



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

(11) PI 0606968-1 B1

(22) Data do Depósito: 06/02/2006

(45) Data de Concessão: 07/03/2017



(54) Título: PROCESSO PARA RETICULAR POLÍMERO E POLÍMERO RETICULADO

(51) Int.Cl.: C08K 5/54; C08K 5/5415

(30) Prioridade Unionista: 08/02/2005 US 60/651.112, 16/11/2005 US 11/280.770

(73) Titular(es): MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.

(72) Inventor(es): KEITH J. WELLER

“PROCESSO PARA RETICULAR POLÍMERO E POLÍMERO
RETICULADO”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

[001]A presente invenção reivindica a prioridade do Pedido Provisório US 60/651.112 depositado em 8 de fevereiro de 2005, cujo conteúdo é aqui incorporado a título de referência.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002]O uso de silano com funcionalidade alcóxi para a reticulação de polímeros, especialmente para a produção de tubulações, espumas, fios e cabos, e tubo termoencolhível, resulta na liberação de álcool mediante a hidrólise do silano. Esse álcool é tipicamente metanol ou etanol, e pode acarretar problemas ambientais, de saúde e de segurança. Conforme a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) se torna mais restritamente regulamentada, formuladores e produtores de tubulação, espuma, tubo, fio e cabo são muitas vezes forçados a reduzir a produção, instalar equipamento de recuperação ou de reparo, ou uso de controles especiais de engenharia para cumprir com os novos limites mais restritos de emissão, bem como reduzir os riscos de explosão e de inflamabilidade. Como exemplo, fabricantes de tubulação para água potável estão se confrontando com limitações crescentes do teor de metanol permitido em tubulações como produzidas. Esses fabricantes necessitam de um modo de custo mais efetivo para reduzir a presença e emissão de VOCs de seus processos que empregam silanos convencionais.

[003]Silanos são comumente usados como reticuladores

para a produção de tubulação de PEX-b (polietileno reticulado com silano), revestimentos para cabos, encamisamento isolante para cabos de baixa e média tensão, espumas para isolamento, produtos termoencolhíveis tal como tubo. O silano é tipicamente usado em conjunto com um peróxido, que é usado para efetuar enxerto do silano no polímero que ele estará reticulando. Outros aditivos, tais como antioxidantes, desativadores de metal, catalisadores de condensação e assim por diante podem ser também incluídos.

[004]Os silanos mais comumente empregados são silanos com funcionalidade vinila, em que o viniltrimetóxi silano é o mais prevalente. A produção de polímeros reticulados envolve enxertar o silano no polímero e hidrólise e condensação do silano para proporcionar polímeros reticulados. A reação de enxerto é tipicamente realizada em uma extrusora de parafuso único, enquanto a reação de hidrólise/condensação pode ser feita sob várias condições, incluindo exposição à umidade sob condições ambientes, exposição à água quente via submersão da resina enxertada, ou exposição ao vapor de água. Na produção de tubulações de água potável, por exemplo, água quente é circulada através da tubulação extrudada para completar a reticulação. A circulação de água quente por um período prolongado também auxilia a remover o subproduto metanol que é gerado durante a reticulação. É necessário que água circule através das tubulações até que os níveis de metanol tenham decrescido para limites admissíveis.

[005]A reticulação de polímeros com silano pode resultar em muitos aperfeiçoamentos na resistência química, re-

sistência à abrasão, resistência à deformação em alta temperatura, propriedades elétricas a úmido e a seco, resistência à arranhadura, resistência à tração, resistência à flexão, deformação, propriedades de ruptura por tensão, efeito de memória, resistência ao impacto, resistência ao envelhecimento, fenômeno de gotejamento reduzido, e outras propriedades mecânicas.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[006]De acordo com a presente invenção, é proporcionado um processo para reticular um polímero, que compreende:

a)introduzir na estrutura do polímero termoplástico a ser reticulado, sob condições substancialmente anidras, um silano, que, mediante hidrólise de seus locais hidrolisáveis, produz uma quantidade reduzida de composto orgânico volátil em comparação com aquela produzida pela hidrólise de um silano possuindo um número equivalente, por mol, de locais hidrolisáveis, todos os quais são grupos alcóxi hidrolisáveis; e

b)reticular o polímero por exposição do polímero às condições de hidrólise/condensação, opcionalmente, em presença de um catalisador de hidrólise/condensação.

[007]A presente invenção inclui também o polímero reticulado resultante do processo de reticulação mencionado acima e produtos fabricados a partir deste.

[008]O silano empregado no processo desta invenção proporciona reticulação de um modo similar ao silano previamente utilizado para a reticulação de polímeros, mas tem a vantagem de não produzir uma quantidade significativa de VOCs

com conseqüentes benefícios para problemas de saúde e de segurança no ambiente de trabalho. Ainda, o silano usado na presente invenção reduz a necessidade de recuperar e de consertar o equipamento e de uso de controles especiais de engenharia para cumprir com os novos limites mais restritos de emissão bem como reduzir riscos de explosão, inflamabilidade e saúde. Por conseguinte, o uso do silano no processo da presente invenção resulta em benefícios econômicos significantes, bem como em comparação com processos de reticulação de polímeros conhecidos, que utilizam silano produtor de VOC.

[009]A expressão, “composto orgânico volátil” (VOC), como usada aqui, deve ser entendida como sendo aplicada aos, e designando, compostos orgânicos substancialmente puros que são voláteis pelo método 24 da EPA (Environmental Protection Agency) para o E.U. A. ou que não satisfaçam os critérios específicos estabelecidos para países da Europa com respeito à pressão de vapor ou ponto de ebulição ou são citados como VOCs na European Union Directive 2004/42/EC. Exemplos específicos para tais VOCs incluem metanol, etanol, propanol, isopropanol, acetoxissilanos, etc.

[0010]Várias outras características, aspectos e vantagens da presente invenção tornar-se-ão mais aparentes com referência à seguinte descrição e às reivindicações apenas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0011]A Figura 1 é um gráfico que ilustra o teor percentual de gel dos Exemplos 23-30 e Exemplos Comparativos 11-14.

[0012]A Figura 2 é um gráfico que ilustra a tensão de tração na ruptura dos Exemplos 23 a 30 e Exemplos Comparativos 11 a 14.

[0013]A Figura 3 é um gráfico que ilustra o percentual de alongamento na ruptura dos Exemplos 23 a 30 e dos Exemplos Comparativos 11 a 14.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0014]É proporcionado um processo para reticular um polímero que compreende:

a)introduzir na estrutura do polímero termoplástico a ser reticulado, sob condições substancialmente anidras, um silano, que, mediante hidrólise de seus locais hidrolisáveis, produz uma quantidade reduzida de composto orgânico volátil em comparação com aquela produzida pela hidrólise de um silano possuindo um número equivalente de locais hidrolisáveis, todos os quais são grupos alcóxi hidrolisáveis; e b) reticular o polímero por exposição do polímero às condições de hidrólise de silano, opcionalmente, em presença de um catalisador de hidrólise/condensação.

[0015]O polímero termoplástico a ser reticulado pode ser aquele de um monômero de vinila, olefina, acrilato, metacrilato, etc. ou combinações de tais monômeros.

[0016]Os termos "alqueno inferior" e "alquila inferior" significam incluir, em uma primeira modalidade, uma cadeia de carbono tendo de 2 a 20 átomos de carbono, em uma segunda modalidade, uma cadeia de carbono tendo de 2 a 10 átomos de carbono, em uma terceira modalidade, uma cadeia de carbono tendo de 2 a 8 átomos de carbono.

[0017]O polímero a ser reticulado pode ser um homopolímero tais como polietileno, polipropileno, polibutadieno, polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polietileno linear de baixa densidade, poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), polietileno clorado, e similares, ou um copolímero tais como aqueles derivados de dois ou mais de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, etc.

[0018]De acordo com uma outra modalidade, o polímero a ser reticulado é pelo menos um copolímero selecionado do grupo que consiste em (i) etileno copolimerizado com um ou mais de outro monômero etilenicamente insaturado tais como alfa-olefina de 3 a 10 átomos de carbono, ácido carboxílico etilenicamente insaturado, éster de ácido carboxílico etilenicamente insaturado e anidrido de ácido dicarboxílico etilenicamente insaturado, (ii) borracha à base de olefina tal como borracha de etileno propileno (EP), borracha dos monômeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) e borracha de estireno butadieno (SBR) e (III) resina de ionômero, por exemplo, qualquer uma daquelas descritas na Patente US 4.303.573, cujo conteúdo inteiro desta é aqui incorporado a título de referência.

[0019]Ácidos carboxílicos insaturados copolimerizáveis e anidridos destes incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido butenóico, ácido maléico, anidrido maléico, e similares.

[0020]Ésteres de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, copolimerizáveis, incluem acetato de vinila,

acrilato de vinila, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, e metacrilato de butila.

[0021]Copolímeros específicos incluem aqueles de etileno-propileno, etileno-butenos, etileno-hexeno, etileno-octeno, etileno-acetato de vinila, etileno-metacrilato de metila, etileno-acrilato de etila, etileno-acrilato de butila, elastômeros etileno-propileno-dieno, estireno-butadieno, etc.

[0022]De acordo com uma outra modalidade, os polímeros a serem reticulados podem ser uma mistura de dois ou mais de tais polímeros. Assim, por exemplo, um polietileno pode ser misturado com qualquer polímero compatível com ele, tais como polipropileno, polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, polietileno clorado, poli(cloreto de vinila), copolímero de estireno/butadieno, copolímero de acetato de vinila/etileno, copolímero de acrilonitrila/butadieno e copolímero de cloreto de vinila/acetato de vinila.

[0023]De acordo com uma outra modalidade, o polímero pode ser uma mistura de polímeros incluindo pelo menos um componente de elastômero de poliolefina e pelo menos um componente cristalino. O componente de elastômero de poliolefina da mistura pode ser um copolímero de etileno e alfa-olefina ou terpolímero de etileno, alfa-olefina e dieno. Se o primeiro, então preferivelmente os copolímeros usados compreendem entre cerca de 35 e cerca de 95% em peso (% p) de etileno, e cerca de 5 e cerca de 65% em peso de pelo menos um comonômero de alfa-olefina. De acordo com uma outra modalidade, os copolímeros compreendem de 25 a 65% em peso de

pelo menos um comonômero de alfa-olefina. O teor de comonômero é medido usando-se espectroscopia no infravermelho de acordo com o Método B ASTM D-2238. Tipicamente, os polímeros de etileno lineares são copolímeros de etileno e uma alfa-olefina de 3 a cerca de 20 átomos de carbono (por exemplo, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, estireno, etc.), de acordo com uma outra modalidade, de 3 a 10 átomos de carbono, e de acordo com uma outra modalidade um copolímero de etileno e 1-octeno.

[0024]Os copolímeros de etileno/alfa-olefina podem ser tanto heterogeneamente ramificados como homogeneamente ramificados. Esses copolímeros heterogeneamente ramificados, isto é, polietilenos, se enquadram em duas categorias amplas, aqueles preparados com um gerador de radicais livres em alta temperatura e alta pressão, e aqueles preparados com um catalisador de coordenação, em alta temperatura e pressão relativamente baixa. Os primeiros são geralmente conhecidos como polietileno de baixa densidade (LDPE) e são caracterizados por cadeias ramificadas de unidades monoméricas polimerizadas pendentas da cadeia principal do polímero. De acordo com uma modalidade da presente invenção, o componente de elastômero é LDPE tendo uma densidade de menos que cerca de 0,885 g/cm³.

[0025]Copolímeros de etileno e copolímeros preparados pelo uso de um catalisador de coordenação, tal como catalisador de Ziegler ou Phillips, são geralmente conhecidos como polímeros lineares devido à ausência substancial de cadeias de ramificação de unidades de monômeros polimerizadas pen-

dentes da cadeia principal. Polietileno de alta densidade (HDPE), tendo geralmente uma densidade de cerca de 0,941 a cerca de 0,965 g/cm³, é tipicamente um homopolímero de etileno, e ele contém relativamente poucas cadeias de ramificação relativas aos vários copolímeros lineares de etileno e uma alfa-olefina. HDPE é bem conhecido, e comercialmente disponível em vários graus, e embora ele não seja útil nessa invenção como o elastômero de poliolefina (por causa de sua densidade relativamente alta), ele é útil como o componente de poliolefina cristalina da mistura polimérica.

[0026]Copolímeros lineares de etileno e pelo menos uma alfa-olefina de 3 a 12 átomos de carbono, preferivelmente de 4 a 8 átomos de carbono, são bem conhecidos, comercialmente disponíveis e úteis nesta invenção. Como bem conhecido da técnica, a densidade de um copolímero linear de etileno/alfa-olefina é uma função tanto do comprimento da alfa-olefina como da quantidade de tal monômero no copolímero em relação à quantidade de etileno, quanto maior o comprimento da alfa-olefina e quanto maior a quantidade de alfa-olefina presente, menor a densidade do copolímero. O polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) é tipicamente um copolímero de etileno e uma alfa-olefina de 3 a 12 átomos de carbono, ou de 4 a 8 átomos de carbono (por exemplo, 1-butenos, 1-hexenos, 1-octenos, etc.), que tem teor de alfa-olefina suficiente para reduzir a densidade do copolímero para aquela do LDPE. Quando o polímero contém ainda mais alfa-olefina, a densidade cairá para abaixo de cerca de 0,91 g/cm³ e estes copolímeros são conhecidos como polietileno de ultra-baixa

densidade (ULDPE) ou polietileno de muito baixa densidade (VLDPE). As densidades desses polímeros lineares variarão geralmente de cerca de 0,87 a 0,91 g/cm³.

