



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0819763-6 B1



(22) Data do Depósito: 11/12/2008

(45) Data de Concessão: 26/02/2019

(54) Título: USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA NA PRODUÇÃO DE UMA CAMADA DE UM FIO OU CABO

(51) Int.Cl.: C08K 5/42; C08K 3/22; C08J 3/24.

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2007 EP 07 025036.0.

(73) Titular(es): BOREALIS TECHNOLOGY OY.

(72) Inventor(es): ROGER CARLSSON.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008010556 de 11/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/080222 de 02/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/05/2010

(57) Resumo: "USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA NA PRODUÇÃO DE UMA CAMADA DE UM FIO OU CABO. A presente invenção refere-se a composições contendo um dióxido de Titânio em particular que permitem a retenção de um elevado desempenho de reticulação por uma composição de poliolefina con- tendo uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis, um ca- talisador de condensação silanol ácido de Brønsted e a composição contendo dióxido de titânio citada. A retenção de um desempenho de reticulação elevado é mostrada por uma diferença de torque medido a 120°C, de 40Nm ou mais.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA NA PRODUÇÃO DE UMA CAMADA DE UM FIO OU CABO".

[0001] A presente invenção refere-se a uma composição de poliolefina compreendendo uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis, um catalisador de condensação silanol e um pigmento, para um artigo, em particular um fio ou cabo, contendo uma composição como tal, e ao uso de uma composição como tal para a produção de um artigo.

[0002] Em se tratando de poliolefinas reticuladas, sabe-se que é possível melhorar propriedades suas como a resistência mecânica e a resistência química ao calor. A reticulação pode ser realizada através da condensação dos grupos silanol contidos na poliolefina o que pode ser obtido através da hidrólise dos grupos silano. Um composto silano pode ser introduzido como um grupo reticulável, por exemplo, através do enxerto do composto silano em uma poliolefina, ou através da copolimerização de monômeros de olefina e monômeros contendo grupos silano. Tais técnicas são conhecidas, por exemplo, a partir das US 4.413.066, US 4.297.310, US 4.351.876, US 4.397.981, US 4.446.283 e US 4.456.704.

[0003] Para a reticulação de poliolefinas afim, deve-se utilizar um catalisador de condensação silanol. São catalisadores convencionais, por exemplo, os compostos orgânicos de estanho tais como o dilaurato de dibutil estanho (DBTDL). Sabe-se ainda que o processo de reticulação pode ser realizado de forma vantajosa na presença de catalisadores de condensação de ácidos de silanol. Ao contrário dos catalisadores orgânicos de estanho convencionais, os catalisadores ácidos permitem que a reticulação ocorra rapidamente já a temperatura ambiente. Tais catalisadores de condensação ácidos de silanol são descritos, por

exemplo, na WO 95/17463. O conteúdo deste documento é aqui incorporado por referência.

[0004] Também se sabe do uso de vários aditivos nas composições de poliolefina. A quantidade e o tipo de aditivo em particular a ser utilizado depende da aplicação em particular para a qual a composição de poliolefina é projetada.

[0005] Dentre os aditivos, um dos grupos mais importantes é representado pelos pigmentos. Um dos grupos mais importantes de pigmentos abrange o dióxido de titânio, TiO_2 , como principal componente. O dióxido de titânio é utilizado nestes pigmentos a fim de melhorar a cobertura do artigo processado pela cor, o dióxido de titânio torna o artigo mais opaco.

[0006] Assim o uso de composições contendo dióxido de titânio nas composições de poliolefina contendo uma poliolefina com grupos silano hidrolisáveis e um catalisador de condensação convencional silanol já é conhecido nesta técnica.

[0007] Entretanto, tem se mostrado agora que as composições contendo dióxido de titânio estão desativando a habilidade de reticulação dos ácidos de Brönstedt utilizados como catalisadores de condensação de silanol. Portanto, de forma geral, as composições contendo dióxido de titânio não são compatíveis com a tecnologia de poliolefinas reticulantes contendo grupos silano hidrolisáveis com um ácido de Brönsted como catalisador de condensação silanol.

[0008] Desta forma, um dos objetivos da presente invenção é prover uma composição de poliolefina compreendendo uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis, um catalisador de condensação de silanol ácido de Brönsted e uma composição contendo dióxido de titânio que não afete de forma negativa o desempenho reticulante do catalisador de condensação de silanol ácido de Brönsted.

