

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0711876-7 A2**

(22) Data de Depósito: 16/05/2007
(43) Data da Publicação: 10/01/2012
(RPI 2140)



(51) *Int.Cl.:*

C08K 3/00
C08K 5/5415
C08K 5/54
C08L 23/04
C08L 23/08
C08L 83/04
C08L 23/10
C08L 23/16

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO POLIETILÊNICA
RETARDADORA DE CHAMA CONTENDO
POLIPROPILENO

(30) **Prioridade Unionista:** 31/05/2006 EP 06 011 269.5

(73) **Titular(es):** Borealis Technology Oy

(72) **Inventor(es):** James Elliot Robinson

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007004396 de
16/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/137711de
06/12/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO POLIETILÊNICA RETARDADORA DE CHAMA CONTENDO POLIPROPILENO. A presente invenção refere-se a uma composição polimérica retardadora de chama contendo (A) um polietileno, (B) um composto contendo um grupo silicone, (C) uma carga inorgânica, e (D) um polipropileno em montante de 0,1 a 10% em peso em relação à composição total, a um artigo contendo a referida composição polimérica retardadora de chama, em particular a um fio ou cabo contendo uma camada feita com a referida composição retardadora de chama e ao uso da referida composição polimérica retardadora de chama para a produção de uma camada de um fio ou cabo. Além disso, a invenção refere-se ao uso de um polipropileno na produção de uma camada retardadora de chama para um fio ou cabo como um auxiliar de processamento.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO POLIETILÊNICA RETARDADORA DE CHAMA CONTENDO POLI-PROPILENO**".

5 Composição polietilênica retardadora de chama contendo poli-propileno

A presente invenção refere-se a uma composição polimérica retardadora de chama, a um artigo, em particular um fio ou cabo, contendo a referida composição polimérica retardadora de chama, e ao uso da referida composição para a produção de uma camada de um fio ou cabo.

10 Para melhorar o retardamento de chama de polímeros, várias abordagens são conhecidas na arte. Primeiramente, é conhecido incluir compostos contendo halogenetos no polímero. Entretanto estes materiais têm a desvantagem da liberação de gases perigosos e corrosivos como halogenetos de hidrogênio na combustão. Esta é também uma desvantagem da composição polimérica retardadora de chama baseada em PVC.

15 Em outra abordagem, a composição retardadora de chamas inclui montantes relativamente altos, tipicamente 50 a 60% em peso, de cargas inorgânicas como, por exemplo, compostos hidrato e hidróxido, que sofrem decomposição endotérmica durante a combustão e formam gases inertes em temperaturas na faixa de 200 a 600°C. Tais cargas inorgânicas, por exemplo, incluem $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Entretanto, estes materiais retardadores de chama têm os inconvenientes dos altos custos das cargas inorgânicas e da deterioração da processabilidade e das propriedades mecânicas da composição polimérica devido ao alto montante de carga.

25 Uma terceira abordagem divulgada em EP 0 393 959 usa um fluido ou goma de silicone em uma composição juntamente com um polímero orgânico contendo um copolímero acrilato ou acetato de etileno, e uma carga inorgânica. Embora tal composição tenha boas propriedades retardadoras de chama, a processabilidade da composição pode ainda ser melhorada porque frequentemente ocorre fratura do fundido quando a composição
30 é extrudada como uma camada de cabo. Além disso, a qualidade de superfície das camadas de cabo extrudadas muitas vezes é insuficiente e pode

também ser melhorada.

É assim um objeto da presente invenção evitar as desvantagens dos materiais da arte anterior e prover uma composição polimérica retardadora de chama que apresenta uma combinação de bom retardamento de chama, boa processabilidade, como extrudabilidade, e boas propriedades mecânicas, como qualidade melhorada de superfície.

A presente invenção é baseada na descoberta de que a processabilidade de uma composição polimérica contendo um polímero orgânico, um composto contendo um grupo silicone e uma carga inorgânica pode ser melhorada pela adição de um pequeno montante de polipropileno, usualmente de 0,1 a 10% em peso.

A invenção provê, portanto, uma composição polimérica retardadora de chama contendo

- (A) um polietileno,
- (B) um composto contendo um grupo silicone,
- (C) uma carga inorgânica, e
- (D) um polipropileno em um montante de 0,1 a 10% em peso em relação à composição total.

A composição da invenção apresenta processabilidade melhorada como pode ser visto por um comportamento de extrusão melhorado quando a composição é extrudada como uma camada de um fio ou cabo. Além disso, as camadas extrudadas têm qualidade de superfície boa / melhorada. Ainda mais, as composições apresentam bom retardamento de chama. Preferivelmente, a composição não contém compostos com halogênios ou com fósforo como adjuvantes de retardamento de chama, isto é, tais compostos, se existentes, estão presentes na composição em um montante inferior a 3000 ppm.

Mais preferivelmente, a composição é completamente livre de compostos contendo halogênios. Entretanto compostos contendo fósforo podem estar presentes na composição como estabilizadores, usualmente em um montante inferior a 2000 ppm, mais preferivelmente inferior a 1000 ppm.

Na composição, os componentes (A) a (D) podem ser compostos químicos simples ou misturas de compostos do tipo exigido.

Preferivelmente, o montante de polipropileno (D) é de 0,2% em peso ou mais, mais preferivelmente é de 0,3% em peso ou mais, e com o
5 máximo de preferência é de 0,5% em peso ou mais da composição total.

Além disso, preferivelmente o montante de polipropileno (D) é de 8% em peso ou menos, mais preferivelmente é de 4% em peso ou menos, e com o máximo de preferência é de 3% em peso ou menos da composição total.