[0027]Os polietilenos homogeneamente ramificados que podem ser usados na prática desta invenção se enquadram também em duas categorias amplas, os lineares homogeneamente ramificados e os substancialmente lineares, homogeneamente ramificado. Ambos são conhecidos. Os primeiros e seu método de preparação estão descritos na Patente US 3.645.992 de Elston e os últimos e seu método de preparação estão inteiramente descritos nas Patentes US 5.272.236, US 5.278.272 e US 5.380.810, todas as quais são aqui incorporadas a título de referência. Exemplos dos primeiros são o polímero Tafmer® da Mitsui e o polímero Exact® da Exxon, enquanto um exemplo dos últimos são os polímeros feitos por Insite®, Processo e Tecnologia de Catalisador da Dow Chemical Company.

[0028]Como usado aqui, "substancialmente linear" significa que o polímero em massa ("bulk") é substituído, na média, com cerca de 0,1 de ramificação de cadeia longa/1.000 carbonos totais (incluindo tanto a cadeia principal como os carbonos da ramificação) a cerca de 3 ramificações na cadeia longa/1.000 carbonos totais, preferivelmente de cerca de 0,01 ramificação de cadeia longa/1.000 carbonos totais a cerca de 1 ramificação de cadeia longa/1.000 carbonos totais, mais preferivelmente de cerca de 0,05 ramificação de cadeia longa/1.000 átomos de carbono a cerca de 1 ramificação de cadeia longa/1.000 carbonos totais, e especialmente de cerca de 0,3 ramificação na cadeia longa/1.000 carbonos

totais a cerca de 1 ramificação de cadeia longa/1.000 carbonos totais.

[0029] "Ramificações de cadeia longa" ou "ramificação de cadeia longa" (LCB) significa um comprimento de cadeia de pelo menos (1) carbono a menos que o número de carbonos no comonômero, em oposição às "ramificações de cadeia curta" ou "ramificação de cadeia curta" (SCB), que significa um comprimento de cadeia com dois carbonos (2) a menos que o número de carbonos no comonômero. Por exemplo, um polímero substancialmente linear de etileno/1-octeno tem cadeias principais com ramificações de cadeia longa de pelo menos sete (7) carbonos no comprimento, mas ele tem também ramificações de cadeia curta de somente seis (6) carbonos de comprimento, ao passo que um polímero substancialmente linear de etileno/1-hexeno tem ramificações de cadeia longa de pelo menos cinco (5) carbonos de comprimento, mas ramificações de cadeia curta de somente quatro (4) carbonos de comprimento. LCB pode se distinguir de SCB pelo uso de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e a certo limite, por exemplo, para homopolímeros de etileno, ela pode ser quantificada usando o método de Randall (Ver. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), pp. 285-297). Contudo, como uma questão de prática, a espectroscopia de RMN ^{13}C , corrente, não pode determinar o comprimento de uma ramificação de cadeia longa em excesso de cerca de seis (6) e como tal, essa técnica analítica não pode distinguir entre uma ramificação uma ramificação de sete (7) e uma de setenta (70). A LCB pode ser cerca de tão longa quanto o mesmo comprimento da cadeia principal do polímero.

[0030]A Patente US 4.500.648 ensina que a frequência de LCB pode ser representada pela equação $LCB=b/M_w$ na qual b é o número médio ponderal de LCB por molécula e M_w é o peso molecular médio ponderal. As médias de peso molecular e as características de LCB são determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) e métodos de viscosidade intrínseca.

[0031]Uma medida da SCB de um copolímero de etileno é seu SCBDI (Índice de Distribuição de Ramificação de Cadeia Curta), também conhecido como CDBI (Índice de Ramificação de Distribuição de Composição), que é definido como a percentagem em peso das moléculas de polímero tendo um teor de comonômero dentro de 50% do teor de comonômero molar, total, médio. O SCBDI ou CDBI de um polímero é prontamente calculado de dados obtidos de técnicas conhecidas da arte, tal como fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TRFE) como descrito, por exemplo, por Wild et al., *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, p. 441 (1982), ou como descrito na Patente US 4.798.081, que é aqui incorporada a título de referência. O SCBDI ou CDBI para os polímeros de etileno substancialmente lineares úteis na presente invenção é tipicamente maior que cerca de 30%, de acordo com outra modalidade maior que cerca de 80%, e de acordo ainda com uma outra modalidade maior que cerca de 90%.

[0032]"Cadeia principal do polímero" ou apenas "cadeia principal" significa uma molécula discreta, e "polímero em massa" ou apenas "polímero" significa o produto que resulta de um processo de polimerização para polímeros substancialmente lineares, esse produto pode incluir tanto cadeias

principais dos polímeros tendo LCB, como cadeias principais dos polímeros sem LCB. Assim, um "polímero em massa" inclui todas as cadeias principais formadas durante a polimerização. Para polímeros substancialmente lineares, nem todas as cadeias principais têm LCB, mas um número suficiente tem, de modo que o teor de LCB médio do polímero em massa afeta positivamente a reologia de fusão (isto é, as propriedades de fratura na fusão).

[0033]Esses polímeros únicos, conhecidos como "polímeros de etileno substancialmente lineares", são preparados pelo uso de catalisadores de geometria tensionada e são caracterizados por distribuição de peso molecular estreita e se um interpolímero, por uma distribuição de comonômeros estreita. Como usado aqui, "interpolímero" significa um polímero de dois ou mais comonômeros, por exemplo, um copolímero, terpolímero, etc., ou em outras palavras, um polímero feito por polimerização de etileno com pelo menos um outro comonômero. Outras características básicas desses polímeros de etileno substancialmente lineares incluem um baixo teor de resíduos (ou seja, baixas concentrações do polímero de etileno substancialmente linear do catalisador usado para preparar o polímero, comonômeros não reagidos, e oligômeros de baixo peso molecular feitos no decorrer da polimerização), e uma arquitetura molecular controlada que proporciona boa processabilidade embora a distribuição de peso seja estreita em relação a polímeros de olefina convencionais.

[0034]A vazão de fusão, medida como I_{10}/I_2 (ASTM D-1238 condição 190/10 para I_{10} e condição 190/2.6 para I_2) desses

polímeros de etileno substancialmente lineares é maior que ou igual a 5,63, e é preferivelmente de 6,5 a 15, mais preferivelmente de 7 a 10. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n), medida por cromatografia de permeação em gel (GPC) é definida pela equação:

[0035] M_w/M_n é menor que ou igual a $(I_{10}/I_2)-4,63$, e fica entre cerca de 1,5 e cerca de 2,5. Para polímeros de etileno substancialmente lineares, a razão I_{10}/I_2 indica o grau de ramificação de cadeia longa, ou seja, quanto maior a razão de I_{10}/I_2 , maior será a ramificação de cadeia longa.

[0036] A característica única desses polímeros de etileno substancialmente lineares, homogeneamente ramificados, é uma propriedade de fluidez altamente inesperada em que o valor de I_{10}/I_2 do polímero é essencialmente independente do índice de polidispersividade (ou seja, M_w/M_n) do polímero. Isso está em contraste com as resinas de polietileno ramificado homogeneamente linear, convencionais (por exemplo, aquelas descritas por Elston na Patente US 3.645.992) e resinas de polietileno ramificado heterogeneamente linear, convencionais (por exemplo, aquelas preparadas com um gerador de radical livre, tal como polietileno de baixa densidade linear) tendo propriedades reológicas de modo a aumentar o valor de I_{10}/I_2 , então o índice de polidispersividade deve ser também aumentado.

[0037] Polímeros de olefina substancialmente lineares têm uma taxa de cisalhamento crítica no início da fratura do fundido superficial de pelo menos 50% maior que a taxa de cisalhamento crítica no início da fratura do fundido super-

ficial de um polímero de olefina linear tendo cerca dos mesmos I_2 , M_w/M_n e densidade. "Cerca do mesmo" significa que os valores estão dentro de cerca de dez (10) por cento um do outro.

[0038]O índice de vazão de fusão preferido, ou simplesmente índice de fusão, medido como I_2 (ASTM D-1238, condição 190/2.16 (anteriormente condição E)), é de 0,05 g/10 min a 200 g/10 min, mais preferivelmente, de 0,5 a 20 g/10 min. Por exemplo, no caso de EPDM, uma faixa de índice de fusão de 0,05 a 200 g/10 min corresponde a aproximadamente uma viscosidade Mooney (ML (1+4), 121°C) de <1 a 70. De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, os polímeros de etileno substancialmente lineares usados são homogeneamente ramificados e não têm qualquer fração de alta densidade mensurável, ou seja, distribuição de ramificação de cadeia cura conforme medida por Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura (que é descrito na Patente US 5.089.321) ou dito de outro modo, estes polímeros não contêm qualquer fração polimérica que tenha um grau de ramificação menor que ou igual a 2 metilas/1.000 carbonos. Esses polímeros de etileno substancialmente lineares têm também um simples pico de fusão por calorimetria de varredura diferencial (DSC) entre -30°C e 150°C em uma taxa de varredura de 10°C/min usando um segundo aquecimento.

[0039]Um gráfico de tensão de cisalhamento aparente versus taxa de cisalhamento aparente é usado para identificar os fenômenos de fratura de fundido. De acordo com Ramamurthy no *Journal of Rheology*, 30(2), 337-357 (1986), acima

de certa vazão crítica, as irregularidades do extrudado observadas podem ser amplamente classificadas em dois tipos principais: fratura do fundido superficial e fratura do fundido grosseira.

[0040]A fratura do fundido superficial ocorre sob condições de fluxo aparentemente constantes e varia em detalhe de perda de brilho especular para a mais severa forma de "pele de tubarão". Nessa invenção, o início da fratura no fundido superficial é caracterizada no começo da perda de brilho do extrudado no qual a aspereza da superfície do extrudado pode ser somente detectada por uma ampliação de 40 vezes ou mais. A taxa de cisalhamento crítica no início da fratura do fundido superficial para os polímeros de etileno substancialmente lineares desta invenção é de pelo menos cerca de 50% maior que a taxa de cisalhamento crítico no início da fratura do fundido superficial de um polímero de etileno linear tendo cerca dos mesmos I_2 , M_w/M_n e densidade. Fratura do fundido grosseira ocorre em condições de fluxo não constantes e varia em detalhes de distorções regulares (alternando de áspera e lisa, helicoidal, etc.) a aleatórias.

[0041]O componente de elastômero de poliolefina dessas misturas, que podem ser usadas, inclui terpolímeros, por exemplo, monômeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), tetrapolímeros, e similares. O componente de monômero diênico desses elastômeros inclui tantos os dienos conjugados como os não conjugados. Exemplos de dienos não conjugados incluem dienos alifáticos tais como 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno,

1,5-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 1,7-octadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 1,13-tetradecadieno, 1,19-eicosadieno, e similares; dienos cíclicos tais como 1,4-cicloexadieno, biciclo[2.2.1]hept-2,5-dieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, biciclo[2.2.2]oct-2,5-dieno, 4-vinilcicloex-1-eno, biciclo[2.2.2]oct-2,6-dieno, 1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]hept-2,5-dieno, diciclopentadieno, metiltetraidroindeno, 5-alilbiciclo[2.2.1]hept-2-eno, 1,5-ciclooctadieno, e similares; dienos aromáticos tais como 1,4-dialilbenzeno, 4-alil-1H-indeno; e trienos tais como 2,3-diisopropenilidieno-5-norborneno, 2-etilideno-3-isopropilideno-5-norborneno, 2-propenil-2,5-norbornadieno, 1,3,7-octatrieno, 1,4,9-decatrieno, e similares. De acordo com uma outra modalidade, dieno não conjugado é 5-etilideno-2-norborneno.

[0042]Exemplos de dienos conjugados incluem butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, 1,2-dimetilbutadieno-1,3, 1,4-dimetilbutadieno-1,3, 1-etilbutadieno-1,3, 2-fenilbutadieno-1,3, hexadieno-1,3, 4-metilpentadieno-1,3, 1,3-pentadieno ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; comumente chamado de pipirileno), 3-metil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, 3-etil-1,3-pentadieno, e similares. De acordo com uma outra modalidade, o dieno conjugado é um 1,3-pentadieno.

[0043]Exemplos de terpolímeros incluem etileno/propileno/5-etilideno-2-norborneno, etileno/1-octeno/5-etilideno-2-norborneno, etileno/propileno/1,3-pentadieno, e etileno/1-octeno/1,3-pentadieno. Exemplos de tetrapolímeros

incluem etileno/propileno/dienos mistos, por exemplo, etileno/propileno/5-etilideno-2-norborneno/piperileno.

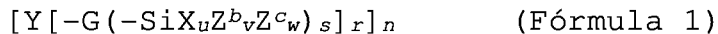
[0044]O componente de polímero de poliolefina cristalina da mistura tem uma cristalinidade de pelo menos cerca de 40%, preferivelmente pelo menos cerca de 50% e mais preferivelmente pelo menos cerca de 60%, preferivelmente em combinação com um ponto de fusão maior que cerca de 100°C, mais preferivelmente maior que cerca de 120°C. O percentual de cristalinidade é determinado pela divisão do calor de fusão conforme determinado por DSC de uma amostra de polímero pelo calor de fusão total para aquela amostra de polímero. Poliolefinas cristalinas preferidas incluem polietileno de alta densidade (como descrita acima), e polipropileno. O calor total de fusão para homopolímero de polietileno de alta densidade (isto é, 100% cristalino) é de 292 joules/g (J/g), e o calor total de fusão para polipropileno 100% cristalino é de 209 J/g.

[0045]Se o componente de poliolefina cristalina desta invenção é polipropileno, então ele pode ser ou um homopolímero ou um ou mais copolímeros de propileno e até 20 por cento molar de etileno ou pelo menos uma alfa-olefina tendo até cerca de 12 átomos de carbono. Se um copolímero, então ele pode ser aleatório, em bloco ou enxertado, e pode ser ou isotático ou sindiotático. O componente de polipropileno desta invenção tem uma taxa de vazão de fusão típica (como determinada por ASTM D-1238, Condições de Procedimento A (para I₂) e N (para I₁₀), a uma temperatura de 230°C) de entre cerca de 0,1 e cerca de 100 g/10 min, e preferivelmente

entre cerca de 0,8 e cerca de 30 g/10 min.