[0009] O desempenho reticulante é medido em um misturador interno que mede e plota o torque nos rotores. A poliolefina contendo grupos hidrolisáveis de silano e grupos silano hidrolisáveis é misturada ao catalisador de condensação silanol e à composição de pigmento a uma temperatura elevada. Após ter se formado uma massa derretida homogênea, a reticulação é iniciada e assim o torque aumenta. O grau de reticulação é dado como a diferença entre o valor de torque mais alto, medido quando a reticulação está completa, e o valor de torque mais baixo, medido antes do início da reticulação.

[0010] Surpreendentemente se verificou que o objetivo acima pode ser alcançado através da aplicação de composições contendo certos dióxidos de titânio selecionados em conformidade com a presente invenção.

[0011] A presente invenção provê uma composição de poliolefina contendo:

- (i) uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis (A);
- (ii) um catalisador de condensação silanol (B) que é um ácido de Brönsted (B), e
- (iii) uma composição contendo dióxido de titânio (C),

[0012] caracterizada pelo fato de que a diferença entre o valor de torque mais alto, quando a reticulação está completa, e o valor de torque mais baixo, antes da reticulação iniciar, ambos os valores medidos a 120°C, é de 40Nm ou mais.

[0013] Preferivelmente, a diferença no torque medida a 120°C é de 44Nm ou mais, mais preferivelmente ela é de 45Nm ou mais, e ainda mais preferivelmente de 50Nm ou mais.

[0014] No caso de um dióxido de titânio não-revestido ou no caso da composição contendo dióxido de titânio não compreender um reves-

timento com silício, a concentração de dióxido de titânio na tal composição contendo dióxido de titânio é preferivelmente de pelo menos 93% do peso, mais preferivelmente de pelo menos 97% do peso e ainda mais preferivelmente de pelo menos 98% do peso.

[0015] No caso do dióxido de titânio na tal composição contendo dióxido de titânio ser revestido, cujo revestimento contém silício, a concentração do dióxido de titânio na composição contendo dióxido de titânio citada é de pelo menos 97% do peso.

[0016] Prefere-se ainda que a quantidade de um revestimento do dióxido de titânio da composição contendo dióxido de titânio citada seja no máximo de 7% do peso, mais preferivelmente de no máximo 3% do peso e ainda mais preferivelmente de no máximo 1% do peso.

[0017] Preferivelmente, o dióxido de titânio na composição contendo dióxido de titânio citada não contém nenhum revestimento.

[0018] As composições de acordo com a invenção permitem a retenção de um desempenho reticulante alto de uma composição de poliolefina compreende uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis, um catalisador de condensação silanol ácido de Brönsted e uma composição contendo um dióxido de titânio em particular.

[0019] As composições comercialmente disponíveis que contém dióxido de titânio comumente contêm um revestimento do dióxido de titânio. Estes revestimentos permitem uma melhor dispersão da composição de pigmento na composição de poliolefina. Mais além, o revestimento afeta o comportamento de deformação de composições de poliolefina. Sem se prender à teoria, acredita-se que o tipo e quantidade do revestimento afetam também a compatibilidade da respectiva composição contendo dióxido de titânio com o catalisador de condensação silanol ácido de Brönsted.

[0020] Preferivelmente, as composições contendo dióxido de titânio em conformidade com a presente invenção contêm dióxido de titânio

revestido, porém mesmo assim alcançam o efeito favorável da presente invenção, permitindo a retenção do desempenho reticulante das composições de poliolefina contendo uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis, um catalisador de condensação silanol ácido de Brönsted e certa composição contendo dióxido de titânio. Tais composições são disponibilizadas comercialmente como Tioxide RFC5, Tioxide TR28, Kemira 300 e Kemira RD3.

[0021] Preferivelmente, as composições contendo dióxido de titânio em conformidade com a presente invenção não contêm dióxido de titânio revestido. São exemplos particularmente preferidos a anatase ou o rutilo não-revestidos. Tais composições são disponibilizadas comercialmente como Kemira AN e Tioxide AHR.

