimetilsilil-bis-1-indenil-dicloreto de zircônio,

- Dimetilsilil-bis-1-indenilzircôniodimetil, dicloreto de zircônio,
 Dimetilsilil-bis-1-tetrahydroindenil-dicloreto de zircônio,
 Difenilmetilen-9-fluorenilciclopentadienil-dicloreto de zircônio,
 Difenil-bis-1-indenil-dicloreto de zircônio,
 5 Etilen-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)dicloreto de zircônio,
 Etilen-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil)dicloreto de zircônio,
 Etilen-bis-1-(2-metil-tetrahydroindenil)dicloreto de zircônio,
 Etilen-bis-1-(4,7-dimetil-indenil)dicloreto de zircônio,
 Etilen-bis-1-indenil-dicloreto de zircônio,
 10 Etilen-bis-1-tetrahydroindenil-dicloreto de zircônio,
 Indenil-ciclopentadienil-dicloreto de zircônio
 Isopropiliden(1-indenil)(ciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
 Isopropiliden(9-fluorenil)(ciclopentadienil)dicloreto de zircônio,
 Fenilmetilsilil-bis-1-(2-metil-indenil)dicloreto de zircônio,
 15 bem como, em cada caso, os derivados de alquila ou arila desses dicloreto
 de metaloceno.

Para ativação dos sistemas de catalisador mononucleares são
 usados cocatalisadores apropriados. Cocatalisadores apropriados para me-
 talocenos da fórmula 1 são compostos orgânicos de alumínio, particularmen-
 20 te, alumoxanos ou também sistemas livres de alumínio, tais como $R^{20}_xNH_4$.
 xBR^{21}_4 , $R^{20}_xPH_4-xBR^{21}_4$, $R^{20}_3CBR^{21}_4$ ou BR^{21}_3 . Nessas fórmulas, x significa
 um número de 1 a 4, os radicais R^{20} são iguais ou diferentes, de preferência,
 iguais, e significam C_1 - C_{10} -alquila ou C_6 - C_{18} -arila, ou dois radicais R^{20} for-
 mam, junto com o átomo que liga os mesmos, um anel e os radicais R^{21} são
 25 iguais ou diferentes, de preferência, iguais, e representam C_6 - C_{18} -arila, que
 pode estar substituída por alquila, haloalquila ou flúor. Particularmente, R^{20}
 representa etila, propila, butila ou fenila e R^{21} representa fenila, pentafluorfe-
 nila, 3,5-bis-trifluormetilfenila, mesitila, xilila ou tolila.

30 Adicionalmente, frequentemente é necessário um terceiro com-
 ponente, para garantir uma proteção contra tóxicos do catalisador. Para esse
 fim, são apropriados compostos orgânicos de alumínio, tais como, por e-
 xemplo, trietilalumínio, tributilaluminio e outros, bem como misturas.

Dependendo do processo, também podem ser usados catalisadores mononucleares contidos em veículo. São preferidos sistemas de catalisador, nos quais os teores residuais de material de veículo e cocatalisador não excedem uma concentração de 100 ppm no produto.

5 Nesse caso, as viscosidades de fusão foram determinadas de acordo com DIN 53019, com um viscosímetro de rotação, os pontos de gotejamento de acordo com DIN 51801/2, os pontos de amolecimento anel/esfera de acordo com DIN EM 1427. A determinação de ponto de gotejamento dá-se com um aparelho de ponto de gotejamento segundo Ubbelohde, de acordo com DIN 51801/2, o ponto de amolecimento anel/esfera, de
10 acordo com DIN EM 1427.

 Como estabilizadores de UV podem ser usadas, principalmente, três classes de produto diferentes, aminas estericamente impedidas (HALS), supressores de níquel e/ou absorvedores de UV. Também são possíveis
15 combinações de diversos HALS, supressores de níquel ou absorvedores de uv, bem como misturas dos produtos entre si. Isso refere-se a todos os produtos, que estão relacionados no "Plastics Additives Handbook", 5a. edição (2000), Hanser-Verlag, página 114-136.