10 Ainda mais, preferivelmente polipropileno (D) tem uma MFR₂, medida de acordo com ISO 1133 a 230°C e 2,16 kg, de 0,1 a 15 g/10 min, mais preferivelmente de 0,5 a 10 g/10 min.

Polipropileno (D) preferivelmente tem um módulo de tração, medido de acordo com ISO 527-2, de 400 a 2000 MPa, mais preferivelmente de
15 600 a 1600 MPa.

Em um modo de realização preferido, polipropileno (D) é um copolímero de propileno heterofásico contendo um homo- ou copolímero de polipropileno como matriz e uma borracha de etileno - propileno incorporada.

O copolímero heterofásico de propileno pode ser produzido por
20 polimerização de propileno e etileno e opcionalmente alfa-olefina com processo em múltiplos estágios como polimerização em massa, polimerização em fase gasosa, polimerização em lama, polimerização em solução ou combinações dos mesmos usando catalisadores convencionais. O copolímero heterofásico pode ser feito em reatores de recirculação ou em uma combi-
25 nação de reator de recirculação e reator de fase gasosa. Esses processos são bem conhecidos pelos especialistas na arte.

Um processo preferido é uma combinação de reator (es) de recirculação de lama em massa e reator (es) de fase gasosa. Primeiramente a matriz de homo- ou copolímero de propileno é feita em reator(es) de recircu-
30 lação ou em uma combinação de reator de circulação e reator de fase gasosa.

O polímero produzido desta maneira é transferido para outro

reator e a fase dispersa, a borracha de etileno-propileno, é produzida copolimerizando uma mistura de etileno e propileno com o mesmo sistema de catalisador, de modo a obter um sistema heterofásico consistindo de uma matriz semicristalina com um componente elastomérico quase amorfo disperso dentro da mesma. Preferivelmente este estágio de polimerização é realizado com uma polimerização em fase gasosa.

Um catalisador adequado para a polimerização do copolímero heterofásico é qualquer catalisador estereoespecífico para polimerização de propileno que é capaz de polimerizar e copolimerizar propileno e comônmeros em temperatura de 40 a 110°C e pressão de 10 a 100 bar. Catalisadores Ziegler- Natta bem como catalisadores metallocenos são catalisadores adequados.

Alternativamente à produção em um processo seqüencial de múltiplos estágios como descrito acima, o copolímero heterofásico pode ser produzido polimerizando a matriz polimérica e a borracha de etileno-propileno em estágios separados e misturando os dois polímeros em fusão.

"Borracha" e "copolímero elastomérico" são usados como sinônimos neste contexto.

Um copolímero etileno propileno elastomérico pode ser produzido por processos conhecidos de polimerização como polimerização em solução, em suspensão e em fase gasosa usando catalisadores. Catalisadores convencionais Ziegler-Natta, bem como metallocenos, são catalisadores adequados

Um processo amplamente usado é a polimerização em solução. Etileno, propileno e sistemas de catalisador são polimerizados em um excesso de solvente hidrocarbônico. Estabilizadores e óleos, se usados, são adicionados diretamente após a polimerização. O solvente e monômeros não reagidos são então eliminados com água quente ou vapor, ou com desvolatilização mecânica. O polímero, que está em forma de grumos, é seco em peneiras de desaguamento, prensas mecânicas ou estufas de secagem. Os grumos são conformados em fardos encapsulados ou extrudados em péletes.

O processo de polimerização em suspensão é uma modificação da polimerização em massa. Os monômeros e o sistema de catalisador são injetados no reator cheio com propileno. A polimerização é efetuada imediatamente formando grumos de polímero que não são solúveis no propileno.

- 5 Separação (flashing off) do propileno e co-monômero completa o processo de polimerização.

A tecnologia de polimerização em fase gasosa usa um ou mais leitos fluidizados verticais. Monômeros e nitrogênio gasoso juntamente com o catalisador são alimentados no reator e o produto sólido é removido periodicamente. Calor de reação é removido por meio do gás circulante que também serve para fluidizar o leito de polímero. Solventes não são usados, eliminando assim a necessidade de separação do solvente, lavagem e secagem.

10

A produção de copolímeros de etileno propileno elastoméricos é também descrita em detalhe, por exemplo, em US 3 300 459, US 5 919 877, EP 0 060 090 A1 e em uma publicação da empresa EniChem "DUTRAL, Ethylene-Propylene Elastomers (Elastômeros de etileno-propileno)" , páginas 1-4 (1991).

15

Alternativamente, podem ser usados copolímeros de etileno propileno elastoméricos, comercialmente disponíveis e que preencham as exigências indicadas. O copolímero heterofásico é então produzido combinando o polímero da matriz em forma de pó ou grânulos e o copolímero elastomérico em um dispositivo de mistura em fusão.

20

Caso um copolímero aleatório de polipropileno seja usado como polímero da matriz para o copolímero heterofásico, os comonômeros preferivelmente são alfa-olefinas lineares ou alfa-olefinas ramificadas como etileno, buteno, hexeno etc. Na presente invenção etileno tem a maior preferência.

25

O montante de co-monômero é preferivelmente igual ou inferior a 10% em peso, mais preferivelmente entre 4 e 8% em peso, baseado no total do copolímero randômico de polipropileno.

30

Entretanto, preferivelmente o polímero da matriz é um homopolímero de polipropileno.

Além disso, o copolímero heterofásico contém uma borracha de etileno propileno preferivelmente em montante igual ou inferior a 35% em peso, mais preferivelmente entre 10 e 20% em peso, com base no peso total do polímero (D).