[0046]A composição de mistura pode variar extensamente, mas tipicamente a razão em peso de elastômero de polioleфина:polímero cristalino é de pelo menos cerca de 70:30. De acordo com uma outra modalidade, a razão em peso de elastômero de polioleфина: polímero cristalino é pelo menos cerca de 80:20. De acordo ainda com uma outra modalidade, a razão em peso de elastômero de polioleфина:polímero cristalino é de pelo menos cerca de 85:15. A razão em peso de elastômero de polioleфина:polímero cristalino tipicamente não excede cerca de 99:1.

[0047]Silanos adequados para a presente invenção incluem silanos da fórmula geral



em que cada ocorrência de G é independentemente selecionada de um conjunto de grupos compreendendo um grupo polivalente derivado por substituição de um ou mais átomos de hidrogênio de um grupo alquila, alquenila, arila ou aralquila, ou um componente molecular que pode ser obtido por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbônico, com G contendo de cerca de 1 a cerca de 30 átomos de carbono; cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo que consiste em -Cl, -Br, R^1O- , $R^1C(=O)O-$, $R^1R^2C=NO-$, R^1R^2NO- ou R^1R^2N- , $-R^1$, $-(OSiR^1R^2)_t(OSiR^1R^2R^3)$, e $-O(R^{10}CR^{11})_fOH$, em que cada ocorrência de R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} e R^{11} é, independentemente, R; cada ocorrência de Z^b é, independentemente, $(-O-)_0,5$, e $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_0,5$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é, independentemente, R; cada ocorrência

de Z^c é independentemente dada por $-O(R^{10}CR^{11})_fO-$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é independentemente R ; cada ocorrência de R é selecionada independentemente do conjunto de grupos compreendendo hidrogênio; grupos alquila lineares, cíclicos ou ramificados e podem conter grupos alquenila insaturados, grupos arila e grupos aralquila; ou componentes moleculares obtidos da remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarboneto; cada ocorrência de R contendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; cada ocorrência do subscrito f é um número inteiro de 1 a cerca de 15, cada ocorrência de n é um número inteiro de 1 a cerca de 100, com a condição que quando n for maior que 1, v é maior que 0 e todas as valências para Z^b têm um átomo de silício ligado a ele, cada ocorrência do subscrito u é um número inteiro de 0 a cerca de 3, cada ocorrência do subscrito v é um número inteiro de 0 a cerca de 3, cada ocorrência do subscrito w é um número inteiro de 0 a cerca de 1, com a condição que $u+v+2w=3$, cada ocorrência do subscrito r é um número inteiro de 1 a cerca de 6, cada ocorrência do subscrito t é um número inteiro de 0 a cerca de 50, e cada ocorrência do subscrito s é um número inteiro de 1 a cerca de 6; cada ocorrência de Y é um grupo organofuncional de valência r ; e pelo menos um dialcóxi silano organofuncional cíclico e em ponte que compreende a composição de dialcóxi silano organofuncional cíclico e em ponte contendo pelo menos uma ocorrência de Z^b ou Z^c .

[0048]O grupo Y inclui aqui grupos organofuncionais univalentes ($r=1$), grupos organofuncionais divalentes ($r=2$),

grupos organofuncionais trivalentes ($r=3$), grupos organofuncionais tetravalentes ($r=4$), bem como grupos organofuncionais de valência mais alta, aqui referidos como grupos organofuncionais polivalentes. O termo grupo organofuncional polivalente deve ser aqui entendido como incluindo grupos organofuncionais univalentes, divalentes, trivalentes e tetravalentes. De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, Y na formula 1 geral descrita acima é $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CHR}=\text{CH}-$, ou $\text{CR}_2=\text{CR}-$. A presente invenção será descrita mais especificamente com referência às modalidades exemplares desta. Contudo, deve ser observado que a presente invenção não está limitada somente às seguintes modalidades exemplares.

[0049] Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais tal como mercapto e grupos acilóxi tais como acrilóxi, metacrilóxi e acetóxi. Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui epóxios univalentes tais como glicidóxi, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. epoxicicloexiletila, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$; epoxicicloexila, $-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$; epóxi, $-\text{CR}^6(-\text{O}-)\text{CR}^4\text{R}^5$. Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais univalentes tais como hidróxi, carbamato, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5$; uretano, $-\text{OC}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5$; tiocarbamato, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{SR}^5$; tiouretano, $-\text{SC}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5$; tionocarbamato, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{OR}^5$; tionouretano, $-\text{OC}(=\text{S})\text{NR}^4\text{R}^5$; ditiocarbamato, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{SR}^5$; e ditiouretano, $-\text{SC}(=\text{S})\text{NR}^4\text{R}^5$. Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais univalentes tais como maleimida; maleato e maleato substituído; fumarato e fumarato substituído; nitrila, CN ;

citraconimida. Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais univalentes, tais como cianato, $-\text{OCN}$; isocianato, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$; tiocianato, $-\text{SCN}$; isotiocianato, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$; e éter, $-\text{OR}^4$. Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais univalentes tais como flúor, $-\text{F}$, cloro, $-\text{Cl}$; bromo, $-\text{Br}$; iodo, $-\text{I}$; e tioéter, $-\text{SR}^4$. Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais univalentes tais como dissulfeto, $-\text{S}-\text{SR}^4$; trissulfeto, $-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$; tetrassulfeto, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$; pentassulfeto, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$; hexassulfeto, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$; e polissulfeto, $-\text{S}_x\text{R}^4$. Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais tais como xantato, $-\text{SC}(=\text{S})\text{OR}^4$; tritiocarbonato, $-\text{SC}(=\text{S})\text{SR}^4$; ureído, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5\text{R}^6$; tionoureído (também mais conhecido como tioureído), $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{NR}^5\text{R}^6$; amida, $\text{R}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5-$ e $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5-$; tionoamida (também mais conhecida como tioamida), $\text{R}^4\text{C}(=\text{S})\text{NR}^4-$; melamino univalente; e cianurato univalente. Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais univalentes, tais como amino primário, $-\text{NH}_2$; amino secundário, $-\text{NHR}^4$; e aminoterciário, $-\text{NR}^4\text{R}^5$; diamino univalente, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5\text{R}^6$; triamino univalente, $-\text{NR}^4-\text{L}^1(-\text{NR}^5\text{R}^6)_2$ e $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6\text{R}^7$; e tetraamino univalente, $-\text{NR}^4-\text{L}^1(-\text{NR}^5\text{R}^6)_3$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6-\text{L}^3-\text{NR}^7\text{R}^8$, e $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{N}(-\text{L}^2\text{NR}^5\text{R}^6)_2$; em que cada ocorrência de L^1 , L^2 e L^3 é selecionada do grupo de estruturas dadas acima para G ; cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é independentemente dada por uma das estruturas dadas acima; e cada ocorrência do subscrito, x , é independentemente dada por x igual 1 a 10.

[0050] Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais divalentes tais como epóxi, $-(-)C(- O -)CR^4R^5$ e $-CR^5(- O -)CR^4-$. Uma outra modalidade da presente invenção inclui grupos organofuncionais tais como carbamato, $-(-)NC(=O)OR^5$; uretano, $-OC(=O)NR^4-$; tiocarbamato, $-(-)NC(=O)SR^5$; tiouretano, $-SC(=O)NR^4-$; tionocarbamato, $-(-)NC(=S)OR^5$; tionouretano, $-OC(=S)NR^4-$; diotiocarbamato, $-(-)NC(=S)SR^5$; ditiouretano, $-SC(=S)NR^4-$; e éter, $-O-$. Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais divalentes tais como maleato e maleato substituído; fumarato e fumarato substituído. Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui tioéter, $-S-$; dissulfeto, $-S-S-$; trissulfeto, $-S-S-S-$; tetrassulfeto, $-S-S-S-S-$; pentassulfeto, $-S-S-S-S-S-$; hexassulfeto, $-S-S-S-S-S-S-$; e polissulfeto, $-S_x$. Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais tais como xantato, $-SC(=S)O-$; tritiocarbonato, $-SC(=S)S-$; ditiocarbonato, $-SC(=O)S-$; ureído, $-(-)NC(=O)NR^4R^5$ e $-NR^4C(=S)NR^5-$; tionoureído, também mais conhecido como tioureído, $-(-)NC(=S)NR^4R^5$ e $-NR^4C(=S)NR^5-$; amida, $R^4C(=O)N(-)-$ e $-C(=O)NR^4-$; tionoamida, também mais conhecida como tioamida, $R^4C(=S)N(-)-$; melamino divalente; cianurato divalente. Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais divalentes, tais como amino secundário, $-NH-$; amino terciário, $-NR^4-$; diamino divalente, $-(-)N-L^1-NR^4R^5$ e $-NR^4-L^1-NR^5-$; triamino divalente, $(-)(NR^4)_2-L^1-NR^5R^6$, $-(-)N-L^1-NR^5-L^2-NR^6R^7$, $-NR^4-L^1-N(-)-L^2-NR^5R^6$, e $-NR^4-L^1-NR^5-L^2-NR^6-$; e um tetraamino divalente, $-(-)N-L^1-(NR^5R^6)_3$, $(-NR^4)_2-L^1-(NR^5R^6)_2$, $-(-)N-L^1-NR^4-L^2-NR^5-L^3-NR^6R^7$, $-$

$\text{NR}^4\text{-L}^1\text{-N(-)-L}^2\text{-NR}^5\text{-L}^3\text{-NR}^6\text{R}^7$, $\text{-NR}^4\text{-L}^1\text{-NR}^5\text{-L}^2\text{-N(-)-L}^3\text{-NR}^6\text{R}^7$, $\text{-NR}^4\text{-L}^1\text{-NR}^5\text{-L}^2\text{-NR}^6\text{-L}^3\text{-NR}^7$, $\text{-(-)N-L}^1\text{-N(-L}^2\text{NR}^5\text{R}^6)_2$, e $\text{(-NR}^4\text{L}^1\text{-})}_2\text{N-L}^2\text{R}^5\text{R}^6$; em que cada ocorrência de L^1 , L^2 e L^3 é selecionada independentemente do conjunto de estruturas dada acima para G; cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , e R^7 é independentemente dada por uma das estruturas listadas acima para R; e cada ocorrência do subscrito, x , é independentemente dada por x igual a 1 a 10.

[0051] Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais trivalentes tal como epóxi, $\text{-(-)C(-O-)CR}^4\text{-}$. Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais trivalentes tais como carbamato, -(-)NC(=O)O- ; tiocarbamato, -(-)NC(=O)S- ; tionocarbamato, -(-)NC(=S)O- ; e ditiocarbamato, -(-)NC(=S)S- , ureído, $\text{-(-)NC(=O)NR}^4\text{-}$; tionoureído, também mais conhecido como tioureído, $\text{-(-)NC(=S)NR}^4\text{-}$; amida, -C(=O)N(-)- ; tionoamida, também mais conhecida como tioamida, -C(=S)N(-)- ; melamino trivalente; e cianurato trivalente. Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais trivalentes tais como amino terciário, -N(-)- ; diamino trivalente, $\text{-(-)N-L}^1\text{-NR}^4\text{-}$; triamino trivalente, $\text{(-NR}^4)_3\text{-L}^1$, $\text{(-NR}^4)_2\text{-L}^1\text{-NR}^5\text{-}$, $\text{-(-)N-L}^1\text{-N(-)-L}^2\text{-NR}^3\text{R}^4$, $\text{-NR}^4\text{-L}^1\text{-N(-)-L}^2\text{-NR}^5\text{-}$, e $\text{-(-)N-L}^1\text{-NR}^4\text{-L}^2\text{-NR}^5\text{-}$; e tetraamino trivalente, $\text{-(-)N-L}^1\text{-N(-)-L}^2\text{-NR}^5\text{-L}^3\text{-NR}^3\text{R}^4$, $\text{-NR}^4\text{-L}^1\text{-N(-)-L}^3\text{-NR}^3\text{R}^4$, $\text{-(-)N-L}^1\text{-NR}^5\text{-L}^2\text{-N(-)-L}^3\text{-NR}^3\text{R}^4$, $\text{-NR}^4\text{-L}^1\text{-N(-)-L}^2\text{-NR}^3\text{-L}^3\text{-NR}^4$, $\text{-(-)N-L}^1\text{-N(-L}^2\text{NR}^3\text{R}^4)(\text{-L}^2\text{NR}^5\text{-})$, e $\text{(-NR}^4\text{L}^1\text{-})}_3\text{N}$; em que cada ocorrência de L^1 , L^2 , e L^3 é selecionada independentemente do conjunto de estruturas dado acima para G; e cada ocorrência de R^4 , R^5 , e R^6 é independentemente

dada por uma das estruturas listadas acima para R.

[0052] Uma outra modalidade da presente inclui aqui grupo organofuncional tetravalente tal como epóxi, $-(-)C(-O)C(-)$. Uma outra modalidade da presente invenção aqui inclui grupos organofuncionais tetravalentes tais como ureído, $-(-)NC(=O)N(-)-$; tioureído (também mais conhecido como tioureído), $-(-)NC(=S)N(-)-$; e melamino tetravalente. Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais tetravalentes tais como diamino tetravalente, $(-)N-L^1-N(-)-$; triamino tetravalente, $(-NR^4)_4-L^1$, $(-NR^4)_2-L^1-N(-)-$, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-NR^3-$, e $-(-)N-L^1-NR^4-L^2-(-)-$; e tetraamino tetravalente, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-NR^4R^3$, $-NR^4-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-NR^3-$, $-(-)N-L^1-NR^4-L^2-NR^3-L^3-N(-)-$, e $-(-)N-L^1-N(-)-L^2NR^3-)_2$; em que cada ocorrência de L^1 , L^2 e L^3 é independentemente selecionado do grupo de estruturas dadas acima para G; e cada ocorrência de R^4 e R^5 é independentemente dada por uma das estruturas listadas acima para R.