 Estabilizadores de UV que podem ser usados de acordo com a
20 invenção são citados no documento EP-B-981530 (página 5, linha 7, até página 28, linha 30). Ao documento EP-A-981530 é feita referência expressa pelo presente. São preferidos compostos tais como estão descritos no documento EP-B-981530, na página 13, linhas 22 a 26, e página 28, linhas 28 a 30.

25 Supressores, que podem ser usados de acordo com a invenção são citados no documento EP-B-981530, na página 42, linhas 50 a 55. É particularmente preferido o composto com o número CAS 14516-71-3 (nome comercial Cyasorb UV-1084).

 A incorporação dos estabilizadores de UV nas ceras dá-se de
30 acordo com o estado da técnica conhecido, no qual todos os componentes são misturados à temperatura elevada para uma massa homogênea e, subsequentemente, são transformados em uma forma final apropriada. A produ-

ção dessas misturas dá-se, na maioria das vezes, em um extrusor ou amasador, mas também existem outros agregados, usados mais raramente. A forma final é, na maioria das vezes, o granulado, que é produzido por granulação por extrusão, corte a quente ou granulação subaquática. Dos métodos conhecidos, é especialmente preferido o extrusor e a granulação subaquática.

A quantidade necessária de ceras de metaloceno depende das propriedades de processamento, bem como das resistências do granulado dos produtos intermediários, da especificação das propriedades do material acabado, a constituição de superfície do mesmo, bem como as propriedades ópticas exigidas do mesmo.

As composições de acordo com a invenção, naturalmente, também ainda podem conter outros materiais, além das ceras e fotoprotetores, tais como, por exemplo, outros estabilizadores de processamento e antioxidantes fenólicos, para citar apenas alguns. Podem ser citados, nesse caso, particularmente, os antioxidantes fenólicos, fosfíticos e fosfoníticos, sem esquecer dos antioxidantes secundários.

No caso dos antioxidantes fenólicos, isso se refere, sobretudo, a tetraquis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-hidrocinaamato)]metano, 1,2,3-tris(3,5-diterc-butil-4-hidróxi-benzil)isocianurato, ocatadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxicinaamato, bis[3,3-bis-(4'-hidróxi-3'-terc-butil-fenil)butanoicacid)éster glicólico, mistura de tetraquis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamato)]metano e bis[3,3-bis-(4'-hidróxi-3'-terc-butil-fenil)butanoicacid)éster glicólico ou etileno bis(oxietileno)bis-(3-(5-terc-butil-4-hidróxi-m-tolil)-propionato. No caso dos antioxidantes de fosfito e fosfonita são citados, nesse caso, aproximadamente o tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, bis(2,4-diterc-butilfenil) pentaeritritol difosfito e o Reg. CAS no. 119345-01-6/38613-77-3. No caso dos coestabilizadores são citados, nesse caso, particularmente, o diesteraril-3,3'-tiodioropionato e o diesteraril-dissulfeto.

Outros antioxidantes e estabilizadores de processamento, que podem ser usados de acordo com a invenção, são descritos no documento EP-B-981530 (página 40, linha 10 à página 42, linha 17, bem como página

44, linha 45 a 55).

A presente invenção também se refere a um processo para produção da composição de substâncias ativas por mistura dos componentes individuais e subsequente homogeneização no extrusor ou amassador. A
5 mistura prévia dos componentes individuais é preferida, nesse caso, na produção da composição e pode dar-se em um aparelho de mistura apropriada, mas, opcionalmente, outros aditivos também podem ser adicionados posteriormente, através de uma adição lateral, em forma sólida ou líquida.

Os materiais básicos podem apresentar nas mais diversas formas. As ceras, como também os outros aditivos e suplementos, podem estar
10 contidos na mistura, por exemplo, como granulado, escamas, pó ou pó fino, enquanto os fotoprotetores, adicionalmente, também ainda podem estar presentes em forma líquida.