5 A borracha de etileno propileno preferivelmente tem um teor de propileno de 40 a 80% em peso, mais preferivelmente de 45 a 60% em peso, baseado no montante total da borracha de etileno propileno.

A borracha de etileno propileno, além dos monômeros etileno e propileno, pode conter outras unidades de monômeros alfa-olefínicos. Entretanto é preferível que a borracha de etileno propileno consista de monômeros etileno e propileno.

Preferivelmente, na composição da invenção o montante de polietileno (A) é 30 a 70% em peso da composição total, mais preferivelmente 40 a 60% em peso da composição total.

15 Em um modo de realização preferido, polietileno (A) contém um polietileno com uma distribuição de peso molecular $M_w/M_n > 20$, mais preferivelmente > 22 , e com o máximo de preferência > 25 .

Preferivelmente, polietileno (A) é produzido em um processo de alta pressão, i.e. tipicamente sob uma pressão igual ou superior a 50 MPa, sem o uso de um catalisador de polimerização.

Polietileno (A) tem preferivelmente um valor g' de 0,35 ou menos.

Preferivelmente, o índice de perda de cisalhamento (shear thinning index).

25 $SHI_{\eta_{0,05}/\eta_{300}}$ de polietileno (A) é de pelo menos 70.

Na composição da invenção, polietileno (A) contém preferivelmente um polietileno com grupos polares.

O polietileno com copolímero polar é preferivelmente produzido por copolimerização de monômeros etileno com co-monômeros polares. Entretanto, ele pode também ser produzido por enxertia em polietileno, por exemplo, enxertando ácido acrílico, ácido metacrílico ou anidrido maléico no polietileno.

É preferível que os grupos polares sejam introduzidos no polietileno por copolimerização de monômeros etileno com co-monômeros apropriados portando grupos polares.

5 É adicionalmente preferível que o copolímero polar contenha um copolímero de etileno, com um ou mais co-monômeros selecionados entre acrilatos de C₁- a C₆-alquila metacrilatos de C₁- a C₆-alquila, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos e acetato de vinila. O copolímero pode também conter estruturas ionoméricas (como, por exemplo, em tipos Surlyn da DuPont).

10 É ainda preferível, que o copolímero polar seja um copolímero etileno/acrilato e/ou etileno/acetato. É adicionalmente preferível, que o polímero polar contenha um copolímero de etileno com C₁- a C₄-alquila, como metila, etila, propila ou butila, acrilatos ou acetato de vinila.

Em um modo de realização particularmente preferido, o componente (A) da composição polimérica usada para a camada retardadora de chama contém, preferivelmente forma pelo menos 25% em peso, mais preferivelmente pelo menos 35% em peso e com o máximo de preferência consiste de, um copolímero ou uma mistura de copolímeros de uma olefina, preferivelmente etileno, com um ou mais co-monômeros selecionados no grupo de ácidos acrílicos não substituídos ou substituídos de fórmula (I):

20
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{COOH} \text{ (I)}$$

em que R é H ou um substituinte orgânico, preferivelmente R é H ou um substituinte hidrocarbônico.

25 Mais preferivelmente, o tipo de co-monômero é selecionado no grupo de ácido acrílico de fórmula (I) em que R é H ou uma alquila, ainda mais preferivelmente R é H ou um substituinte C₁a C₆-alquila.

É particularmente preferível que o polietileno polar contenha um copolímero de etileno com um copolímero acrílico, como copolímero etileno ácido acrílico ou ácido metacrílico, sendo o máximo de preferência dado ao copolímero etileno ácido metacrílico.

30 Preferivelmente, o montante de co-monômero com grupos polares no etileno copolímero é de 2 a 40% em peso, mais preferivelmente de 4 a 20% em peso e com o máximo de preferência de 6 a 12% em peso.

Além do etileno e dos co-monômeros definidos, os copolímeros podem também conter outros monômeros. Por exemplo, terpolímeros entre acrilatos e ácido acrílico ou ácido metacrílico, ou acrilatos com vinil silanos, ou acrilatos com siloxano, ou ácido acrílico com siloxano podem ser usados.

5 Estes copolímeros podem ser reticulados após extrusão, por exemplo, por irradiação. Polímeros reticuláveis de silano podem também ser usados, i.e. polímeros preparados usando monômeros insaturados de silano tendo grupos hidrolisáveis capazes de reticular por hidrólise e condensação para formar grupo silanol na presença de água e, opcionalmente, um catali-
10 sador de condensação de silanol.

É adicionalmente preferível que o polietileno com grupos polares constitua pelo menos 30 em peso, com maior preferência pelo menos 50 em peso, e com ainda maior preferência pelo menos 70 em peso do componente (A). Com o máximo de preferência, o componente (A) consiste completa-
15 mente de polietileno com grupos polares.

A composição contém adicionalmente um composto contendo um grupo silicone (B).

Em um modo de realização preferido da composição da invenção, o componente (B) é um silicone em forma de fluido ou goma, ou um
20 copolímero de olefina, preferivelmente etileno, contendo pelo menos um co-monômero contendo um grupo silicone, ou uma mistura de quaisquer destes compostos.

Preferivelmente, o referido co-monômero é um vinilpolissiloxano, como, por exemplo, vinila insaturada polibis-hidrocarbilsiloxano.