[0053] Uma outra modalidade da presente invenção inclui aqui grupos organofuncionais polivalentes tais como, mas sem limitação, grupos hidrocarbonetos polivalentes; melamino pentavalente, $(-NR^3)(-N-)_2C_3N_3$; melamino hexavalente, $(-N-)_3C_3N_3$; triamino pentavalente, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-N(-)-$; tetraamino pentavalente, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-NR^3-$, $-(-)N-L^1-NR^3-L^2-N(-)-L^3-N(-)-$, e $[-(-)N-L^1-]_2N-L^2NR^3-$; e tetraamino hexavalente, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-N(-)-$ e $-(-)N-L^1-]_3N$; em que cada ocorrência de L^1 , L^2 e L^3 é selecionada independentemente do conjunto de estruturas dado acima para G; e cada ocorrência de R^4 é independentemente dada por uma das

estruturas listadas acima para R.

[0054] Como usados aqui, hidrocarboneto diol e álcool difuncional referem-se a qualquer estrutura dada pela Fórmula 2:



em que f , R^{10} , e R^{11} são como definidos acima. Essas estruturas representam hidrocarbonetos ou heterocarbonetos, nos quais dois átomos de hidrogênio são substituídos com OH de acordo com a estruturas mostradas na Fórmula 2. Como usados aqui, dialcóxi e alcóxi difuncional referem-se a qualquer hidrocarboneto diol, como definido aqui, no qual os átomos de hidrogênio dos dois grupos OH foram removidos para dar um radical divalente, e cuja estrutura é dada pela Fórmula 3:



em que f , R^{10} , e R^{11} são como definidos acima. Como usado aqui, dialcóxi cíclico refere-se a um silano ou grupo no qual a ciclização é em torno do silício, por dois átomos de oxigênio, cada um, ligado a um hidrocarboneto divalente comum ou grupo heterocarbonetos, tal como é comumente encontrado em dióis. Grupos dialcóxi cíclicos são aqui representados por Z^c . Como usado aqui, dialcóxi em ponte refere-se a um silano ou grupo no qual dois átomos de silício diferentes são, cada um, ligados a um grupo hidrocarboneto divalente ou heterocarboneto como definido aqui, tal como é comumente encontrado em dióis. Grupos dialcóxi em ponte são aqui representados por Z^b . Como usado aqui, cíclico ou em ponte refere-se a um grupo silano englobando somente cíclico, sem em

ponte; em ponte somente, sem cíclico; e qualquer combinação de tanto cíclico como em ponte. Assim, um silano cíclico ou em ponte pode significar, por exemplo, um silano com um átomo de silício ligado a um grupo dialcóxi cíclico, um silano com um átomo de silício não ligado a um grupo dialcóxi cíclico e ligado a somente grupo(s) dialcóxi em ponte, um silano com silício ligado a ambas de uma extremidade do grupo dialcóxi e ambas as extremidades de um grupo dialcóxi cíclico, um silano com um átomo de silício não ligado, de modo algum, a um grupo dialcóxi (desde que pelo menos um outro átomo de silício na mesma molécula seja ligado a pelo menos um grupo dialcóxi cíclico ou em ponte), etc. Como usado aqui, dióis à base de hidrocarboneto referem-se a dióis, que contêm dois grupos OH em uma estrutura de hidrocarboneto ou de heterocarboneto. O termo, "diol à base de hidrocarboneto", refere-se ao fato de que a cadeia principal entre os dois átomos de oxigênio consiste inteiramente em átomos de carbono, ligações carbono-carbono entre os átomos de carbono, e duas ligações carbono-oxigênio englobando as extremidades alcóxi. Os heterocarbonetos na estrutura ocorrem pendentes à cadeia principal do carbono.

[0055]As estruturas dadas pela Fórmula 2 serão aqui referidas como o diol apropriado, em uns poucos casos específicos, glicol é o termo mais comumente usado, prefixado pelo grupo hidrocarboneto ou heterocarboneto particular associado aos dois grupos OH. Exemplos incluem neopentilglicol, 1,3-butanodiol, e 2-metil-2,4-pentanodiol.

[0056]Os grupos cujas estruturas são dadas pela Fórmu-

la 3 serão aqui referidos como o dialcóxi apropriado, prefixado pelo grupo hidrocarboneto ou heterocarboneto particular associado aos dois grupos OH. Assim, por exemplo, os dióis, neopentilglicol, 1,3-butanodiol, e 2-metil-2,4-pentanodiol correspondem aqui aos grupos dialcóxi, neopentilglicóxi, 1,3-butanodialcóxi, e 2-metil-2,4-pentanodialcóxi, respectivamente.

[0057] Os dialcóxi silanos organofuncionais cíclicos ou em ponte, usados aqui, onde o silano é derivado de um diol comumente referido como um glicol são correspondentemente glicoxissilano. Também os dialcóxi silanos organofuncionais cíclicos e em ponte usados aqui onde o silano é derivado de um diol comumente referido como um diol são correspondentemente denominados dialcoxissilano.

[0058] Como usados aqui, as estruturas $(-O-)_{0,5}$ e $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_{0,5}$ referem-se a uma metade de um grupo siloxano, $-Si-O-Si-$, e uma metade de um grupo dialcóxi em ponte, respectivamente. Essas estruturas são usadas em conjunto com um átomo de silício e elas são consideradas aqui como significando uma metade de um átomo de oxigênio, isto é, a metade ligada ao átomo de silício particular, ou a uma metade de um grupo dialcóxi, isto é, a metade ligada ao átomo de silício particular, respectivamente. É entendido que a outra metade do átomo de oxigênio ou grupo alcóxi e sua ligação ao silício ocorrem em algum outro lugar da estrutura molecular total que está sendo descrita. Assim, os grupos $(-O-)_{0,5}$ siloxano e os grupos $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_{0,5}$ dialcóxi medeiam as ligações químicas que mantêm juntos os dois átomos de silí-

cios separados, se estes dois átomos de silício ocorrem de modo intermolecular ou intramolecularmente. No caso de $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_{0,5}$, se o grupo hidrocarboneto, $(R^{10}CR^{11})_f$, é assimétrico, qualquer uma extremidade de $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_{0,5}$ pode ser ligada a qualquer dos dois átomos de silício para completar as estruturas dadas na Fórmula 1.

[0059]Como usadas aqui, alquila inclui grupos alquila lineares, ramificados e cíclicos; alquenila inclui qualquer grupo alquenila linear, ramificado, ou cíclico, contendo uma ou mais duplas ligações carbono-carbono, onde o ponto de substituição pode ser tanto em uma dupla ligação carbono-carbono como em outro local no grupo. Também, alquinila inclui qualquer grupo alquinila linear, ramificado ou cíclico, contendo uma ou mais triplas ligações carbono-carbono e, opcionalmente, também, uma ou mais duplas ligações carbono-carbono, onde o ponto de substituição pode estar em uma tripla ligação carbono-carbono, uma dupla ligação carbono-carbono, ou em outro lugar no grupo. Exemplos específicos de alquilas incluem metila, etila, propila, isobutila. Exemplos específicos de alquenilas incluem vinila, propenila, alila, metalila, etilidenila norbornano, etilideno norbornila, etilidenila norborneno e etilideno norbornenila. Exemplos específicos de alquinilas incluem acetilenila, propargila e metilacetilenila.

[0060]Como usadas aqui, arila inclui qualquer hidrocarboneto aromático do qual um átomo de hidrogênio tenha sido removido; arquila inclui qualquer um dos grupos alquila mencionados acima onde um ou mais átomos de hidrogênio foram

substituídos pelo mesmo número de substituintes arila (como definidos aqui) iguais e/ou diferentes; e arenila inclui qualquer um dos grupos arila mencionados acima nos quais um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos pelo mesmo número de substituintes alquila (como definido aqui) iguais e/ou diferentes. Exemplos específicos de arilas incluem fenila e naftalenila. Exemplos específicos de aralkilas incluem benzila e fenetila. Exemplos específicos de arenilas incluem tolila e xilila.

[0061]Como usadas aqui, alquila cíclica, alquenila cíclica e alquinila cíclica incluem também estruturas bicíclicas, tricíclicas, e cíclicas superiores, bem como as estruturas cíclicas mencionadas acima posteriormente substituídas com grupos alquila, alquenila e/ou alquinila. Exemplos representativos incluem norbornila, norbornenila, etilnorbornila, etilnorbornenila, etilcicloexila, etilcicloexenila, cicloexilcicloexila e ciclodecatrienila.

[0062]Como usado aqui, o termo hidrocarboneto refere-se a qualquer estrutura de hidrocarboneto na qual a ligação carbono-carbono da cadeia principal é interrompida por ligação a átomos de nitrogênio e/ou de oxigênio; ou no qual a ligação carbono-carbono da cadeia principal é interrompida por ligação a grupos de átomos contendo nitrogênio e/ou oxigênio, tal como cianurato ($C_3N_3O_3$). Assim, heterocarbonetos, incluem, mas sem limitação, hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear, cíclicos e/ou policíclicos, contendo opcionalmente funcionalidade éter via átomos de oxigênio, cada um dos quais é ligado a dois átomos de carbono separados, fun-

cionalidade amina terciária via átomos de nitrogênio, cada um dos quais é ligado a três átomos de carbono separados, grupos melamino e/ou grupos cianurato; hidrocarbonetos; e arenos derivados por substituição dos aromáticos mencionados acima com grupos alquila, alquenila, alquinila, arila e/ou aralquila de cadeia ramificada ou linear.

[0063]Exemplos representativos de G incluem $-(CH_2)_m-$, em que m é de 1 a 12; dietileno cicloexano; 1,2,4-trietileno cicloexano; dietileno benzeno; fenileno; $-(CH_2)_p-$, em que p é 1 a 20, que representam alquilas de cadeia reta terminal ainda substituídas terminalmente na outra extremidade, tais como $-CH_2-$, $-CH_2H_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, e $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, e seus análogos beta-substituídos, tais como $-CH_2(CH_2)_qCH(CH_3)-$, onde q é zero a 17; $-CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2-$; a estrutura derivável de cloreto de metalila, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$; qualquer das estruturas deriváveis de divinilbenzeno, tais como $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2H_2-$ e $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_3)-$, onde a estrutura C_6H_4 significa um anel benzênico dissusbtituído; qualquer das estruturas deriváveis de dipropenilbenzeno, tal como $-CH_2CH(CH_3)(C_6H_4)CH(CH_3)CH_2-$, onde a estrutura C_6H_4 significa um anel benzeno dissusbtituído; qualquer das estruturas deriváveis de butadieno, tais como $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$, e $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$; qualquer das estruturas deriváveis de piperileno, tais como $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)-$, e $-CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-$; qualquer das estruturas deriváveis de isopreno, tais como $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-CH_2C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ e $-CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$; qualquer dos isômeros de $-CH_2CH_2-$ norbornil-

, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-cicloexil-}$; qualquer dos di-radicais obteníveis de norborneno, ciclohexano, ciclopentano, tetraidrodiciclopentadieno, ou ciclododeceno por perda de dois átomos de hidrogênio; as estruturas deriváveis de limoneno, $-\text{CH}_2\text{CH}(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_9)\text{CH}_3$, onde a estrutura C_6H_9 significa isômeros do anel cicloexano trissubstituído carecendo de substituição na posição 2; qualquer das estruturas contendo monovinila deriváveis de trivnilcicloexano, tais como $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, onde a estrutura C_6H_9 designa qualquer isômero do anel ciclohexano tri-substituído; qualquer das estruturas monoinsaturadas deriváveis de mirceno contendo $\text{C}=\text{C}$ tri-substituído, tais como $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2])$, e $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]]-$; e qualquer das estruturas mono-insaturadas de mirceno carecendo de $\text{C}=\text{C}$, tais como $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2-$, $\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, e $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$.

[0064]Exemplos representativos dos grupos R são H, alquilas de cadeia ramificada ou linear de 1 a 20 átomos de carbono tais como metila, etila, propila, isopropila, butila, octenila, cicloexila, fenila, benzila, tolila, alila, metoxietila, etoxietil dimetilaminoetila, cianoetila e simi-

lares. Em uma outra modalidade, grupos R^{10} e R^{11} representativos são hidrogênio, metila, e etila, dos quais hidrogênio e metila são os mais preferidos. Em ainda uma outra modalidade, grupos R^1 e R^2 representativos podem ser hidrogênio, metila, etila ou propila. Em ainda uma outra modalidade, exemplos representativos de R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 podem ser H, alquilas de cadeia linear C_1 a C_4 ou de cadeia ramificada tais como metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, pentila, hexila, heptila, octila e arila tais como fenila, benzila, etc.

[0065]Exemplos específicos de X são metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, isobutóxi, acetóxi, metoxietóxi, e oximato, bem como grupos alcóxi monovalentes derivados de dióis, conhecidos como "dióis pendentes ('dangling')", especificamente, grupos contendo um álcool e um alcóxi, tais como $(-O-CH_2CH-OH)$, etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,4-butanodiol, cicloexano dimetanol e pinacol. Em uma outra modalidade, exemplos específicos de X são metóxi, acetóxi e etóxi, bem como os grupos alcóxi monovalentes derivados dos dióis, etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol.

[0066]Exemplos específicos de Z^b e Z^c podem ser os grupos alcóxi divalentes derivados de dióis, tais como etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2-

metil-2,4-pentanodiol, 1,4-butanodiol, cicloexano dimetanol e pinacol. Em uma outra modalidade, exemplos específicos de Z^b e Z^c são os grupos alcóxi divalentes derivados dos dióis tais como etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol são preferidos. Os grupos alcóxi divalentes derivados dos dióis, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, e 2-metil-2,4-pentanodiol. O teor em ponte (Z^b) das composições de silano organofuncionais cíclicas e em ponte deve ser aqui mantido suficiente baixo para impedir pesos moleculares médios excessivos e reticulação, que levariam à congelação.