[0022] Prefere-se que o tamanho das partículas de dióxido de titânio utilizadas seja superior a 0,10 μm . Mais além, prefere-se que o tamanho das partículas seja inferior a 0,35 μm . Prefere-se ainda mais que o tamanho das partículas seja superior a 0,15 μm e inferior a 0,25 μm .

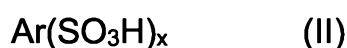
[0023] Quando utilizado na presente invenção, o termo "tamanho de partícula" deve denotar o tamanho das partículas medido por distribuição geométrica do peso (média) com desvio padrão usando um microscópio eletrônico de transmissão (MET).

[0024] Preferivelmente, nas composições de poliolefina de acordo com a invenção, a composição contendo dióxido de titânio está presente em quantidade de 0,01 a 10% do peso, mais preferivelmente de 0,01 a 5% do peso e mais preferivelmente de 0,5 a 2% do peso.

[0025] O catalisador de condensação silanol ácido de Brönsted (B) é preferivelmente um ácido sulfônico, sendo mais preferivelmente qualquer ácido sulfônico orgânico. Ainda mais preferivelmente, ele é um ácido sulfônico orgânico contendo 10 átomos de carbono ou mais, contendo mais preferivelmente 12 átomos de carbono ou mais e ainda mais

preferivelmente 14 átomos de carbono ou mais, tal ácido sulfônico contendo pelo menos ainda um grupo aromático que pode ser, por exemplo, um grupo benzeno, naftaleno, fenantreno ou antraceno. No ácido sulfônico orgânico, podem estar presentes um, dois ou mais grupos de ácido sulfônico e o(s) grupo(s) de ácido sulfônico pode ou estar preso a um grupo não-aromático, ou preferivelmente a um grupo aromático, do ácido sulfônico orgânico.

[0026] Prefere-se ainda que o ácido sulfônico orgânico aromático contenha o elemento estrutural:



[0027] com Ar sendo um grupo arila que pode ser substituído ou não, e x sendo pelo menos 1.

[0028] O catalisador de condensação silanol ácido sulfônico aromático orgânico pode consistir na unidade estrutural de acordo com a fórmula (II) uma ou mais vezes, por exemplo, duas ou três vezes. Por exemplo, duas unidades estruturais de acordo com a fórmula (II) podem estar ligadas uma a outra através de um grupo de ligação tal como um grupo alquilenos.

[0029] Preferivelmente, Ar é um grupo arila substituído com pelo menos um grupo C₄- C₃₀ hidrocarbila, mais preferivelmente um grupo C₄- C₃₀- alquila.

[0030] O grupo arila Ar é preferivelmente um grupo fenila, um grupo naftaleno ou um grupo aromático consistindo em três anéis fundidos tais como um fenantreno e um antraceno.

[0031] Na fórmula (II), x é preferivelmente 1, 2 ou 3, e mais preferivelmente 1 ou 2.

[0032] Mais além, o composto utilizado como catalisador de condensação silanol ácido sulfônico aromático orgânico possui preferivelmente de 10 a 200 átomos de carbono, mais preferivelmente de 14 a 100 átomos de carbono.

[0033] Em uma apresentação preferida, Ar é um grupo arila substituído com uma hidrocarbila tal composto contendo ao todo de 14 a 28 átomos de carbono, e em uma apresentação ainda mais preferida, o grupo Ar é um anel benzeno ou naftaleno substituído com uma hidrocarbila, tal radical ou tais radicais hidrocarbila contendo de 8 a 20 átomos de carbono no caso do benzeno e de 4 a 18 átomos de carbono no caso do naftaleno.

[0034] Prefere-se ainda que o radical hidrocarbíl seja um substituinte alquila com 10 a 18 átomos de carbono e prefere-se ainda mais que o substituinte alquila contenha 12 átomos de carbono e seja selecionado dentre a dodecila e a tetrapropila. Devido à disponibilidade comercial prefere-se sobretudo que o grupo arila seja um grupo benzeno substituído com um substituinte alquila contendo 12 átomos de carbono.

[0035] Os compostos mais preferidos atualmente são o ácido sulfônico de dodecil-benzeno e o ácido sulfônico de tetrapropil-benzeno.