Para a produção de composições de substâncias ativas, altamente carregados, em forma de granulado e pó, livres de pó, são conhecidos, atualmente, os seguintes processos de um estágio ou de estágios múltiplos.
15

Todos os componentes podem ser misturados a frio e a adição dá-se através da alimentação principal de um extrusor ou as partes de formulação em forma de cera/poliméricas são alimentadas através da alimentação principal do extrusor, os estabilizadores de UV em forma de pó ou líquidos são introduzidos na máquina através de alimentações laterais correspondentes. Subsequentemente a isso, pode ser realizada uma mistura de fusão em um extrusor apropriado ou em amassadores. Depois, segue-se
20 uma granulação, moagem ou pulverização.
25

Uma mistura a frio consiste em veículos poliméricos apropriados, tais como, por exemplo, polietileno, polipropileno ou etilenvinilacetato. A desvantagem dessas misturas poliméricas é, muitas vezes, a compatibilidade limitada de componentes individuais, sendo que pode ocorrer uma separação de polímero e dos aditivos, tais como os fotoprotetores.
30

Na mistura à temperatura elevada, a energia térmica pode ser introduzida através de fricção, através de aquecimento separado do recipien-

te de mistura ou pelas duas maneiras.

Na produção da composição no extrusor, trabalha-se com uma estrutura helicoidal, ajustada ao alto teor de substância ativa. O quadro de temperatura é, de preferência, mais baixo do que indicado no estado da técnica. Para produção das composições de acordo com a invenção é usada, 5 vantajosamente, uma granulação por extrusão, mas também pode ser usada uma granulação subaquática ou corte a quente.

As combinações de acordo com a invenção permitem estabilizar polímeros semissintéticos ou sintéticos contra a influência nociva de radiação rica em energia, tal como luz ou UV, mas também contra calor, a degradação pró-oxigênio ou outros processos de degradação e, portanto, são usados, particularmente, para a produção de matérias sintéticas ou objetos de 10 matéria sintética estáveis contra UV.

Contrariamente às composições estabilizadas contra UV, descritas no estado da técnica, uma ampla seleção de polímeros pode ser estabilizada com os produtos de acordo com a invenção. Como exemplos podem ser citados: poliolefinas, copolímeros de etileno-vinilacetato (EVA), copolímeros de estireno-acrilnitrila (SAN), cloreto de polivinil (PVC), poliamida (PA), polietilenglicol-tereftalato (PET), polibutilenglicol-tereftalato (PBT) e seus copoliésteres, copolímeros de acrilnitrila-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), bem como diversos polímeros especiais. Também são apropriados todos os polímeros naturais, semissintéticos ou sintéticos, sob os quais 20 também devem ser entendidos os vernizes.

Depois da mistura com o polímero de obtenção da necessária 25 concentração teórica, as misturas de matéria sintética podem, então, ser processadas adicionalmente para os produtos finais desejados.

EXEMPLOS

As ceras de metalloceno a a d, relacionadas na tabela 1, usadas de acordo com a invenção, foram produzidas por copolimerização de propileno com etileno, com o catalisador de metalloceno, dimetilsilil-bis-indenilcloreto de zircônio, de acordo com o processo indicado no documento EP A 0384 264 (instrução geral, Ex. 1-16). Os pontos de amolecimento e visco- 30

sidades diferentes foram ajustados por variação do uso de etileno e da temperatura de polimerização.

Os valores característicos do produto foram determinados de acordo com os seguintes métodos:

- 5 ponto de gotejamento ISO 2176//ASTM D 3954 (°C)
 viscosidade DIN 53018 (mPa.s)
 densidade ISO 1183 (g/cccm)
 massa molar é determinada por meio de cromatografia de permeação de gel (GPC)

10 Ceras de metaloceno usadas

	Cera de metaloceno a)	Cera de metaloceno b)	Cera de metaloceno c)	Cera de metaloceno d)
Ponto de gotejamento (°C)	92	93	102	140
Viscosidade a 170°C (mPa.s)	2900	7900	9800	65

Propriedades das ceras de PE não polares

Ponto de gotejamento [°C]	Viscosidade a 140°C [mPa.s]	Índice de ácido [mg KOH/g]	Densidade [g/cm ³]
ca. 130	ca. 25000	0	0,92

Copolímero do etileno

Ponto de amolecimento [°C]	Ponto de fusão [°C]	Viscosidade MFR 190°C/2,16 kg	Comonômero Et-acrilato %	Densidade [g/cm ³]
ca. 50-60	ca. 85-98	ca. 5-10 g/10 min	ca. 15-20	ca. 0,94