[0067]Modalidades adicionais são em que v e w nas Fórmulas 1 podem ser tais que a razão de w/v está entre 1 e 9; X é $RO-$ ou $RC(=O)O-$; Z^b e Z^c podem ser derivados dos dióis, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol; R é uma alquila de C_1 a C_4 ou H ; e G é uma alquila de cadeia linear divalente de 2 a 18 átomos de carbono. Outras modalidades incluem aquelas em que w/v está entre 2 e 8; X é etóxi ou um ou mais dos dióis pendentos derivados dos dióis, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol; e G é um derivado alquila de cadeia linear de C_2 - C_{12} . Uma outra modalidade é em que v na Fórmula 1 é 0; X é $RO-$ ou $RC(=O)O-$; R é uma alquila de C_1 a C_4 ou H ; e G é uma alquila de cadeia linear bivalente de 2 a 18 átomos de carbono.

[0068]Exemplos representativos dos dialcóxi silanos organofuncionais cíclicos e em ponte descritos na presente

invenção incluem 1,3-propanodialcoxietoxivinilsilano;
 1,3-propanodialcoximetoxivinilsilano,
 1,3-propanodialcoxiisopropoxivinilsilano;
 2-metil-2,4-pentanodialcoximetoxivinilsilano;
 2-metil-2,4-pentanodialcoxietoxivinilsilano;
 2-metil-2,4-pentanodialcoxiisopropoxivinilsilano;
 1,3-butanodialcoximetoxivinilsilano;
 1,3-butanodialcoxietoxivinilsilano;
 1,3-butanodialcoxiisopropoxivinilsilano;
 neopentildialcoximetoxivinilsilano;
 neopentildialcoxietoxivinilsilano;
 neopentildialcoxiisopropoxivinilsilano;
 2,3-dimetil-2,3-butanodialcoximetoxivinilsilano;
 2,3-dimetil-2,3-butanodialcoxietoxivinilsilano;
 2,3-dimetil-2,3-butanodialcoxiisopropoxivinilsilano;
 2-metil-1,3-propanodialcoximetoxivinilsilano;
 2-metil-1,3-propanodialcoxietoxivinilsilano;
 2-metil-1,3-propanodialcoxiisopropoxivinilsilano;
 2-(2-metil-2,4-pentanodialcoxietoxissilil)-1-propil
 amino;
 2-(2-metil-2,4-pentanodialcoxiisopropoxissilil)-1-
 propilmercaptan;
 cloreto de 2-(2-metil-2,4-pentanodialcoximetilsilil)-
 1-propila;
 brometo de 2-(2-metil-2,4-pentanodialcoxifenilsilil)-
 1-propila;
 iodeto de 3-(1,3-butanodialcoxietoxissilil)-1-propila;
 cloreto de 3-(1,3-butanodialcoxiisopropoxissilil)-1-

propila;

N-[3-(1,3-propanodialcoxi etoxissilil)-1-propil]fenil amino;

N-[3-(1,3-propanodialcoxi isopropoxissilil)-1-propil] metilamino;

éter 3-(1,2-propanodialcoxi etoxissilil)-1-propil glicídico; e

metacrilato de 3-(1,2-propanodialcoxi isopropoxissilil)-1-propila, ambos deriváveis de propileno glicol; acrilato de 3-(1,2-etanodialcoxi etoxissilil)-1-propila e

acetato de 3-(1,2-etanodialcoxi isopropoxissilil)-1-propila, ambos deriváveis de etileno glicol;

3-(neopentil glicoxi etoxissilil)-1-propil amina e

éter 3-(neopentil glicoxi isopropoxissilil)-1-propil glicídico, ambos deriváveis de neopentil glicol;

acrilato de 3-(2,3-dimetil-2,3-butanodialcoxi etoxissilil)-1-propila e metacrilato de 3-(2,3-dimetil-2,3-butanodialcoxi isopropoxissilil)-1-propila, ambos deriváveis de pinacol; 3-(2,2-dietil-1,3-propanodialcoxi etoxissilil)-1-propil mercaptan;

tioéter S-[3-(2,2-dietil-1,3-propanodialcoxi isopropoxissilil)-1-propil]etílico;

dissulfeto de bis [3-(2-metil-1,3-propanodialcoxi etoxissilil)-1-propila];

trissulfeto de bis[3-(2-metil-1,3-propanodialcoxi isopropoxissilil)-1-propila];

tetrasulfeto de bis[3-(1,3-butanodialcoximetilsilil)-1-propila];

tioéter bis[3-(1,3-propanodialcoximetilsilil)-1-propílico];

3-(1,3-propanodialcoxifenilsilil)-1-propil glicidílico;

tris-N,N',N''-[3-(1,2-propanodialcoximetilsilil)-1-propil] melamina e tris-N,N',N''-[3-(1,2-propanodialcoxifenilsilil)-1-propil]melamina, ambos derivados de propileno glicol;

cloreto de 3-(1,2-etanodialcoximetilsilil)-1-propila e brometo de 3-(1,2-etanodialcoxifenilsilil)-1-propila, ambos deriváveis de etileno glicol; acetato de 3-(neopentil glicoximetilsilil)-1-propila e octanoato de 3-(neopentil glicoxifenilsilil)-1-propila, ambos deriváveis de neopentil glicol; 3-(2,3-dimetil-2,3-butanodialcoximetilsilil)-1-propil amina e 3-(2,3-dimetil-2,3-butanodialcoxifenilsilil)-1-propil amina, ambos deriváveis de pinacol;

acrilato de 3-(2,2-dietil-1,3-propanodialcoxi metilsilil)-1-propila;

metacrilato de 3-(2,2-dietil-1,3-propanodialcoxifenilsilil)-1-propila;

éter 3-(2-metil-1,3-propanodialcoxi etilsilil)-1-propil glicidílico;

acetato de 3-(2-metil-1,3-propanodialcoxifenilsilil)-1-propila;

acrilato de 2-(2-metil-2,4-pentanodialcoxi etoxissilil)-1-etila;

brometo de 2-(2-metil-2,4-pentanodialcoxi metoxissilil)-1-etila;

benzenossulfonato de 2-(2-metil-2,4-pentanodialcóxi metilsilil)-1-etila;

metacrilato de 2-metil-2,4-pentanodialcoxi etoxissililmetila;

brometo de 2-metil-2,4-pentanodialcoxiisopropoxi sililmetila;

neopentilglicoxipropoxissililmetil amina;

propilenoglicoximetilsililmetil mercaptan;

éter neopentilglicoxietilsililmetil glicidílico;

butirato de 2-(neopentilglicoxiisopropoxissilil)-1-etila;

propionato de 2-(neopentilglicoxi metilsilil)-1-etila;

acrilato de 2-(1,3-butanodialcoximetilsilil)-1-etila;

metacrilato de 3-(1,3-butanodialcoxiisopropoxissilil)-4-butila;

3-(1,3-butanodialcoxietilsilil)-1-propil mercaptan;

metanossulfonato de 3-(1,3-butanodialcoximetilsilil)-1-propila;

6-(2-metil-2,4-pentanodialcoxietoxissilil)-1-hexil amina;

acrilato de 1-(2-metil-2,4-pentanodialcoxietoxi silil)-5-hexila;

metacrilato de 8-(2-metil-2,4-pentanodialcoxietoxi silil)-1-octila;

éter 10-(2-metil-2,4-pentanodialcoxietoxissilil)-1-decil glicidílico;

trifluormetanossulfonato de 3-(2-metil-2,4-pentano dialcoxietoxissilil)-1-propila;

3-(2-metil-2,4-pentanodialcoxipropoxissilil)-1-propil amina;

N-[3-(2-metil-2,4-pentanodialcoxiisopropoxis-silil)-1-propil]etileno diamina;

tris-N,N',N''-[3-(2-metil-2,4-pentanodialcoxibutoxissilil)-1-propil] dietileno triamina;

tetraquis-N,N',N'',N'''-[3-(2-metil-2,4-pentano-dialcoxiisopropoxissilil)-1-propil] trietileno tetramina;

sulfeto de bis-(3-(2-metil-2,4-pentanodialcoxietoxissilil)-1-propila);

6-(1,3-butanodialcoxietoxissilil)-1-hexil amina;

éter 1-(1,3-butanodialcoxietoxissilil)-5-hexil glicídico;

acrilato de 8-(1,3-butanodialcoxietoxissilil)-1-octila;

metacrilato de 10-(1,3-butanodialcoxietoxissilil)-1-decila; e

tioéter bis-(3-(2-metil-2,4-pentanodialcoxietoxissilil)-1-propílico).

[0069]Em uma outra modalidade, os dialcóxi silanos cíclicos organofuncionais são análogos de dialcóxi cíclico e em ponte ao 3-cloro-1-propiltriétoxissilano (cloreto de 3-triétoxissilil-1-propila), usados como ponto da partida para a fabricação de agentes de acoplamento de silano como, por exemplo, polissulfeto silanos, tais como tetrassulfeto de triétoxissililpropila referido aqui como TESPT, dissulfeto de triétoxissililpropila referido aqui como TESPd. Os dialcóxi haloalquil silanos cíclicos e em ponte são novos e exce-

lentes alternativas para o cloreto de 3-trietoxissilil-1-propila para uso onde emissões de VOC reduzidas são desejadas.

[0070]As composições de dialcóxi silano organofuncional e cíclico incluídas aqui podem compreender componentes simples ou várias misturas de componentes individuais de dialcóxi silano organofuncional cíclico e em ponte, componentes de silano organofuncional, que contêm somente grupos alcóxi monofuncionais, e, opcionalmente, incluindo também outras espécies. Métodos sintéticos resultam em uma distribuição de vários silanos, em que as misturas dos componentes de partida são empregadas com a finalidade de gerar misturas de produtos de dialcóxi silano organofuncional cíclico e em ponte. Além disso, entende-se que os hidrolisados e/ou condensados parciais desses dialcóxi silanos organofuncionais cíclicos e em ponte, também referidos como dialcóxi siloxanos organofuncionais cíclicos e em ponte e/ou silanóis, podem ser englobados aqui pelos silanos como um produto secundário da maioria dos métodos de fabricação dos dialcóxi silanos organofuncionais cíclicos e em ponte. Também, os hidrolisados parciais e/ou condensados podem ocorrer mediante armazenagem dos dialcóxi silanos organofuncionais cíclicos e em ponte, especialmente em condições úmidas, ou sob condições nas quais água residual remanescente de sua preparação não é completamente removida posteriormente à sua preparação. Além disso, hidrólise de parcial a substancial dos dialcóxi silanos organofuncionais cíclicos e em ponte pode ser deliberadamente efetuada por incorporação da estequiometria

apropriada ou excesso de água nos métodos de preparação descritos aqui para os silanos. Também, o teor de siloxano dos dialcóxi silanos organofuncionais cíclicos e em ponte podem ser deliberadamente preparados pela incorporação da estequiometria apropriada ou excesso de água nos métodos de preparação para os silanos descritos aqui. As estruturas de silano aqui englobam hidrolisados, e siloxanos são descritos nas estruturas dadas na Fórmula 1, em que os subscritos, v , de $Z^b=(-O-)_{0,5}$ e/ou u , de $X=OH$ podem ser substantivos, significando substancialmente maiores que zero.

[0071]As composições de dialcóxi silano organofuncional cíclico e em ponte, se líquidas, podem ser carregadas em um veículo ou em uma mistura de mais que um veículo, tal como polímero poroso, negro-de-fumo, ou uma carga inorgânica, tais como sílica, alumina, várias argilas, etc. Ao carregar a composição em um veículo ela está em forma sólida para a distribuição à formulação de polímero. Em uma outra modalidade, o veículo será parte da carga, tanto intimamente absorvido sobre ou dentro, ou quimicamente ligado à carga.

[0072]Os compostos de silano com grupos de silício heterocíclicos incluídos aqui podem ser preparados por transesterificação de silanos substituídos com alcóxi organofuncionais e dióis com ou sem catalisador, pela esterificação de halogenetos de silila organofuncionais com dióis, ou pela hidrossililação dos alquenos substituídos com um hidrossilano contendo um grupo de silício heterocíclico para gerar composições de silano cíclico ou em ponte.

[0073]A transesterificação de silanos substituídos com

alcóxi organofuncionais e dióis pode ser conduzida com ou sem catalisador. O catalisador pode ser um ácido, uma base ou um catalisador de metal de transição. Catalisadores de ácido adequados incluem ácido clorídrico, ácido *p*-toluenossulfônico e similares. Catalisadores de base típicos incluem metóxido de sódio e etóxido de sódio. Catalisadores de metal de transição adequados são titanato de tetraisopropila e dilaurato de dibutilestanho.

[0074]Durante a esterificação dos halogenetos de silila organofuncionais com dióis, os dióis são adicionados ao halogeneto de silila com remoção do halogeneto de hidrogênio formado. O halogeneto de hidrogênio pode ser removido por espargimento com nitrogênio ou pelo uso de pressão reduzida. Quaisquer grupos halo remanescentes podem ser removidos pela adição de um álcool tais como metanol, etanol, isopropanol e similares.

[0075]Em uma outra modalidade da presente invenção, o silano organofuncional derivado de diol pode ser preparado pela reação de uma mistura catalisada de reagente de silano organofuncional e diol com destilação simultânea. A reação leva à troca de álcool de um ou mais grupos alcóxi seletivamente no átomo de silício do reagente de silano organofuncional com o diol. A reação é acionada pela remoção do subproduto álcool mais volátil por destilação. Catalisadores adequados incluem ácidos, tais como ácido *p*-toluenossulfônico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, clorossilanos, ácidos cloroacéticos, ácido fosfórico, suas misturas e assim por diante; bases tal como etóxido de sódio; e catalisadores

contendo metal de transição tais como alcóxidos de titânio, quelatos contendo titânio, alcóxidos de zircônio, quelatos contendo zircônio e misturas destes.