[0036] O catalisador de condensação silanol também pode ser um precursor do composto de ácido de Brönsted, incluindo todas as suas apresentações preferidas mencionadas, isto é, um composto que seja convertido por hidrólise em um composto como tal. Um precursor como este é, por exemplo, o anidrido ácido de um composto de ácido sulfônico, ou um ácido sulfônico provido com um grupo protetivo hidrolisável, como, por exemplo, um grupo acetila, o qual pode ser removido por hidrólise.

[0037] Em uma segunda apresentação preferida, o catalisador ácido de Brönsted é selecionado a partir daqueles conforme descritos nas EP 1 309 631 e EP 1 309 632,

(a) um composto selecionado a partir do grupo consistindo em

(i) um ácido monossulfônico de naftaleno alquilado substituído com um a quatro grupos alquila onde cada grupo alquila é

uma alquila ramificada ou linear com de 5 a 40 átomos de carbono, sendo cada grupo alquila similar ou diferente e no qual o número total de átomos de carbono dos grupos alquila varia de 20 a 80 carbonos;

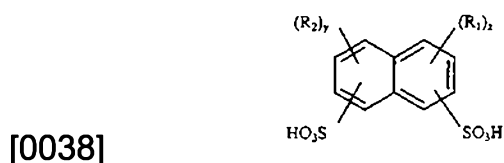
(ii) um ácido sulfônico de arilalquila no qual a arila é uma fenila ou uma naftila e é substituída com de um a quatro grupos alquila onde cada grupo alquila é uma alquila ramificada linear com 5 a 40 carbonos, sendo cada grupo alquila similar ou diferente e no qual o número total de átomos de carbono nos grupos alquila varia de 12 a 80;

(iii) um derivado de (i) ou de (ii) selecionado a partir do grupo consistindo em um anidrido, um éster, um acetilato, um éster epóxi-bloqueado, e um sal de amina do mesmo hidrolisável nos ácidos monossulfônicos de alquil naftaleno ou nos ácidos sulfônicos de arilalquila correspondentes;

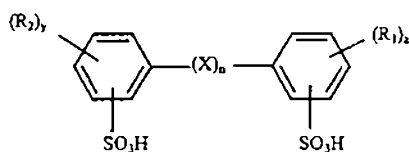
(iv) um sal metálico de (i) ou de (ii) no qual o íon metálico é selecionado a partir do grupo consistindo em cobre, alumínio, estanho e zinco;

(b) um composto selecionado a partir do grupo consistindo em

(i) um ácido dissulfônico de arila alquilada selecionado a partir do grupo consistindo na estrutura (III):



[0039] e na estrutura (IV):



[0040] onde cada R_1 ou R_2 é similar ou diferente e é um grupo alquila linear ou ramificado com de 6 a 16 carbonos, y varia de 0 a 3, z

varia de 0 a 3 desde que $y + z$ varie de 1 a 4, n varia de 0 a 3, X é uma partícula divalente selecionada a partir do grupo consistindo em $-C(R_3)(R_4)-$, onde cada R_3 e R_4 é H ou independentemente um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 4 átomos de carbono e n é 1; $-C(=O)-$, onde n é 1; $-S-$, onde n varia de 1 a 3 e $-S(O)_2-$, onde n é 1; e

(ii) um derivado de (i) selecionado a partir do grupo consistindo nos anidridos, ésteres, ésteres de ácido sulfônico epóxi-bloqueados, acetilados e sais de amina dos mesmos hidrolisáveis nos ácidos dissulfônicos arilalquilados correspondentes,

[0041] em conjunto com todas as apresentações preferidas daqueles ácidos sulfônicos conforme descrito nas patentes europeias mencionadas.

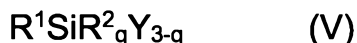
[0042] Nas composições de poliolefina de acordo com a presente invenção, o catalisador de condensação silanol está preferivelmente presente em quantidades de 0,0001 a 6% do peso, mais preferivelmente de 0,001 a 2% do peso e preferivelmente sobretudo de 0,02 a 0,5% do peso.

[0043] A composição da presente invenção contém uma poliolefina reticulável contendo grupos silano hidrolisáveis (A). Preferivelmente, a poliolefina reticulável contém, mais preferivelmente consiste em, um polietileno contendo grupos silano hidrolisáveis.