Homopolímero do etileno

	Ponto de fusão (°C)	Viscosidade 190°C/2,16 kg	Densidade (g/cm ³)
Polietileno LDPE Sabic 2102 TX		2g/10 min	0,92

- A composição de estabilização de UV de acordo com a invenção
 15 foi produzida tal como descrito abaixo:

Como mistura para a extrusão:

- Misturador: misturador Hentschel, volume 5 litros
 Preparação: de acordo com os exemplos descritos abaixo
 Mistura prévia: preparação, cerca de 2 a 4 min, a rpm = 600/min

São misturadas previamente a cera ou misturas de cera-polímero, a adição de HALS ou protetor contra UV deu-se através de equipamentos de alimentação lateral correspondentes.

Subsequentemente, deu-se a extrusão em uma rosca sem-fim
5 dupla de marcha síncrona, com granulação por extrusão ou granulação su-
baquática ligada a jusante.

Tamanho do granulado, no diâmetro de 0,8 a 3 mm.

Exemplos de produção

Nos exemplos abaixo, foram produzidas as seguintes composi-
10 ções de acordo com os processos descritos acima. Como ceras de metalo-
ceno foram usadas, em cada caso, as ceras descritas acima,

- 1) 50% de mistura de ésteres de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinol-4-piperidinol com ácidos graxos
 - 25% de cera de metaloceno c)
 - 15 25% de cera de metaloceno d)
- 2) 50% de mistura de ésteres do 2,2,6,6-tetrametilpiperidinol-4-piperidinol com ácidos graxos
 - 25% de cera de metaloceno b)
 - 25% de cera de metaloceno d)
- 20 3) 50% de mistura de ésteres do 2,2,6,6-tetrametilpiperidinol-4-piperidinol com ácidos graxos
 - 33% de cera de metaloceno c)
 - 17% de cera de metaloceno d)
- 25 4) 60% de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.1.12]-eneicosan-21-ona e epicloridrina
 - 40% de cera de metaloceno c)
- 5) 60% de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.1.12]-eneicosan-21-ona e epicloridrina
 - 32% de cera de metaloceno c)
 - 30 8% de LDPE MFI 2h/10 min
- 6) 50% de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.1.12]-eneicosan-21-ona e epicloridrina

- 40% de cera de metaloceno c)
 10% de LDPE MFI 2g/10 min
- 5 7) 25% de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.1.12]-eneicosan-21-ona e epicloridrina
- 50% de cera de metaloceno c)
 25% de cera de metaloceno d)
- 8) 46,6% de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.1.12]-eneicosan-21-ona e epicloridrina
- 23,3% de 2-hidróxi-4-n-ocitiloxibenzofenona
- 10 30% de cera de metaloceno b)
- 9) 30% de mistura de 2,2,4,4-tetrametil-20-(β -miristil e lauril-oxicarbonil)-etil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.1.12]-enericoan-21-ona
- 70% de cera de metaloceno c)

Exemplos de aplicação

- 15 As combinações de aditivos de acordo com os exemplos de produção 1 a 19 foram, em parte, misturadas previamente e extrudadas em uma rosca helicoidal dupla, com uma estrutura helicoidal especial, bem como com um quadro de temperatura baixa. Isso levou a alterações de cor reduzida, às estabilidades térmicas mais altas e a uma resistência mais alta
- 20 contra luz de UV, bem como a um aperfeiçoamento de qualidade em diferentes polímeros.

REIVINDICAÇÕES

1. Combinação de substâncias ativas, que contém

- i) um ou mais estabilizadores de UV,
- ii) uma ou mais ceras de poliolefina de metaloceno,
- 5 III) opcionalmente, uma ou mais ceras escolhidas de ceras de poliolefina que não são de metaloceno, e
- iv) opcionalmente, um ou mais homopolímeros e/ou copolímeros de etileno e/ou propileno,

10 caracterizada pelo fato de que esses estabilizadores de UV estão contidos em uma quantidade de pelo menos 10% em peso de cera, em cada caso, com relação ao peso total da composição.

2. Composição como definida na reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a cera contém pelo menos 50% em peso de cera de propileno de metaloceno, com relação ao peso da parte da cera.