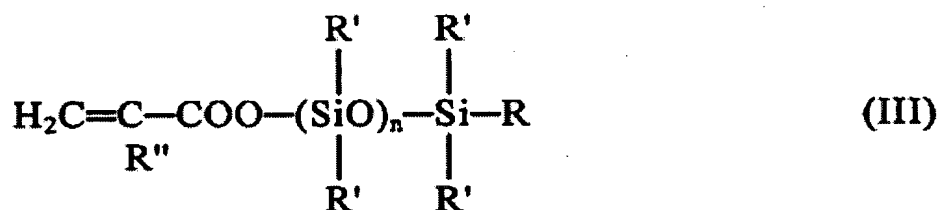
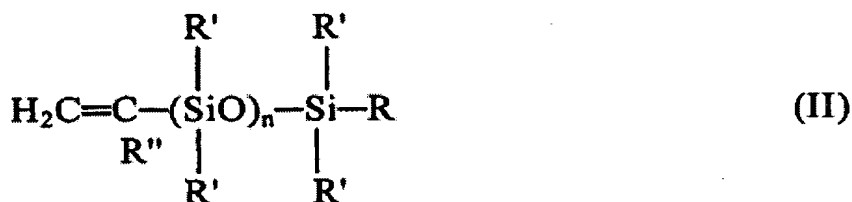
25 Fluidos ou gomas de silicone adequados para uso na presente invenção são conhecidos e incluem por exemplo polímeros organopolissiloxano contendo unidades silóxi quimicamente combinadas selecionadas no grupo que consiste de $R_2SiO_{0,5}$, R_2SiO , $R^1SiO_{1,5}$, $R^1R_2SiO_{0,5}$, RR^1SiO , R^1_2SiO , $RSiO_{1,5}$ e unidades SiO_2 e misturas das mesmas em que cada R
30 representa independentemente um radical hidrocarbônico monovalente saturado ou insaturado e cada R^1 representa um radical como R ou um radical selecionado no grupo que consiste de hidrogênio, hidroxila, alcóxi, arila, vini-

la ou alila.

O organopolissiloxano tem preferivelmente um peso molecular médio numérico M_n de aproximadamente 10 a 10 000 000. As medições de distribuição de peso molecular (MWD) foram feitas usando GPC. CHCl_3 foi usado como solvente. Aparelho de coluna Shodex-Mikrostryagel (10^5 , 10^4 , 10^3 , 100 Å), detector RI e calibração com poliestireno NMWD foram usados. Os testes GPC foram feitos em temperatura ambiente.

O fluido ou goma de silicone pode conter cargas de sílica pirogênica (fumed sílica) do tipo comumente usado para enrijecer borrachas de silicone, por exemplo, em montante de até 50% em peso.

Copolímeros de uma olefina, preferivelmente etileno, com pelo menos um co-monômero contendo um grupo silicone preferivelmente são um vinil insaturado polibis- hidrocarbilsiloxano ou um hidrocarbilsiloxano modificado com acrilato ou metacrilato de acordo com as fórmulas (II) e (III):



em que, em ambas, $n = 1$ a 1000, R e R' independentemente são vinila, alquila ramificada ou não ramificada, com 1 a 10 átomos de carbono; arila com 6 ou 10 átomos de carbono; alquilarila com 7 a 10 átomos de carbono; ou arilalquila com 7 a 10 átomos de carbono. R'' é hidrogênio ou alquila.

Tais compostos estão, por exemplo, divulgados em WO 98/12253, cujo conteúdo é aqui anexado por referência.

Preferivelmente, o componente (B) is polidimetilsiloxano, preferivelmente tendo M_n de aproximadamente 1000 a 1 000 000, mais preferivelmente de 200 000 a 400 000, e/ou um copolímero de etileno e vinil polidime-

tilsiloxano. Estes componentes (B) são preferidos devido a sua disponibilidade comercial.

O termo "copolímero" é aqui usado no sentido de incluir copolímeros produzidos por copolimerização ou enxertia de monômeros em uma espinha dorsal de polímero.

É preferível que o composto contendo um grupo silicone (B) esteja presente na composição em um montante de 0,5 a 40% em peso, com maior preferência 0,5 a 20% em peso, com ainda maior preferência de 0,5 a 10% em peso e com máxima preferência 1 a 5% em peso da composição total.

É, além disso, preferível que o composto contendo um grupo silicone seja adicionado em montante tal que o montante de grupos silicone na composição total seja de 1 a 20% em peso, mais preferivelmente de 1 a 10% em peso.

É preferível que a carga inorgânica (C) esteja presente na composição em um montante de mais de 10% em peso, com maior preferência de 20% em peso ou mais, com ainda maior preferência de 30% em peso ou mais, e no máximo da preferência de 35% em peso ou mais.

É adicionalmente preferível que a carga inorgânica (C) esteja presente na composição em um montante de até 70% em peso, mais preferivelmente de até 60% em peso e com o máximo da preferência de até 55% em peso.

O componente (C), i.e. a carga inorgânica adequada para uso na composição, inclui todas as cargas conhecidas na arte. O componente (C) pode também conter uma mistura de quaisquer destas cargas. Exemplos dessas cargas são óxidos, hidróxidos e carbonatos de alumínio, magnésio, cálcio e/ou bário.

Preferivelmente, o componente (C) contém um composto inorgânico de um metal dos grupos 1 a 13, com maior preferência dos grupos 1 a 3, com ainda maior preferência dos grupos 1 e 2 e com o máximo da preferência do grupo 2, da Tabela Periódica dos Elementos.

A numeração dos grupos químicos, usada neste relatório, está

de acordo com o sistema IUPAC em que os grupos do sistema periódico dos elementos são numerados de 1 a 18.