[0044] Os grupos silano hidrolisáveis podem ser introduzidos na poliolefina por copolimerização de, por exemplo, monômeros de etileno com comonômeros contendo grupos silano ou por enxerto, isto é, através da modificação química do polímero pela adição de grupos silano principalmente em uma reação radical. Ambas as técnicas são bem conhecidas nesta área.

[0045] Preferivelmente, a poliolefina contendo grupos silano foi obtida por copolimerização. No caso das poliolefinas, preferivelmente o

polietileno, a copolimerização é preferivelmente realizada com um composto silano insaturado representado pela fórmula



onde,

[0046] R^1 é um grupo hidrocarbíl (met)acrilóxi, hidrocarbílóxi ou hidrocarbíl insaturado,

[0047] R^2 é um grupo hidrocarbíl saturado alifático,

[0048] Y o qual pode ser similar ou diferente, é um grupo orgânico hidrolisável, e

q é 0, 1 ou 2.

[0049] São exemplos especiais de compostos silano insaturados aqueles nos quais R^1 é vinila, alila, isopropenila, butenila, ciclo-hexanila ou gama(met)acrilóxi propila; Y é metóxi, etóxi, formilóxi, acetóxi, propilóxi ou um grupo alquil ou arilamina; e R^2 , se presente, é um grupo metila, etila, propila, decila ou fenila.

[0050] Um composto silano insaturado preferido é representado pela fórmula



[0051] onde A é um grupo hidrocarbíl com 1 a 8 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 4 átomos de carbono.

[0052] São compostos especialmente preferidos o vinil trimetóxisilano, o vinil bis-metóxisilano, o vinil tri-etóxisilano, o gama-(met)acrilóxi-propiltrimetóxisilano, gama(met)acrilóxi-propiltri-etóxisilano, e o vinil triacetóxisilano.

[0053] A copolimerização da olefina, por exemplo, etileno, e do composto silano insaturado pode ser realizada sob condições adequadas resultando na copolimerização dos dois monômeros.

[0054] Mais além, a copolimerização pode ser implementada na presença de um ou mais comonômeros diferentes que podem ser copolimerizados com os dois monômeros. Tais comonômeros (a) ésteres de carboxilato de vinila, tais como o acetato de vinila e o pivalato de vinila, (b) alfa-olefinas, tais como propeno, 1-buteno, 1-hexano, 1-octeno, e 4-metil-1-penteno, (c) (met)acrilatos, tais como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato e butil(met)acrilato, (d) ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, tais como ácido (met)acrílico, ácido maleico e o ácido fumárico, (e) derivados do ácido (met)acrílico, tais como a (met)acrilonitrila e a amida (met)acrílica, (f) éteres vinílicos, tais como o éter de metil vinila e o éter de fenil vinila, e (g) compostos de vinila aromáticos, tais como o estireno e o alfa-etil estireno.

[0055] Dentre estes comonômeros, preferem-se os ésteres de vinila de ácidos monocarboxílicos com 1 a 4 átomos de carbono, tais como o acetato de vinila e (met)acrilatos de alcoóis com 1 a 4 átomos de carbono, tais como o metil(met)acrilato.

[0056] São comonômeros especialmente preferidos o acrilato de butila, o acrilato de etila e o acrilato de metila.

[0057] Podem ser utilizados dois ou mais compostos olefinicamente insaturados na combinação. O termo "ácido (met)acrílico" pretende abranger ambos o ácido acrílico e o ácido (met)acrílico. O conteúdo de comonômeros do copolímero pode chegar a 70% do peso do copolímero, preferivelmente de em torno de 0,5 a 35% do peso, preferivelmente sobretudo a em torno de 1 a 30% do peso.

[0058] Caso seja utilizado um polímero de enxerto, este pode ser produzido, por exemplo, por qualquer um dos dois métodos descritos na US 3.646.155 e US 4.117.195, respectivamente.

[0059] A poliolefina contendo grupos silano (A) contém de 0,001 a 15% do seu peso em composto silano, mais preferivelmente de 0,01 a 5% do seu peso, preferivelmente sobretudo de 0,1 a 2% do seu peso.

[0060] A composição polimérica em conformidade com a invenção pode ainda conter vários aditivos, tais como termoplásticos miscíveis, antioxidantes, estabilizantes, lubrificantes, espessantes, agentes corantes e agentes de formação de espuma.