[0076]Em ainda uma outra modalidade da presente invenção, o silano organofuncional derivado de diol pode ser preparado por catalisação de uma mistura de silano organofuncional e diol, em uma primeira modalidade, em uma razão molar de pelo menos cerca de 0,5 mol de diol por grupo alcóxi-silila a ser transesterificado, em uma segunda modalidade, em uma razão molar de cerca de 0,5 a cerca de 1,5 para um trialcóxi silano; e em uma terceira modalidade, de cerca de 1,0 a cerca de 1,5 para um trialcóxi silano. Em cada uma das modalidades acima, a temperatura de reação pode variar de cerca de 10°C a cerca de 150°C e em uma outra modalidade de cerca de 30°C a 90°C, enquanto a pressão é mantida na faixa de cerca de 13,3322 a cerca de 266.644 Pa absolutos (cerca de 0,01 a cerca de 2.000 mmHg absolutos), e em uma outra modalidade de cerca de 133,322 a 10.665,76 Pa absolutos (cerca de 1 a cerca de 80 mmHg absolutos). Diol em excesso pode ser utilizado para aumentar a taxa de reação.

[0077]Em uma outra modalidade, o silano organofuncional derivado de diol pode ser preparado por adição lenta de diol ao silano organofuncional em presença de catalisador na temperatura de reação desejada e sob vácuo. Se desejado, uma etapa de neutralização pode ser utilizada para neutralizar qualquer catalisador de ácido ou de base que possa ter sido assim utilizado, aperfeiçoando assim a armazenagem do produto.

[0078]Opcionalmente, um solvente inerte pode ser usado no processo. O solvente pode servir como um diluente, veículo, estabilizante, auxiliar de refluxo ou agente de aquecimento. Geralmente, qualquer solvente inerte, isto é, um que não entre na reação ou afete adversamente a reação, pode ser usado. Em uma modalidade, solventes são aqueles que são líquidos sob condições normais e têm um ponto de ebulição abaixo de cerca de 150°C. Exemplos incluem aromáticos, hidrocarbonetos, éteres, solventes apróticos e solventes de hidrocarbonetos clorados tais como, tolueno, xileno, hexano, butano, éter dietílico, dimetilformamida, sulfóxido de dimetila, tetracloreto de carbono, cloreto de metileno e assim por diante.

[0079]Em uma outra modalidade da presente invenção, o silano organofuncional derivado de diol pode ser preparado por pré-misturar continuamente as correntes de fluxo do reagente de silano organofuncional, diol e catalisador (quando empregado) em razões apropriadas e então introduzir os reagentes pré-misturados no sistema de destilação reativa, em uma modalidade, um dispositivo de filme delgado operando nas condições desejadas de reacionais desejadas de temperatura e vácuo. A condução da reação em um filme delgado sob vácuo acelera a remoção do subproduto álcool e aperfeiçoa a taxa de reação de transesterificação. A vaporização e a remoção do subproduto álcool do filme desloca o equilíbrio químico da reação a favor da formação do produto desejado e minimiza as reações secundárias indesejadas.

[0080]A modalidade do processo acima compreende aqui

as etapas de:

a) reagir, em um reator de filme delgado, um meio de reação de filme delgado, que compreende um silano organofuncional, por exemplo, um tiocarboxilato silano, diol e catalisador para proporcionar silano organofuncional derivado de diol e o subproduto álcool;

b) vaporizar o subproduto álcool do filme delgado para conduzir a reação;

c) recuperar o produto de reação de silano organofuncional derivado de diol;

d) opcionalmente, recuperar o subproduto álcool por condensação; e,

e) opcionalmente, neutralizar o produto de silano organofuncional derivado de diol para aperfeiçoar a sua estabilidade na armazenagem.

[0081] A razão molar do diol para reagente de silano organofuncional usado no processo de filme delgado contínuo dependerá do número de grupos alcóxi que se deseja que sejam substituídos com diol. Em uma modalidade do processo de filme delgado, uma razão molar equivalente estequiométrica de 1 é usada, em que um diol substitui dois grupos alcóxi. Em geral, para a prática dessa modalidade, a razão molar de diol para silano organofuncional pode ser variada na faixa de cerca de 95 a cerca de 125% de equivalência estequiométrica para cada grupo alcóxi-silila a ser transesterificado. Em uma modalidade particular, a razão molar de diol para silano organofuncional pode estar na faixa de cerca de 100 a cerca de 110% de equivalência estequiométrica. Em uma outra moda-

lidade, a razão molar pode estar dentro de uma faixa de cerca de 100 a cerca de 105% de equivalência estequiométrica para a razão molar de diol para silano organofuncional. Aqueles versados na técnica reconhecerão que excesso de diol poderia ser utilizado para aumentar as taxas de reação, mas tal não apresenta de ordinário uma vantagem significativa quando a reação está sendo conduzida em um filme delgado e somente aumenta a despesa.

[0082]O aparelho e método para formar o filme não são críticos e podem ser qualquer um daqueles conhecidos na técnica. Dispositivos conhecidos típicos incluem evaporadores de filme descendente ou de filmes limpos. A espessura mínima do filme e as vazões dependerão da taxa de umedecimento mínima para a superfície formadora de filme. Espessura máxima de filme e as vazões dependerão do ponto de inundação para o filme e aparelho. A vaporização do álcool do filme é efetuada por aquecimento do filme, por redução da pressão sobre o filme ou por combinação de ambos. É preferido que o aquecimento brando e pressão reduzida sejam utilizados para formar o silano organofuncional derivado de diol desta invenção. Temperaturas e pressões ótimas (vácuo) para efetuar a corrida do processo de filme delgado dependerão dos grupos alcóxi do silano organofuncional, de partida, específicos e diol usados no processo. A presente invenção será descrita mais especificamente por referência às modalidades exemplares dela. Contudo, deve ser notado que a presente invenção não está limitada somente à seguinte modalidade exemplar.

[0083]De acordo com uma modalidade exemplar da presen-

te invenção, é proporcionado um processo para a preparação de uma composição de silano que compreende reagir pelo menos um silano organofuncional com um diol em presença ou ausência de catalisador para proporcionar um silano organofuncional derivado de diol.

[0084]Em uma primeira modalidade da presente invenção, o composto de silano está presente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10% em peso, e todas as faixas entre esta, com base no peso total do polímero, em uma segunda modalidade na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 3% em peso, em uma terceira modalidade na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 2% em peso.

[0085]O termo "polímero modificado com silano", como usado aqui, significa um polímero a ser reticulado, que é obtido por introduzir quimicamente o silano representado pela Fórmula 1, conforme descrita em sua estrutura, por exemplo, empregando um gerador de radicais livres.

[0086]Os geradores de radicais livres, que podem ser empregados na presente invenção, são aqueles que se decompõem mediante aquecimento, e geram radicais livres. Os geradores de radicais livres podem ser peróxidos orgânicos ou perésteres. O termo peróxido orgânico significa incluir peróxido de benzoíla, peróxido de diclorobenzoíla, peróxido de dipropionila, peroxiisobutirato de t-butila ou peróxido de lauroíla; peróxidos orgânicos tais como peracetato de t-butila, hexanoato de t-butil peróxi-2-etila, ou peróxi isobutirato de t-butila, peróxi benzoato de t-butila, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peróxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peróxi)hexina-3, peróxido de di-

t-butila, 2,5-di(peroxibenzoato)hexil-3 ou 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno; compostos azo tal como azobiisobutironitrila, azoisobutilvaleronitrila ou azodiisobutirato de dimetila; peróxidos de cetona tal como peróxido de metil etil cetona, peróxido de cicloexano ou 1,1-bis(t-butilperóxi)-3,5,5-trimetilcicloexano; hidroperóxidos tal como hidroperóxido de t-butila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenzeno, hidroperóxido de paramentano ou 2,5-dimetilhexano-2,5-diidroperóxio; peróxidos de dialquila tal como peróxido de di-t-butila e peróxi ésteres tais como acetato de t-butilperóxi, benzoato de t-butilperóxi, ftalato de di-t-butildiperóxi, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoil peróxi)hexano, maleato de t-butilperóxi ou carbonato de t-butilperóxi isopropila. Em uma modalidade, o gerador de radicais livres é peróxido de dicumila, 2,5-dimetilhexano-2,5-diidroperóxido, e 2,5-dimetil-2,5-di(t-butiperóxi)hexano ou oxigênio molecular. Os geradores de radicais livres descritos acima podem ser usados tanto sozinhos como uma mistura de dois ou mais. De acordo com uma outra modalidade, o gerador de radicais livres é um peróxido orgânico tal como peróxido de benzoíla, peróxido de diclorobenzoíla, peróxido de dicumila, alfa-bis(ter-butilperóxi)diidopropilbenzeno ou peróxido de di-ter-butila. De acordo com uma modalidade da presente invenção, o gerador de radicais livres é peróxido de dicumila. Os critérios para escolher um gerador de radicais livres apropriado são conhecidos daqueles versados na técnica e estão descritos na Patente US 3.646.155 mencionada acima, que é aqui incorporada a título

de referência e não será aqui repetida.

[0087]A quantidade do gerador de radicais livres pode ser variada dentro de extensas faixas, por exemplo, de cerca de 0,01% em peso a cerca de 0,4% em peso, e todas as faixas aí inclusas, com base no peso total do polímero. De acordo com uma outra modalidade, a quantidade do gerador de radicais livres é de cerca de 0,02 a cerca de 0,2% em peso. De acordo ainda com uma outra modalidade, a quantidade do gerador de radicais livres é de cerca de 0,02 a cerca de 0,1% em peso.

[0088]Se desejado, uma agente de transferência de cadeia pode ser, opcionalmente, empregado na presente invenção para desativar qualquer porção do gerador de radicais livres que permanece não reagida no momento em que o polímero modificador de silano está em presença do gerador de radicais livres. Exemplos de agentes de transferência de cadeia adequados são dodecil mercaptan, t-butil mercaptan, n-butil mercaptan, octil mercaptan e alfa-metilestireno. O agente de transferência de cadeia inibe a reação de reticulação de, por exemplo, polietileno e permite que a reação de ligação ao composto de silano prossiga eficazmente.

[0089]De acordo com uma modalidade da presente invenção, o agente de transferência de cadeia é uma parafina tais como metano, etano, propano, butano e pentano; alfa-olefinas tais como propileno, buteno-1, e hexeno-1; aldeídos tais como aldeído, acetaldeído, e n-butilaldeído; cetonas tais como acetona, metil etil cetona, e cicloexanona; hidrocarbonetos aromáticos, e cloroidrocarbonetos.

[0090] Ainda, quando tal agente de transferência de cadeia é usado, ele está presente na quantidade de cerca de 0,01 a cerca de 0,5 parte em peso por 100 partes em peso do polímero modificado com silano. De acordo com uma outra modalidade, o agente de transferência de cadeia de cerca de 0,03 a cerca de 0,1 parte em peso por 100 partes em peso do polímero modificado com silano.

[0091] A introdução do silano na estrutura do polímero a ser reticulado deve ser ordinariamente obtida sob condições substancialmente anidras de modo a impedir qualquer quantidade significativa de hidrólise/condensação prematura de frações de silano. Somente depois que o silano selecionado for quimicamente introduzido no(s) polímero(s) selecionado(s) será a composição reticulável exposta a uma fonte de umidade que resultará em hidrólise/condensação, por meio de que o(s) polímero(s) tornar-se-á(ão) reticulado(s). Embora essa etapa possa ser conduzida em ausência de catalisador, pode se empregar opcionalmente catalisador de hidrólise/condensação para acelerar a reticulação.

[0092] O catalisador opcional de hidrólise/condensação pode ser uma base orgânica, um ácido carboxílico ou um composto organometálico incluindo titanatos orgânicos e complexos ou carboxilato de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho.

[0093] De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador de hidrólise/condensação é um composto organometálico tal como dilaurato de dibutilestanho, acetato estanoso, octanoato estanoso (caprilato estanoso),

naftenato de chumbo, caprilato de zinco, 2-etilhexanoato de ferro, naftenato de cobalto; ésteres de ácido titânico e compostos de quelato de titânio {por exemplo, titanato de tetrabutila, titanato de tetranonila, ou titanato de bis(acetilacetoneitrila)diisopropila]; uma base orgânica tal como etilamina, hexilamina, dibutilamina, piperidina ou piridina; um ácido tais como ácidos inorgânicos (por exemplo, ácido clorídrico e ácido fosfórico) ou um ácido graxo (por exemplo, ácido esteárico, ácido linoléico e ácido octílico). Esses compostos de catalisador podem ser usados tanto sozinhos como misturas. De acordo com uma modalidade da presente invenção, podem ser usados sais de zinco de ácidos carboxílicos superiores, tais como sais de zinco de ácidos carboxílicos alifáticos ou alicíclicos contendo de 8 a 20 átomos de carbono. De acordo ainda com uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é um ácido carboxílico alicíclico contendo de 8 a 17 átomos de carbono. De acordo com ainda uma outra modalidade, exemplos desses sais de zinco incluem estearato de zinco, octanoato de zinco, laurato de zinco, e naftenato de zinco. De acordo com ainda uma outra modalidade da presente invenção, o sal de zinco é estearato de zinco.

[0094] Os sais de zinco de ácidos carboxílicos superiores podem ser misturados com uma quantidade pequena de um outro catalisador de hidrólise/condensação de silano das espécies exemplificadas acima, por exemplo, compostos de organo-estanho tal como dilaurato de dibutilestanho, maleato de dibutilestanho ou diacetato de dibutilaestanho. A quantidade do outro catalisador na mistura deve ser minimizada. Por

exemplo, o outro catalisador é limitado a não mais que 5% com base no peso total do catalisador misto.