Preferivelmente, o componente carga inorgânica (C) contém, mais preferivelmente consiste de, um composto que não é nem um hidróxido nem um composto hidratado, ainda mais preferivelmente contém, mais preferivelmente consiste de, um composto selecionado entre carbonatos, óxidos e sulfatos, e com o máximo de preferência contém, mais preferivelmente consiste de, um carbonato.

Exemplos preferidos desses compostos são carbonato de cálcio, óxido de magnésio e huntita $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$, com um exemplo particular preferido sendo carbonato de cálcio.

Embora a carga inorgânica (C) preferivelmente não seja um hidróxido ou composto hidratado, ela pode conter pequenos montantes de hidróxido, tipicamente menos de 5% em peso da carga, preferivelmente menos de 3% em peso. Por exemplo, pode ter pequenos montantes de hidróxido de magnésio no óxido de magnésio. Além disso, embora a carga (C) não seja um composto hidratado, ela pode conter pequenos montantes de água, usualmente menos de 3% em peso da carga, preferivelmente menos de 1% em peso. Entretanto, a maior preferência é que o componente (C) seja completamente isento de hidróxido e/ou água. Preferivelmente, o componente (C) da composição polimérica retardadora de chama da invenção contém 50% em peso ou mais de carbonato de cálcio e com maior preferência consiste de carbonato de cálcio.

A carga inorgânica pode conter uma carga que tenha sido superficialmente tratada com um organossilano, um polímero, um ácido ou sal de ácido carboxílico etc. para auxiliar o processamento e proporcionar melhor dispersão da carga no polímero orgânico. Esses revestimentos usualmente não ultrapassam 3% em peso da carga.

Preferivelmente, as composições de acordo com a presente invenção contêm menos de 3% em peso de revestimentos de sal organometálico ou de polímero.

Além disso, outras cargas minerais como fibras de vidro podem

fazer parte da composição.

As composições de acordo com a presente invenção podem ser reticuláveis. É bem conhecida a reticulação de composições poliméricas termoplásticas usando irradiação ou agentes de reticulação como peróxidos orgânicos e assim as composições de acordo com a presente invenção podem conter um agente de reticulação em um montante convencional. Polímeros reticuláveis de silano podem conter um catalisador de condensação de silanol.

Além dos componentes (A) a (D) a composição da invenção pode também conter ingredientes poliméricos convencionais adicionais como, por exemplo, antioxidantes ou estabilizantes de UV em pequenos montantes, usualmente menos de 10% em peso, mais preferivelmente menos de 5% em peso.

A composição polimérica retardadora de chama da invenção pode ser preparada por

a) preparação de uma masterbatch incluindo o composto contendo um grupo silicone, aditivos e polímero seguida de formulação com uma carga inorgânica e polímero da matriz ou

b) uma etapa de formulação de todos os componentes.

Para a operação de mistura, pode ser usado um aparelho de blendagem ou formulação convencional, por exemplo, um misturador Banbury, moinho de borracha dois rolos, misturador Buss (Buss-co-kneader) ou uma extrusora de duas roscas.

Preferivelmente, a composição será preparada por blendagem de todos os componentes juntos em uma temperatura que seja suficiente para amolecer e plastificar o polímero, tipicamente uma temperatura na faixa de 120 a 200°C.

A composição retardadora de chamas da invenção pode ser usada em muitas aplicações e produtos diferentes. As composições podem por exemplo ser moldadas, extrudadas ou conformadas de outra forma em moldados, folhas e fibras.

A presente invenção refere-se assim adicionalmente a um artigo

contendo a composição polimérica retardadora de chama em qualquer dos modos de realização acima descritos.

Em particular, a invenção refere-se a um fio ou cabo contendo uma camada feita com a composição retardadora de chama em qualquer dos modos de realização acima descritos e, assim, ao uso de uma composição polimérica retardadora de chama em qualquer dos modos de realização acima descritos para a produção de uma camada de um fio ou cabo.

A composição polimérica preferivelmente é extrudada para formar uma camada retardadora de chama de um fio ou cabo. Isto é preferivelmente feito em uma velocidade de linha de pelo menos 20 m/min, mais preferivelmente de pelo menos 60 m/min e com o máximo de preferência pelo menos 100 m/min.

A pressão usada para extrusão preferivelmente é de 50 a 500 bar.

Ainda adicionalmente, a invenção refere-se ao uso de um polipropileno na produção de uma camada retardadora de chama para um fio ou cabo como um auxiliar de processamento, em que o polipropileno está presente na composição usada para a produção da camada retardadora de chama em um montante de 0,1 a 10% em peso.

Em seguida a presente invenção é adicionalmente ilustrada por meio de exemplos.

Exemplos

1. Métodos de Medição

a) Microscopia de varredura a laser confocal

A lisura melhorada de superfície e fratura reduzida de fundido foi avaliada por microscopia de varredura a laser confocal usando uma Leica TCS-SP. A área de investigação foi de 500 x 500 micrômetros, e o comprimento de onda do raio laser foi de 488 nm. Como lente, foi usada uma HC PL APO 20 x/0,70, e a resolução na direção xy foi de 279 nm, e na direção xz de 768 nm. O passo nos testes foi de 486 nm.

A resolução da Tabela z foi de 40 nm, o padrão de z (para controle de função e validação) foi de Rommelwerke com Rmax de 0,97 micron.

b) Índice de Fluidez

O índice de fluidez MFR₂ foi medido de acordo com a ISO 1133 a 190°C e uma carga de 2,16 kg para polietileno e a 230°C e uma carga de 2,16 kg para polipropileno.

5 c) Módulo de Tração

Módulo de tração foi determinado de acordo com ISO527-2.

d) Distribuição de peso molecular e ramificação de cadeia longa

O seguinte procedimento é usado para determinar g'. Este procedimento deve ser seguido quando se determina o parâmetro de ramificação g' de acordo com a presente invenção.