[0061] Como antioxidante, utiliza-se preferivelmente um composto ou uma mistura de tais compostos, ácidos ou neutros, que contenham um grupo fenol estericamente bloqueados ou grupos enxofre alifáticos. Tais compostos são descritos na EP 1 254 923 como antioxidantes particularmente adequados para estabilização de poliolefinas contendo grupos silano hidrolisáveis que estejam reticuladas com um catalisador de condensação silanol, em particular com um catalisador de condensação silanol ácido. São descritos outros antioxidantes preferidos na WO 2005/003199 A1.

[0062] Preferivelmente, um antioxidante está presente na composição em quantidades de 0,01 a 3% do peso, mais preferivelmente de 0,05 a 2% do peso e preferivelmente sobretudo de 0,08 a 1,5% do peso.

[0063] O catalisador de condensação silanol (B) é comumente adicionado à poliolefina contendo grupos silano (A) através da composição do polímero com uma, assim chamada, *masterbatch*, na qual o catalisador, e opcionalmente outros aditivos estão contidos em uma matriz polimérica (por exemplo, de poliolefina) de forma concentrada.

[0064] A composição contendo dióxido de titânio (C) também é comumente adicionada como uma *masterbatch* de pigmento.

[0065] O catalisador de condensação silanol (B) e a composição contendo dióxido de titânio (C) são preferivelmente adicionados à poliolefina contendo grupos silano (A) durante a etapa de fabricação do artigo final, por exemplo, na extrusão do cabo. As composições (B) e (C) são comumente adicionadas na forma de uma *masterbatch* à composição (A). Estas *masterbatches* são fabricadas por composição e contém o catalisador de condensação silanol e/ou a composição de pigmento em

uma matriz polimérica de forma concentrada. Os componentes (B) e (C) são preferivelmente adicionados através de *masterbatches* separadas.

[0066] A matriz polimérica é preferivelmente uma poliolefina, mais preferivelmente um polietileno, o qual pode ser um homo- ou um copolímero de etileno, por exemplo, polietileno de baixa densidade, ou copolímero de polietileno-metil-etil-butil-acrilato contendo de 1 a 50% do peso de acrilato e misturas dos mesmos.

[0067] Conforme declarado, em uma *masterbatch*, os compostos a serem adicionados à poliolefina contendo grupos silano estão contidos de forma concentrada, isto é, em uma quantidade muito mais alta que na composição final.

[0068] A *masterbatch* contém o componente (B) preferivelmente em uma quantidade de 0,3 a 6% do peso, mais preferivelmente de 0,7 a 3,5%.

[0069] Já o componente (C) está presente na *masterbatch* preferivelmente em uma quantidade de 0,5 a 95% do peso, mais preferivelmente de 2 a 50% do peso.

[0070] A *masterbatch* é processada ao polímero contendo grupos silano preferivelmente em uma quantidade de 1 a 10% do peso, mais preferivelmente de 2 a 8% do peso.

[0071] A composição pode ser realizada por qualquer processo de composição conhecido, incluindo a extrusão do produto final com um misturador fechado ou com uma extrusora de rosca.

[0072] A presente invenção ainda se refere a um processo para produção de um artigo compreendendo a extrusão de uma composição de poliolefina em conformidade com qualquer uma das apresentações descritas acima a uma temperatura na faixa de 140 a 280°C.

[0073] A invenção também se refere a um artigo, preferivelmente um fio ou um cabo, consistindo em uma composição de poliolefina em conformidade com qualquer uma das apresentações descritas acima.

[0074] Mais além, a invenção se refere ao uso de uma composição de poliolefina em conformidade com qualquer uma das apresentações descritas acima para a produção de um artigo, em particular de um fio ou cabo.

[0075] Ainda mais além, a invenção se refere ao uso de uma composição contendo dióxido de titânio (C) de acordo com qualquer uma das apresentações descritas acima como um pigmento que permite a retenção de um desempenho elevado de reticulação de uma composição de poliolefina contendo uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis, um catalisador de condensação silanol ácido de Brønsted e a composição contendo dióxido de titânio citada.