[0095]De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é selecionado do grupo que consiste em dilaurato de dibutilestanho, diacetato de dibutilestanho, octanoato de dibutilestanho, maleato de dioctilestanho, dilaurato de dioctilestanho, óxido de dibutilestanho, di-octil estanho-bis (maleato de isooctila), di-octil-estanho-bis (tioglicolato de isooctila) e compostos de titânio tal como titânio-2-etilhexóxido. De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é dilaurato de dibutilestanho.

[0096]O catalisador de hidrólise/condensação, se utilizado aqui, estará tipicamente presente, em uma primeira modalidade, em uma quantidade de cerca de 0,01 a cerca de 1,0% em peso, em uma segunda modalidade de 0,05 a cerca de 0,5% em peso, em uma terceira modalidade de 0,1 a cerca de 0,2% em peso, com base no peso total do polímero a ser reticulado.

[0097]Opcionalmente, agentes de sopro podem ser incorporados na presente invenção para produzir espumas poliméricas. Os agentes de sopro são agentes de sopro que se decompõem a uma temperatura de mais que 140°C para gerar gás. De acordo com uma outra modalidade, os agentes de sopro se decompõem entre cerca de 170°C e cerca de 220°C para gerar gás. De acordo com uma outra modalidade, o agente de sopro é azodicarbonamida, dinitrosopentametilenotetramina, p,p'-oxibis(benzenossulfonilhidrazida), N,N'-dimetil-N,N'-

dinitrosotereftalamida e similares, ou um agente de sopro físico tais como hidrocarbonetos (por exemplo, butano, pentano) e hidrocarbonetos halogenados (por exemplo, cloreto de metila). Os agentes de sopro mencionados acima podem ser usados individualmente ou em qualquer combinação deles. De acordo com uma outra modalidade, o agente de sopro é azodicarbonamida. A azodicarbonamida é especialmente vantajosa devido à sua boa estabilidade térmica e temperatura de decomposição adequada.

[0098]A quantidade do agente de sopro pode ser variada em uma extensa faixa de acordo, por exemplo, com o grau de expansão requerido do artigo conformado, espumado, final. Usualmente, o agente de sopro está presente na quantidade de pelo menos 0,1 parte em peso por 100 partes em peso do polímero modificado com silano. De acordo com uma outra modalidade, o agente de sopro está presente na quantidade de cerca de 1 a cerca de 30 partes em peso por 100 partes em peso do polímero modificado com silano. De acordo com ainda uma outra modalidade, o agente de sopro está presente na quantidade de cerca de 10 a cerca de 20 partes em peso por 100 partes em peso do polímero modificado com silano.

[0099]Quando um agente de sopro de termo-decomposição é empregado, o gerador de radicais livres usado para introduzir silano na estrutura do polímero a ser reticulado tem vantajosamente a mesma ou similar temperatura de decomposição que aquela do agente de sopro, decompondo, assim, simultaneamente, com a decomposição do agente de sopro. O agente de radicais livres pode ser um peróxido orgânico tendo uma

temperatura de decomposição maior que cerca de 140°C, por exemplo, uma temperatura de decomposição na faixa de cerca de 170°C a cerca de 220°C.

[00100]Opcionalmente, um ou mais aditivos conhecidos convencionais podem ser incluídos na composição da presente invenção incluindo, por exemplo, negro-de-fumo, talco, carbonato de cálcio, agentes formadores de espuma, lubrificantes, antioxidantes, compatibilizadores, cargas minerais, aditivos retardadores de chama, estabilizadores inibidores de deterioração por raios ultravioleta, estabilizadores inibidores de deterioração por metais pesados, agentes corantes, cargas, plastificantes, auxiliares de processamento, pigmentos, termo-estabilizadores, agentes compatibilizadores, triidrato de alumina, zeólitas, giz, mica, sílica, ou silicatos, e estabilizadores contra tensão elétrica.

[00101]De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, o agente corante pode ser amarelo de cádmio, vermelho de quinacridona, azul de cobalto, vermelho de cádmio, óxido de ferro vermelho, óxido de titânio, óxido de zinco ou negro-de-fumo; agentes nucleantes podem ser talco, terra diatomácea, carbonato de cálcio, estearato de zinco ou estearato de alumínio; lubrificantes podem ser parafina ou ácido esteárico; estabilizador pode ser 2-hidróxi-4-metoxibenzofenona ou 2,6-di-ter-butilhidroxitolueno; retardadores de fogo podem ser óxido de antimônio ou parafina clorada; cargas podem ser óxido de cálcio, óxido de magnésio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de estrôncio, sulfato de bário, litopona, carbonato de magné-

sio, carbonato de cálcio, sílica, caulim, argila ou talco; auxiliares de formação de espuma podem ser óxido de zinco, estearato de zinco ou octanoato de zinco, e inibidores de deterioração podem ser t-butil p-cresol ou triopropionato de dilaurla nas quantidades usualmente empregadas na técnica.

[00102]De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, podem ser usados minerais para aperfeiçoar o retardamento de chama ou como uma fonte interna de água para a reticulação, por exemplo, triidrato de alumina, zeólitas ou cargas minerais como giz, talco, mica, sílica, silicatos ou negro-de-fumo.

[00103]De acordo com uma outra modalidade do processo da presente invenção, a reticulação do polímero é efetuada pelo processo que compreende:

a) combinar sob condições substancialmente isentas de umidade:

(i) polímero de base termoplástico,

(ii) polímero carreador sólido,

(iii) silano hidrolisável que, mediante hidrólise de seus locais hidrolisáveis, produz uma quantidade reduzida de composto orgânico volátil em comparação com aquela produzida pela hidrólise de um silano que possui um número equivalente de locais hidrolisáveis, todos os quais são grupos alcóxi hidrolisáveis,

(iv) um gerador de radicais livres e, opcionalmente,

(v) catalisador para as reações de hidrólise/condensação de silano (iii) quando o silano (iii) é exposto à umidade;

b) aquecer a combinação resultante da etapa (a), em uma temperatura acima do ponto de fusão cristalino de polímero (i) para enxertar o silano (iii) no polímero de base (i);

e,

c) expor o produto resultante da etapa (b) à umidade para efetuar hidrólise/condensação de silano enxertado (iii), proporcionando assim polímero de base (i) enxertado.

[00104]De acordo com uma outra modalidade exemplar, a etapa (a) no processo acima pode ser efetuada por: (a1) combinar o polímero (ii), silano (iii) e gerador de radicais livres (iv) para proporcionar uma pré-mistura, na qual silano (iii) e gerador de radicais livres (iv) são fisicamente incorporados no polímero carreador (ii); e, (a2) combinar a pré-mistura resultante da etapa (a1) com o polímero de base (i), opcionalmente com o catalisador (v). Ao conduzir (a1), o silano (iii) e o gerador de radicais livres (iv) podem ser, se desejado, combinados para formar uma mistura, sendo a mistura resultante, depois disso, combinada com polímero carreador (ii) para formar a pré-mistura.

[00105]Ao conduzir a etapa (a2), o polímero de base (i) e o catalisador (v) podem se desejado ser combinados para proporcionar uma mistura, sendo a mistura resultante, depois disso, combinada com a pré-mistura resultante da etapa (a1).

[00106]O polímero carreador (ii) pode estar presente dentro em sua mistura com polímero de base (i), por exemplo, em uma primeira modalidade em um nível de cerca de 0,01 a

cerca de 40% em peso, e em uma segunda modalidade em um nível de cerca de 0,1 a cerca de 20% em peso.

[00107]O polímero de base (i) é qualquer polímero termoplástico ou combinação de polímeros, descritos acima, onde silano é introduzido antes da reticulação. Polímero de base (i) é tipicamente fornecido em pelota ou de forma granular.

[00108]O silano (iii) adequado para enxerto em, e reticulação com o polímero de base (i) de acordo com a presente invenção, inclui silanos da Fórmula 1 geral, conforme descrita acima.

[00109]A quantidade de silano (iii) empregada será aquela que proporciona o grau desejado de reticulação. A quantidade de silano (iii) com base no peso do polímero de base (i), por exemplo, polietileno, não é rigorosamente crítica e pode variar de cerca de 0,01 a cerca de 10% em peso, e todas as faixas entre esta, de silano com base no peso total do polímero de base. De acordo com uma outra modalidade, o composto de silano varia de cerca de 0,05 a cerca de % em peso com base no peso total do polímero de base. Ainda de acordo com uma outra modalidade, o composto de silano varia de cerca de 0,05 a cerca de 0,02% em peso com base no peso total do polímero de base.

[00110]Geradores de radicais livres adequados para iniciar o enxerto de silano no polímero de base (i) incluem qualquer um dos geradores de radicais livres descritos acima.

[00111]Catalisadores de hidrólise/condensação adequados para reticular o polímero de base incluem os catalisado-

res descritos acima.

[00112]O polímero carreador (ii) usado na presente invenção é sólido e deve ser compatível com o polímero de base (i). "Compatível" significa que o polímero carreador não reagirá prontamente com o silano (iii) e será dispersável ou solúvel no polímero de base, na temperatura de fusão do último. Exemplos de polímeros carreadores adequados são não higroscópicos, ou seja, a absorção de umidade é comparativamente baixa para minimizar a possibilidade de hidrólise prematura e condensação do silano. Em qualquer caso, o polímero carreador deve ser substancialmente isento de água. Em geral, os polímeros carreadores da presente invenção são particulados na forma de pó, grânulos ou pelotas. De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, os particulados estão na forma de pelotas.

[00113]O polímero carreador (ii) deve ser capaz de incorporar fisicamente um silano representado pela Fórmula 1, conforme descrita acima, enquanto suas características de particulado e sódio são ainda mantidas. As três classes do polímero carreador (ii) são polímeros porosos, similares a esponjas, polímeros intumescíveis e encapsulados.

[00114]Os polímeros porosos são capazes de incorporar o silano nos poros. Polímeros carreadores porosos, similares a esponjas, adequados para absorver silano podem ser preparados, por exemplo, de vários polietilenos de alta e de baixa densidade e polipropilenos. De acordo com uma modalidade, o polímero carreador pode ser o copolímero de etilenoacetato de vinila (EVA), polietileno de alta densidade, po-

lietileno de baixa densidade ou polietileno linear de baixa densidade. O volume de poro do polímero poroso é grande o bastante para reter um volume relativamente grande de silano. O volume de poro é geralmente de cerca de 10 a cerca de 90% do polímero poroso. De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, o volume de poro é de cerca de 30 a cerca de 90%. A seção transversal dos poros está geralmente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 5 μm e o tamanho de célula é geralmente de cerca de 1 a cerca de 30 μm . Esses polímeros porosos podem absorver cerca de 0,5 a cerca de três vezes seu peso de silano. Os polímeros porosos podem ser empregados como polímeros carreadores na forma de pó, granular, ou de pelota. Polímeros porosos adequados estão comercialmente disponíveis e podem ser obtidos de ENKA AG, Accurel Systems, Postfach, 8753 Obernberg, FRG, ou preparados como ensinados na Patente US 4.247.598, que é aqui incorporada a título de referência.

[00115] Os polímeros intumescíveis são capazes de incorporar o silano ao serem intumescidos pelo silano. O polímero carreador pode ser também selecionado de polímeros que são prontamente intumescidos pelo silano e opcionalmente pelo peróxido, catalisador de hidrólise/condensação, estabilizadores e outros aditivos, onde estes podem ser misturados com o silano ou dissolvidos nele para formar uma mistura líquida. Um polímero adequado para essa finalidade é EVA, especialmente EVA tendo um alto teor de acetato de vinila variando de cerca de 18 a cerca de 45% em peso. Tal polímero carreador intumescível pode ser usado em grânulo, pó, pelo-

ta, ou outra forma sólida. De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, o polímero carreador deve ser selecionado de modo que a quantidade de silano que ele pode absorver sem se tornar molhado ou pegajoso seja um mínimo de cerca de 10% em peso.

[00116]Na prática, tem sido constatado que pelotas intumescidas adequadas contendo cerca de 20% de viniltrimetoxissilano podem ser preparadas de EVA feita de 26% de monômero de acetato de vinila. O polietileno não é geralmente adequado como um polímero carreador adequado porque ele não absorve pronta e suficientemente grandes quantidades de silanos.

[00117]Uma terceira classe de polímero carreador (ii) é um encapsulado. O silano é encapsulado, isto é contido com uma cápsula de polímero termoplástico. Polímeros adequados úteis como encapsulados na presente invenção são poliolefinas. Poliolefinas adequadas podem ser ou um homopolímero de uma alfa-olefina tendo de 2 a 6 átomos de carbono ou um copolímero de duas alfa-olefinas. Por exemplo, a encapsulação do silano no polímero carreador (ii) produziria uma forma sólida adequada do silano.

[00118]A quantidade de polímero carreador (ii) é normalmente selecionada para ser a quantidade mínima a conter a quantidade desejada de silano e, opcionalmente, um ou outros mais aditivos em uma forma de fácil manuseio, seca.

[00119]Geralmente, a absorção de silano, sozinho ou com outros aditivos na forma líquida, no polímero carreador no processo da presente invenção é conduzida por mistura em

tambor do polímero carreador, silano, e, opcionalmente, os outros aditivos, juntos. Mistura em tambor, por exemplo, pode ser conduzida em uma misturadora Conus. Se nem todos os aditivos estão líquidos, então quaisquer componentes sólidos devem ser primeiro dissolvidos no silano. A mistura é efetuada sob uma camada de nitrogênio, dióxido de carbono, ou ar seco em um sistema fechado para manter o silano substancialmente isento de água e para minimizar a evaporação dos ingredientes líquidos. Opcionalmente, durante mistura, pode ser aplicado calor. O recipiente no qual ocorre a mistura deve ser não reativo com o silano e outros aditivos. A absorção de silano e de qualquer outro aditivo líquido no polímero carreador é efetuada antes de alimentar o silano no aparelho misturador e formulador. Aditivos absorvidos no polímero carreador juntamente com o silano podem ser incorporados, por exemplo, a cerca de 0,5 a 50% em peso do polímero carreador, em uma outra modalidade de cerca de 0,5 a 10% em peso, e em ainda uma outra modalidade de cerca de 1,0 a 2,5% em peso.