Cromatografia de permeação com Gel é usada para determinação de peso molecular (M), distribuição de peso molecular (M_w/M_n), viscosidade intrínseca [η] e teores de ramificação de cadeia longa (LCB) g'.

Cromatografia de permeação com Gel (GPC), que também é conhecida como Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), é uma técnica analítica onde as moléculas são separadas pelo seu tamanho. Moléculas grandes eluem em primeiro lugar e as menores mais tarde.

Moléculas eluem de acordo com o volume hidrodinâmico decrescente V_h. Este pode ser descrito como um produto do peso molecular das moléculas (M) e sua viscosidade intrínseca [η].

O princípio da calibração universal em GPC afirma que para dados conjuntos de solvente e condições de temperatura em que uma amostra polimérica é separada por mecanismo puro de tamanho (sem adsorção ou outros efeitos), o logaritmo do volume hidrodinâmico de uma molécula polimérica em função do seu volume (ou tempo) de eluição é igual para todos os polímeros, lineares ou ramificados. Ver a equação:

$$V_h = [\eta] \times M \text{ ou } \log V_h = \log ([\eta] \times M)$$

O volume hidrodinâmico é definido como o produto da viscosidade intrínseca [η] pelo peso molecular M.

Calibração Universal é independente do tipo de polímero e de possíveis polímeros ramificados. Uma série de pequenos padrões é usada para estabelecer a relação entre tempo de retenção e peso molecular.

A equação de Mark-Houwink-Sakurada relaciona uma viscosidade intrínseca de polímero a seu peso molecular viscosimétrico médio M_v .

$$[\eta] = K \times M_v^a$$

$[\eta]$ é a viscosidade intrínseca.

5 M_v é o peso molecular viscosimétrico médio.

K e a são constantes de Mark-Houwink. Estas constantes dependem do tipo de polímero, solução e temperatura.

Tomando o logaritmo em ambos os lados da equação teremos:

$$\log [\eta] = \log K + a \times \log M_v$$

10 Um gráfico de $\log [\eta]$ versus $\log [M_v]$ (padrões estreitos) fornece uma inclinação e a interseção K .

Se K e a são conhecidos para os padrões e as amostras, os pesos moleculares podem ser definidos por meio da relação com suas respectivas constantes.

15 GPC usa uma Calibração Universal para avaliação quantitativa da distribuição de peso molecular.

A calibração é baseada em padrões estreitos para calcular uma curva de calibração universal. O tempo de retenção para cada padrão (o pico RI) é calculado. Estes valores, junto com o peso molecular pertinente são
20 usados para obter uma curva de calibração universal.

O programa é capaz de produzir um gráfico de Log Viscosidade versus Log Peso Molecular para ambos o detector de RI (índice de refração) e o de viscosidade. Cada detector produz uma calibração universal para cada fração do cromatograma de polímero.

25 Uma calibração universal fornece resultados genuínos de peso molecular.

O software pode definir K e a para os padrões.

Os seguintes valores são recomendados para serem usados

PS: $K = 9,95 \times 10^{-5}$ $a = 0,725$

30 PE: $K = 3,92 \times 10^{-4}$ $a = 0,725$

O equipamento usado foi um Cromatógrafo de permeação com gel Waters150CV plus no. W-4412 (cf. Waters 150CV plus Viscometer Sup-

plement) tendo um detector de índice de refração diferencial (dRI) e um detector de viscosímetro de capilar simples, e três colunas HT6E Styragel (estireno-vinilbenzeno poroso) da Waters. Calibração foi feita com padrões de poliestireno de distribuição estreita de peso molecular com diferentes pesos
 5 moleculares (a 1116_05002). A fase móvel foi 1,2,4-triclorobenzeno (pureza de 98,5%) com 0,25 g/l BHT, 2-t-butil-4-metilfenol adicionado como um anti-oxidante. O programa Millennium³² Versão 4 da Waters foi usado para cálculo de g' (LCB).

Gráficos de pontos baixos de viscosidade (Viscosity Low Plots)
 10 são determinados para os padrões de poliestireno que não possuem ramificações de cadeia longa e portanto representam polímeros lineares (não ramificados), e para a composição de polietileno ramificado da invenção. O parâmetro de ramificação é depois calculado da equação:

$$g' = [\eta]_{\text{ramificado}} / [\eta]_{\text{linear}},$$

15 onde $[\eta]_{\text{ramificado}}$ é a viscosidade intrínseca do polímero ramificado em questão e $[\eta]_{\text{linear}}$ é a viscosidade intrínseca de um polímero padrão linear (não ramificado).

e) Índice de Perda de Cisalhamento

O índice de perda de cisalhamento $SHI_{(\eta_{0,05}/\eta_{300})}$ foi determi-
 20 nado por reologia dinâmica em um reômetro de placa-placa.

Esta propriedade pode ser medida como uma razão da viscosidade em duas tensões de cisalhamento diferentes. Na presente invenção as tensões de cisalhamento (ou G^*) a 0,05 kPa e 300 kPa são usadas para cálculo do $SHI_{(\eta_{0,05}/\eta_{300})}$ como uma medida da amplitude (broadness) da
 25 distribuição de peso molecular.

$$SHI_{(\eta_{0,05}/\eta_{300})} \Leftrightarrow \eta_{0,05}/\eta_{300}$$

em que

$\eta_{0,05}$ é a viscosidade complexa a $G^*=0,05$ kPa e

η_{300} é a viscosidade complexa a $G^*=300$ kPa.