[0076] A retenção do alto desempenho de reticulação é preferivelmente demonstrada através de uma diferença no torque medida a 120°C de 40Nm ou mais, preferivelmente de 44Nm ou mais, mais preferivelmente de 45Nm ou mais, e ainda mais preferivelmente de 50Nm ou mais.

[0077] Os exemplos a seguir servem para melhor ilustrar a presente invenção.

Exemplos

1. Métodos de Medição

a) Desempenho de reticulação

[0078] Descreve-se a seguir o método usado para checar a compatibilidade dos aditivos nas composições de poliolefina contendo uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis e um ácido de Brønsted como catalisador de condensação silanol.

[0079] O teste requer um misturador em batelada de laboratório com capacidade para misturar de 25 a 500g e que possua a opção de medir a temperatura de fusão e o momento dos rotores. É vantajoso caso estes parâmetros possam ser informados durante o teste. No pre-

sente caso utiliza-se um misturador Brabender com rotores de capacidade de 287cm³. Calculou-se que os pesos e volumes dos componentes tivessem 254cm³. A temperatura da câmara é regulada em 120°C e certifica-se de que a temperatura mantenha-se estável. A resina polimérica é levada à câmara em porções. Quando a resina se derrete, são adicionados os aditivos que não fazem parte da *masterbatch* do catalisador. Estes aditivos podem constituir a *masterbatch* e pigmentos ou espessantes ou TiO₂ (composição contendo dióxido de titânio) ou qualquer outro aditivo que possa ser testado. Depois da dispersão dos aditivos na carga derretida, adiciona-se a *masterbatch* de catalisador. A carga derretida é então melhor misturada até que o torque na linha de base seja estável. Então, adiciona-se 20 g de gelo moído, feito a partir de água deionizada e embalada em uma pequena bolsa plástica de polietileno à carga derretida, registrando-se o tempo, a temperatura e o torque até que o processo de cura esteja completo ou no período máximo de tempo de 2 horas.

[0080] O aumento do torque (momentum) é registrado no plotador. A velocidade e o grau de reticulação são calculados a partir do grau da curva. O grau de reticulação é determinado conforme o delta entre o menor momento e o pico de momento alcançado, ambos os valores sendo medidos a uma temperatura de 120°C, isto é, calcula-se a diferença entre o maior valor de torque registrado (quando a reticulação está completa) e o menor valor de torque (antes do início da reticulação, isto é, na linha de base quando o gelo é adicionado).

b) Taxa de fluxo da carga derretida

[0081] A taxa de fluxo da carga derretida (MFR) é determinada de acordo com o ISO 1133 e é indicada em g/10 min. A MFR é uma indicação da fluidibilidade, e portanto da processabilidade do polímero. Quanto mais alta a taxa de fluxo da carga derretida, menor a viscosi-

dade do polímero. A MFR é determinada a 190°C e pode ser determinada com cargas diferentes tais como de 2,16 kg (MFR₂) ou de 21,6 kg (MFR₂₁).

c) Conteúdo de comonômero

[0082] O conteúdo de comonômero (em peso percentual) foi determinado através de uma forma conhecida que se baseia na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) calibrada com ¹³C-RMN. O pico para o comonômero foi comparado ao pico de polietileno (por exemplo, o pico para o acrilato de butila a 3450 cm⁻¹ foi comparado ao pico de polietileno a 2020 cm⁻¹ e o pico para o silano a 945 cm⁻¹ foi comparado ao pico de polietileno a 2665 cm⁻¹). A calibração com o ¹³C-RMN é efetuada de forma convencional a qual é bem documentada na literatura.

2. Composições Produzidas

a) *Masterbatches*

[0083] - matriz de resina: um copolímero de butilacrilato de etileno com 17% do peso de butilacrilato, uma densidade de 924 kg/m³ e uma MFR₂ de 47,0g/10 minutos;

[0084] - catalisador de condensação silanol: ácido sulfônico de dodecilbenzeno linear (DDBSA);

[0085] - Composto contendo grupo silício: hexadecil trimetoxi silano (HDTMS),

[0086] - antioxidante: produtos butilados da reação do 4-metil-fenol com o dicitlopentadieno (Ralox LC, CAS-no. 68610-51-5); e 1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc. Butil-4-hidroxifenil)benzeno (Irganox 1330®, CAS-nº 1709-70-2).