15 3. Composição como definida na reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que as ceras ou os homopolímeros e/ou copolímeros do etileno e/ou propileno dos componentes ii), iii) e iv) fundem-se a uma temperatura no âmbito de 80 a 170°C.

20 4. Composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a cera de poliolefina de metaloceno possui um ponto de gotejamento no âmbito de temperatura entre 80 e 170°C e uma viscosidade de fusão, medida a uma temperatura de 170°C, no âmbito de 40 a 80 000 mPa.s, de preferência, de 45 a 35 000 mPa.s, particularmente, de 50 a 10 000 mPa.s.

25 5. Composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que ela contém 10 a 90% em peso, de preferência, 15 a 85% em peso, de cera de poliolefina de metaloceno, 0,1 a 30% em peso, de preferência, 0 a 25% em peso, de uma ou mais ceras que não são de metaloceno e/ou copolímeros do etileno, 10 a 90% em peso, de preferência, 15 a 85% em peso, de um ou mais estabilizadores de UV, e 0 a 30% em peso de materiais de enchimento ou aditivos usuais.

6. Composição como definida em qualquer uma das reivindica-

ções 1 a 5, caracterizada pelo fato de que ela contém uma ou mais ceras de poliolefina que não são de metaloceno, escolhidas de ceras oxidadas e não-oxidadas, que possuem um ponto de gotejamento no âmbito de 90 a 130°C e uma viscosidade de menos de 30 000 mPa.s, medida a 140°C.

5 7. Composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a mesma contém, além de cera de poliolefina de metaloceno, uma ou mais ceras de copolímero de metaloceno de propileno e/ou etileno, e 0,1 a 50% em peso de um ou mais outros monômeros, escolhidos de etileno e 1-alcenos ramificados ou não-ramifi-
10 dos, com 4 a 20 átomos de carbono.

8. Processo para produção de uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que os componentes individuais são misturas a frio e, subsequentemente, dá-se a homogeneização dos componentes individuais em um extrusor ou amassa-
15 dor.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que os extratos são usados como granulado, escamas, pó ou como mistura de grãos finos.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que os estabilizadores de UV também podem ser usados em forma líquida.
20

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que subsequentemente à homogeneização, dá-se uma granulação através de granulação, por extrusão e granulação de
25 cabeça ou através de corte a quente ou granulação subaquática.

12. Uso de uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, para produção de matérias sintéticas ou peças de matéria sintética resistentes à luz.

13. Uso de uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, para estabilização de polímeros naturais, semissintéticos ou sintéticos contra a influência nociva de radiação rica em energia, tal como luz ou UV, bem como contra calor, degradação por oxigênio ou ou-
30

tros processos de degradação.

14. Uso de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a composição é misturada com um ou mais polímeros do seguinte grupo: copolímeros de etileno-vinilacetato (EVA), copolímeros de estireno-acrilnitrila (SAN), cloreto de polivinila (PVC), poliamida (PA), polietilenglicol-tereftalato (PET), polibutilenglicol-tereftalato (PBT) e seus copoliésteres, copolímeros de acrilnitrila-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), e, depois, é processada adicionalmente para o artigo final.
- 5

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO DE SUBSTÂNCIAS ATIVAS NA BASE DE CERAS DE POLIOLEFINA DE METALOCENO, PARA PRODUÇÃO DE MATÉRIAS SINTÉTICAS ESTABILIZADAS, RESISTENTES À LUZ"**.

A presente invenção refere-se a uma composição de substâncias ativas que contém uma quantidade grande de um ou mais produtos fotoprotetores, tais como estabilizadores multifuncionais, absorvedores de UV, supressores de níquel e estabilizadores de aminas estericamente impedidas (HALS) e diversas ceras de poliolefina, sendo que são usadas uma ou mais ceras de poliolefina de metaloceno e, opcionalmente, estão contidas outras ceras, tais como, por exemplo ceras de poliolefina, que não são de metaloceno, polares ou não-polares. Todas as ceras de poliolefina perfazem, em conjunto, pelo menos 10% da receita e fundem-se entre 50 e 170°C. A composição de substâncias ativas é reduzida em pó e é usada, particularmente, para a produção de misturas prévias para produção de matérias sintéticas estabilizadas e resistentes à luz.