30 Ela foi medida em um reômetro Physica MCR300 em varredura de frequência oscilatória. A temperatura foi de 170°C e a faixa de frequência foi de 0,1-500 rad/s. Deformação foi fixada em 5%.

2. Formulação de Composições

Composições poliméricas retardadoras de chama foram produzidas pela formulação conjunta de todos os componentes em um misturador Buss, 200 mm. As seguintes composições foram preparadas:

5 Composição 1:

- 56% em peso de copolímero etileno butilacrilato (BA) com teor de BA de 8,7% em peso, $MFR_2 = 0,45 \text{ g/10min}$, $M_w/M_n = 50$, $g' = 0,24$, $SHI_{(\eta 0,05/\eta 300)} = 102,9$;

2% em peso de copolímero heterofásico de propileno com 85% em peso de homopolímero de propileno como matriz e 15% em peso de borracha etileno propileno, do qual 7% em peso são unidades de etileno, como fase dispersa, $MFR_2 = 1,3 \text{ g/10min}$, $d = 0,908 \text{ g/cm}^3$, módulo de tração = 1300 MPa;

- 12% em peso de masterbatch de silicone com 40% em peso de polissiloxano;

15 30% em peso de greda;

a composição tinha uma $d = 1,153 \text{ g/cm}^3$ e um MFR_2 de 0,46 g/10min (190°C, 2,16 kg).

Composição 2:

- 56% em peso de copolímero etileno butilacrilato (BA) com teor de BA de 8,1% em peso, $MFR_2 = 0,45 \text{ g/10min}$, $M_w/M_n = 14$, $g' = 0,41$, $SHI_{(\eta 0,05/\eta 300)} = 92,6$;

- 2% em peso de copolímero heterofásico de propileno com 85% em peso de homopolímero de propileno como matriz e 15% em peso de borracha etileno propileno, do qual 7% em peso são unidades de etileno, como fase dispersa, $MFR_2 = 1,3 \text{ g/10min}$, $d = 0,908 \text{ g/cm}^3$, módulo de tração = 1300 MPa;

- 12% em peso de masterbatch de silicone com 40% em peso de polissiloxano;

30% em peso de greda;

a composição tinha uma $d = 1,148 \text{ g/cm}^3$ e um MFR_2 de 0,46 g/10min (190°C, 2,16 kg).

Composição 3 (Comparativa):

- 58% em peso de copolímero etileno butilacrilato (BA) com teor de BA de

8,1% em peso, $MFR_2 = 0,45$ g/10min, $M_w/M_n = 17$, $g' = 0,41$, $SHI_{(\eta 0,05/\eta 300)} = 92,6$;

- 12% em peso de masterbatch de silicone com 40% em peso de polissiloxano;

5 30% em peso de greda;

a composição tinha uma $d = 1,140$ g/cm³ e um MFR_2 de 0,39 g/10min (190°C, 2,16 kg).

Cabos foram feitos em uma linha de extrusão de laboratório. As composições foram extrudadas em uma corda de náilon de 7 mm e a espesura de isolamento foi de 1 mm. Uma matriz de tubo foi usada e a velocidade de linha foi de 25 e 50 metros por minuto. A linha de extrusão de laboratório foi equipada com sete zonas de temperaturas (120, 140, 150, 160, 170, 170, 170°C).

A seguinte Tabela 1 mostra a razão de superfície (3D) para área (2D) que é uma medida da qualidade de superfície, i.e. quanto menor a razão, melhor a qualidade da superfície. As áreas superficiais também foram inspecionadas visualmente e por toque. Os valores de razão de superfície (3D) para área (2D) corresponde a inspeção visual e manual.

Tabela 1:

Amostra	Montante de polipropileno	Razão de superfície (3D) para área (2D)
Composição 1	2% em peso	1,59
Composição 2	2% em peso	1,93
Composição 3 (Comparativa)	-	2,13

20 Uma alta razão de superfície (3D) para área (2D) significa que a superfície é áspera. Assim, a superfície das composições da invenção é significativamente melhor que a superfície do exemplo comparativo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica retardadora de chama contendo
(A) um polietileno,
(B) um composto contendo um grupo silicone,
5 (C) uma carga inorgânica, e
(D) um polipropileno em um montante de 0,1 a 10% em peso em relação à composição total.
2. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com a reivindicação 1, em que o montante do componente (D) é de 0,3 a 4% em
10 peso.
3. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, em que componente (D) tem um MFR₂ medido de acordo com ISO 1133 a 230°C e 2,16 kg de 0,1 a 15 g/10 min.
4. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com
15 qualquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno (D) é um copolímero heterofásico de propileno contendo um homo- ou copolímero de polipropileno como polímero matriz e uma borracha de etileno propileno incorporada.
5. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com
20 qualquer das reivindicações precedentes, em que o componente (D) tem um módulo de tração medido de acordo com ISO 527-2 de 400 a 2000 MPa.
6. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o montante de polietileno (A) é de 30 a 70% em peso da composição polimérica total.
- 25 7. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o polietileno (A) contém um polietileno com uma distribuição de peso molecular $M_w/M_n > 20$.
8. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que polietileno (A) contém um polietileno
30 com grupos polares.
9. Composição retardadora de chama de acordo com a reivindicação 8 em que o polietileno com grupos polares contém um copolímero de

etileno com um ou mais co-monômeros selecionados entre acrilatos de C₁ - a C₆- alquila, metacrilatos de C₁ a C₆- alquila, ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila incluindo ionômeros dos mesmos.