[0087] Os componentes foram utilizados em *masterbatch* nas quantidades indicadas na tabela 1 abaixo. A composição das *masterbatches* foi realizada usando um misturador Brabender (câmara pequena, 47 cm³) e foram moldadas por compressão lâminas com 3 mm

de espessura a 180°C.

Tabela 1:

	Peso%
Resina Veículo	88,5
DDBSA	1,5
HDTMS	4
Antioxidantes	6

b) Composições

[0088] A *masterbatch* da tabela 1 foi processada em uma quantidade de 5% do peso com 94% de um polietileno contendo grupos silano com uma densidade de 923 kg/m³, um MFR₂ de 0,9g/10 minutos e um conteúdo de copolímero de silano de 1,3% do peso em um misturador Brabender com 1% do peso do respectivo pó de TiO₂ (conferir tabela 2).

3. Desempenho de reticulação de composições diferentes

[0089] A tabela 2 mostra as diferentes composições contendo dióxido de titânio utilizadas. A terceira coluna nos dá a concentração de dióxido de titânio nas composições contendo dióxido de titânio. A quarta coluna indica com "+" ou "-" se o dióxido de titânio na composição contendo dióxido de titânio utilizada é revestido ou não, respectivamente. Similarmente, a quinta coluna contém informações a respeito da presença de um revestimento contendo silício. Por fim, a sexta coluna indica o desempenho de reticulação ao oferecer a diferença no torque medido no ponto mais alto após a reticulação estar terminada e no ponto mais baixo antes da reticulação ter começado, a 120°C.

Tabela 2:

		TiO ₂ / peso%	Revesti- mento	Revestimento contendo silí- cio	Δ(torque)/Nm
Exemplo 1	Kemira NA	98	-	-	55
Exemplo 2	Tioxide AHR	98	-	-	55
Exemplo 3	Tioxide RFC5	97	+	+	47
Exemplo 4	Tioxide TR28	97	+	-	49
Exemplo 5	Kemira 300	97	+	-	41

Exemplo 6	Kemira RD3	93	+	-	41
Exemplo 7	Kemira 405	96	+	+	34
Exemplo 8	Kemira 660	93	+	+	32
Exemplo 9	Kemira RDE2	88	+	+	27
Exemplo 10	Tioxide RTC30	92	+	+	26
Exemplo 11	Tioxide APP2	96	+	+	21

[0090] Quanto maior o Δ (torque) melhor a reticulação. A presença de um revestimento e o tipo do revestimento são decisivos para o desempenho. Um revestimento contendo silício é mais sensível que um revestimento livre de silício.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de uma composição de poliolefina para a produção de uma camada de um fio ou cabo, em que a composição de poliolefina compreende:

(i) um polietileno reticulável com grupos silano hidrolisáveis (A),

(ii) um catalisador de condensação de silanol (B), o qual é um ácido de Brönsted (B), e

(iii) uma composição contendo dióxido de titânio (C) que não compreende um revestimento contendo silício, em que a concentração do dióxido de titânio na dita composição contendo dióxido de titânio é de pelo menos 93% em peso, ou o dióxido de titânio na dita composição contendo dióxido de titânio é revestido, cujo revestimento contém silício, e a concentração do dióxido de titânio na dita composição contendo dióxido de titânio é de pelo menos 97% em peso,

caracterizado pelo fato de que a diferença entre o maior valor de torque, medido quando a reticulação está completa ou após um tempo de reação máximo de 2h, e o menor valor de torque, antes da reticulação começar, é de 40 Nm ou mais, em que ambos os valores são medidos a 120°C usando-se um misturador em batelada de laboratório com capacidade para misturar de 25 a 500g e tendo a opção de medir a temperatura de fusão e o momento dos rotores.

2. Uso de uma composição de poliolefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a diferença no torque medido a 120°C é de 44 Nm ou mais.

3. Uso de uma composição de poliolefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a diferença no torque medido a 120°C é de 45 Nm ou mais.

4. Uso de uma composição de poliolefina de acordo com a

reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração do dióxido de titânio na dita composição contendo dióxido de titânio é de pelo menos 97% em peso.

5. Uso de uma composição de poliolefina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o dióxido de titânio na dita composição contendo dióxido de titânio (C) não é revestido.