5 10. Composição retardadora de chama de acordo com a reivindicação 8 ou 9 em que o polietileno com grupos polares está presente em um montante de pelo menos 50% em peso do peso total do componente (A).

11. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o montante de componente (B) é de 1 a 20% em peso da composição polimérica total

10 12. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o componente (B) é um fluido e/ou goma de silicone, e/ou um copolímero de etileno e pelo menos um outro co-monômero que contém um grupo silicone.

15 13. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o componente (B) contém polidimetilsiloxano e/ou um copolímero de etileno e vinil-polimetilsiloxano.

14. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o montante de carga inorgânica (C) é de 20 a 60% em peso da composição polimérica total.

20 15. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, em que a carga inorgânica (C) não é um hidróxido nem um composto hidratado.

25 16. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que a carga inorgânica (C) contém um carbonato, óxido e/ou sulfato de um elemento dos grupos 1 a 13 do Sistema Periódico dos Elementos.

17. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o componente (C) contém um carbonato metálico.

30 18. Artigos contendo a composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes.

19. Fio ou cabo contendo uma camada feita com a composição

retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17.

20. Uso de uma composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17 para a produção de uma camada de um fio ou cabo.

5 21. Uso de um polipropileno na produção de uma camada retardadora de chama para um fio ou cabo como um auxiliar de processamento em que o polipropileno está presente na composição usada para a produção da camada retardadora de chama em um montante de 0,1 a 10% em peso.

10 22. Uso de polipropileno na produção de uma camada retardadora de chama para um fio ou cabo como um auxiliar de processamento em que é usada uma composição de acordo com uma das reivindicações 1 a 17.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO POLIETILÊNICA RETARDADORA DE CHAMA CONTENDO POLIPROPILENO"**.

A presente invenção refere-se a uma composição polimérica retardadora de chama contendo (A) um polietileno, (B) um composto contendo um grupo silicone, (C) uma carga inorgânica, e (D) um polipropileno em montante de 0,1 a 10% em peso em relação à composição total, a um artigo contendo a referida composição polimérica retardadora de chama, em particular a um fio ou cabo contendo uma camada feita com a referida composição retardadora de chama e ao uso da referida composição polimérica retardadora de chama para a produção de uma camada de um fio ou cabo. Além disso, a invenção refere-se ao uso de um polipropileno na produção de uma camada retardadora de chama para um fio ou cabo como um auxiliar de processamento.

Novo quadro reivindicatório (total de 22 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme relatório exame preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica retardadora de chama contendo

(A) um polietileno,

(B) um composto contendo um grupo silicone,

5 (C) uma carga inorgânica, e

(D) um polipropileno em um montante de 0,1 a 4% em peso em relação à composição total.

2. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com a reivindicação 1, em que o montante do componente (D) é de 0,3 a 4% em

10 peso.

3. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, em que componente (D) tem um MFR₂ medido de acordo com ISO 1133 a 230°C e 2,16 kg de 0,1 a 15 g/10 min.

4. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com
15 qualquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno (D) é um copolímero heterofásico de propileno contendo um homo- ou copolímero de polipropileno como polímero matriz e uma borracha de etileno propileno incorporada.

5. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com
20 qualquer das reivindicações precedentes, em que o componente (D) tem um módulo de tração medido de acordo com ISO 527-2 de 400 a 2000 MPa.

6. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o montante de polietileno (A) é de 30 a 70% em peso da composição polimérica total.

25 7. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o polietileno (A) contém um polietileno com uma distribuição de peso molecular Mw/Mn > 20.

8. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que polietileno (A) contém um polietileno
30 com grupos polares.

9. Composição retardadora de chama de acordo com a reivindicação 8 em que o polietileno com grupos polares contém um copolímero de

etileno com um ou mais co-mônômeros selecionados entre acrilatos de C₁ - a C₆- alquila, metacrilatos de C₁ a C₆- alquila, ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila incluindo ionômeros dos mesmos.

5 10. Composição retardadora de chama de acordo com a reivindicação 8 ou 9 em que o polietileno com grupos polares está presente em um montante de pelo menos 50% em peso do peso total do componente (A).

11. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o montante de componente (B) é de 1 a 20% em peso da composição polimérica total

10 12. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o componente (B) é um fluido e/ou goma de silicone, e/ou um copolímero de etileno e pelo menos um outro co-mônômero que contém um grupo silicone.

15 13. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o componente (B) contém polidimetilsiloxano e/ou um copolímero de etileno e vinil-polimetilsiloxano.

14. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o montante de carga inorgânica (C) é de 20 a 60% em peso da composição polimérica total.

20 15. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, em que a carga inorgânica (C) não é um hidróxido nem um composto hidratado.

25 16. Composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que a carga inorgânica (C) contém um carbonato, óxido e/ou sulfato de um elemento dos grupos 1 a 13 do Sistema Periódico dos Elementos.

17. Composição retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes em que o componente (C) contém um carbonato metálico.

30 18. Artigos contendo a composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações precedentes.

19. Fio ou cabo contendo uma camada feita com a composição

retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17.

20. Uso de uma composição polimérica retardadora de chama de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17 para a produção de uma camada de um fio ou cabo.

5 21. Uso de um polipropileno na produção de uma camada retardadora de chama para um fio ou cabo como um auxiliar de processamento em que o polipropileno está presente na composição usada para a produção da camada retardadora de chama em um montante de 0,1 a 4% em peso.

10 22. Uso de polipropileno na produção de uma camada retardadora de chama para um fio ou cabo como um auxiliar de processamento em que é usada uma composição de acordo com uma das reivindicações 1 a 17.