[00120]De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, a temperatura do processo varia geralmente de acima do ponto de fusão cristalino do polímero de base, isto é entre 120°C e a temperatura de degradação do polímero. De acordo com uma outra modalidade, a temperatura do processo varia de cerca de 150°C a cerca de 225°C. A temperatura de processamento real empregada será normalmente determinada por consideração aos polímeros que estão sendo processados e o tipo de aparelho no qual o processo é realizado.

[00121]O processo da presente invenção pode ser efetuado empregando-se qualquer aparelho adequado. De acordo com uma modalidade da presente invenção, o processo é efetuado sob condições nas quais o polímero de base e o polímero carreador sólido contendo silano da presente invenção são submetidos a trabalho mecânico, tal como amassamento e formulação. O processo é, portanto, realizado em, por exemplo, uma extrusora. O uso de tal aparelho para produzir um polímero reticulado é explicado em detalhes na Patente US 5.112.919, cujo conteúdo é aqui incorporado a título de referência. Extrusoras comuns são extrusora do tipo de parafuso simples ou de parafuso duplo. Outro aparelho que pode ser empregado inclui um Buss Cokneader ou misturador Banbury. Tal equipamento de formulação pode ser preferido a uma extrusora onde a reação de enxerto é para ser realizada e então o polímero reticulado é para ser armazenado por um período de tempo antes da fabricação.

[00122]Os polímeros conforme descritos acima no estado em fusão com um silano tendo a fórmula 1 geral, descrita acima.

[00123]O gerador de radicais livres é incorporado no polímero para iniciar a reação de polimerização com enxerto.

[00124]Submetendo-se a composição assim produzida à umidade, opcionalmente a uma temperatura elevada, induzirá a reticulação dos grupos silano via uma reação de hidrólise e condensação combinadas. A umidade atmosférica é usualmente suficiente para permitir que a reticulação ocorra, mas a taxa de reticulação pode ser aumentada pelo uso de uma atmos-

fera artificialmente umedecida, ou por imersão em água líquida. Também, submissão da composição a calor e umidade combinados acelerará a reação de reticulação. A reticulação. A reticulação pode ser efetuada a uma temperatura acima de 50°C. De acordo com uma outra modalidade, a reticulação é realizada por exposição da composição a uma temperatura de cerca de 85°C e uma umidade relativa de cerca de 90%, por aproximadamente 100 horas.

[00125]Alternativamente, pode ser desejável armazenar o polímero reticulável da presente invenção por algum tempo antes da fabricação e reticulação, então o catalisador de hidrólise/condensação não deve ser adicionado durante a produção do polímero modificado com silano. Em vez disso, o catalisador de condensação/hidrólise deve ser misturado com o polímero reticulável na etapa de fabricação.

[00126]Os seguintes exemplos não limitativos são também ilustrativos da invenção.

EXEMPLOS 1-2

[00127]Estes exemplos ilustram a preparação de silanos organofuncionais derivados de diol (designados Vinil Silanos A e B, respectivamente), que serão subsequentemente enxertados na poliolefina seguido por reticulação da poliolefina enxertada.

Exemplo 1: Preparação de Vinil Silano A

[00128]Vinil Silano A foi preparado pelo seguinte método: 1.173,4 g (6,16 mols) de viniltriethóxi silano (Silquest® A-151, disponível da GE Silicones) e 9,5 g de uma resina de troca iônica sulfonada (catalisador Purolite CT-275,

disponível da Purolite Co., Inc.) foram adicionados a um frasco de fundo redondo de 3 L equipado com uma coluna de destilação de 5 placas Oldershaw, cabeça de destilação de percurso curto, e funil de adição. 728,3 g (6,16 mols) de hexileno glicol (disponível da Sigma-Aldrich Chemical Co.) foi carregada ao funil da adição. O conteúdo do frasco foi aquecido para cerca de 50°C, sob vácuo, a cerca de 11.998,98 Pa (90 mmHg). O hexileno glicol foi carregado durante um período de cerca de 3 horas ao frasco. Depois de completada a adição, o vácuo foi lentamente diminuído para manter uma destilação constante de etanol. Continuou-se com a destilação até que vácuo total e uma temperatura de cadinho de cerca de 56°C foram alcançados. O material foi então deixado resfriar por 12 horas e foi filtrado para remover o catalisador Purolite. Em seguida, o material foi colocado em um frasco de fundo redondo de 2 L equipado com uma coluna de destilação de cinco placas Oldershaw, e o etanol remanescente foi removido sob pressão ambiente e um temperatura de cadinho de cerca de 80°C para render aproximadamente 1.097 g de Vinil Silano A.

Exemplo 2: Preparação de Vinil Silano B

[00129] Vinil Silano B foi preparado pelo seguinte método: 633,8 g (2,22 mols) de viniltriétoxi silano (Silquest® A-151, disponível da GE Silicones), 4,7 g de uma resina de troca iônica sulfonada (catalisador Purolite CT-275, disponível da Purolite Co., Inc.) e 300,0 g (2,22 mols) de 1,3-butanodiol (disponível da Sigma-Aldrich Chemical Co.) foram adicionados a um frasco de fundo redondo de 3 L equipado com

uma coluna de destilação de cinco placas Oldershaw, cabeça de destilação de percurso curto, e funil de adição. O conteúdo do frasco foi aquecido para cerca de 40°C, sob vácuo em cerca de 7.999,32 Pa (60 mmHg). O vácuo foi lentamente aumentado para manter uma destilação constante de etanol. Continuou-se a destilação até que vácuo total e uma temperatura de cadinho de cerca de 60°C fossem obtidos. O material foi então deixado resfriar por cerca de 12 horas e foi filtrado para render aproximadamente 536,0 g de Vinil Silano B.

EXEMPLOS 3 E 4: EXEMPLO COMPARATIVO 1

[00130]Os Exemplos 3 e 4 descrevem a preparação de composições contendo vinil silano com base em Vinil Silano A (Exemplo 1) e Vinil Silano B (Exemplo 2), respectivamente. O Exemplo Comparativo 1, fornecido como controle, descreve a preparação de uma composição contendo vinil silano com base em viniltrietóxi silano (Silquest® A-151).

[00131]As composições contendo vinil silano foram preparadas misturando-se cada um dos silanos acima com os ingredientes e nas quantidades (gramas) indicados na Tabela 1. Todos os ingredientes das composições foram combinados e agitados à temperatura ambiente em um vaso de vidro, seco, fechado até que uma composição homogênea fosse obtida.

Tabela 1: Composições Contendo Vinil Silano

Ingrediente	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo Comparativo 1
Viniltrietóxi silano	-	-	179,9

Composição A de Vinil Silano (Exemplo 1)	204,5	-	-
Composição B de Vinil Silano (Exemplo 2)	-	178	-
Peróxido de Dicumila	15	14,8	15
Dilaurato de Dibutilestanho	5	4,94	5
BHT (2,6-Di-ter-butil-4-metilfenol (99%))	0,1	0,05	0,1

EXEMPLOS 5-14; EXEMPLOS COMPARATIVOS 2-6

Os Exemplos 5 e 6 descrevem a absorção de composições contendo vinil silano dos Exemplos 3 e 4, e o Exemplo Comparativo 2 descreve a absorção da composição contendo vinil silano do Exemplo Comparativo 1, em quantidades separadas de um polímero carreador. O polímero carreador era um polietileno de alta densidade (HDPE), poroso, tendo uma densidade de cerca de 0,95 g/cm³. Cada uma das quantidades do polímero carreador com sua composição contendo vinil silano absorvida no mesmo foi preparada pelo seguinte método: um vaso de vidro, vedável, seco foi enchido até ¾ de sua capacidade com o polímero carreador na forma de pelota. A seguir, uma composição contendo vinil silano foi adicionada em uma razão percentual em peso de 40:60 da composição contendo vinil silano:polímero carreador. O vaso foi então vedado e girado em rolos de borracha motorizados por cerca de 25-30 minutos, em temperatura ambiente, depois do que a composição contendo vinil silano foi completamente absorvida no polímero carreador. As pelotas assim obtidas (Exemplos 5 a 6 e o Exemplo Comparativo 2) foram armazenadas, em uma atmosfera seca, em

um recipiente vedado.

[00132]Exemplos 7-10 e 11-14 descrevem a preparação de misturas físicas incluindo as pelotas dos Exemplos 5 a 6, respectivamente, e um polímero de base de polietileno de alta densidade (HDPE), e os Exemplos Comparativos 3-6 descrevem a preparação de misturas físicas incluindo as pelotas do Exemplo Comparativo 2 e o polímero de base de HDPE. O polímero de base de HDPE usado nesses exemplos tinha uma densidade de 0,944 g/cm³ e um fluxo de fusão de 3,5 g/10 min, a 190°C. As misturas físicas foram preparadas pelo seguinte método: As pelotas e HDPE foram carregadas em um misturador com balança Maguire nas quantidades indicadas na Tabela 2 e misturados.

Tabela 2: Alimentação dos Polímeros à Extrusora

Exemplo	Polímero Carreador com Composição Con- tendo Vinil Silano		HDPE	Quantidade de Vinil Silano no Polímero Total
	Exemplo	% em Pe- so	% em Peso	% em Peso
7	5	1,266	98,734	0,5
8	5	2,564	97,436	1,0
9	5	3,896	96,104	1,5
10	5	5,263	94,737	2,0

11	6	1,266	98,734	0,5
12	6	2,564	97,436	1,0
13	6	3,896	96,104	1,5
14	6	5,263	94,737	2,0
Exemplo Comparativo	Exemplo Comparativo	% em Peso	HDPE (% em Peso)	Quantidade de Vinil Silano no Polímero Total (% em peso)
3	2	1,266	98,734	0,5
4	2	2,564	97,436	1,0
5	2	3,896	96,104	1,5
6	2	5,263	94,737	2,0

EXEMPLOS 15-22; EXEMPLOS COMPARATIVOS 7-10

[00133]Esses exemplos ilustram o enxerto de silano para polímero de base em misturas físicas dos Exemplos 7-14 e Exemplos Comparativos 3-6, acima.

[00134]As misturas físicas dos Exemplos 7-14 e dos Exemplos Comparativos 3-6 foram individualmente alimentadas em uma extrusora de parafuso simples Hartig equipada com um parafuso simples de 5,08 cm (2 polegadas) com razão de Com-

primento/Diâmetro (L/D) de 30:1, cabeça misturadora Maddox, e placa ruptora contendo pacotes de telas de 40, 60 e 80 malhas e extrudadas sob as condições indicadas abaixo na Tabela 3, resultando no enxerto do silano de cada mistura no seu componente HDPE. Cada um dos extrudados resultantes foi resfriado rapidamente em água, secado com um separador de água Berringer e peletizado em um peletizador Cumberland.

	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22	Ex. Comp . 7	Ex. Comp . 8	Ex. Comp . 9	Ex. Comp . 10
Mistura Física	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. Comp . 3	Ex. Comp . 4	Ex. Comp . 5	Ex. Comp . 6
Zona 1 (Ajuste em 170°C/Tem p. Real)	167	169	168	167	167	169	168	170	168	170	169	167
Zona 2 1 (Ajuste em 190C/Temp . Real)	188	190	188	188	188	186	188	189	190	188	187	189
Zona 3 1 (Ajuste em 210°C/Tem p. Real)	210	211	211	211	214	214	210	210	212	210	213	210

Zona 41 (Ajuste em 220°C/Tem p. Real)	222	222	222	222	221	220	223	221	221	222	218	219
Zona 5 (Temp. des.)	des.	des.	des.	des.	des.	des.	des.	des.	des.	des.	des.	des.
Zona 61 (Ajuste em 220°C/Tem p. Real)	218	220	221	220	219	219	218	220	222	220	221	220
Ma- triz1(Aju ste em 220°C/Tem p. Real)	220	217	217	218	220	219	221	220	220	221	221	220
Vel. (rpm ajuste em 45/Real)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Pressão (MPa)	9,65	11,1 4	11,8 0	11,7 9	9,87	12,1 0	13,7 6	16,5 5	10,4 9	11,1 7	12,2 7	13,2 4

Carga (A)	38	39	40	40,5	37	38	39	40	37	39	43	44
Produção (g/min)	282, 74	288, 78	291, 81	288, 78	235, 87	256, 28	259, 30	257, 79	278, 96	269, 84	263, 08	269, 13

Tabela 3: Condições de Extrusão

EXEMPLOS 23-30; EXEMPLOS COMPARATIVOS 11-14

[00135]Esses exemplos ilustram a reticulação do componente HDPE dos extrudados dos Exemplos 15-22 e Exemplos Comparativos 7-10, acima.

[00136]Os extrudados de HDPE enxertados com silano e peletizados dos Exemplos 15-22 e Exemplos Comparativos 7-10 foram independentemente moldados por compressão em placas de teste de 15,24x15,24x0,0635 cm. Uma porção representativa das placas foram medidas para teor de gel percentual usando extração com Decalina. Para efetuar a reticulação do HDPE enxertados com silano em cada uma das placas remanescentes, as placas foram colocadas em um banho de água, a cerca de 90°C, por doze horas. Depois da reticulação, as amostras foram cunhadas nas placas reticuladas usando uma prensa com clicador e matriz. Tração, alongamento e módulo na ruptura foram determinados de acordo com ASTM D-638 usando uma velocidade de cabeça cruzada de 0,0847 cm/s (2,0 polegadas/minuto), para todas as amostras. As propriedades físicas e mecânicas das amostras reticuladas estão listadas na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Propriedades Físicas dos Extrudados Reticu-

lados

Exemplo	Teor de Gel/(%)	Tensão por Tração na Auto-ruptura (MPa)	Alongamento na Auto-ruptura (%)	Módulo na Auto-ruptura (kPa)
23	11,8	24,53	838	2930
24	51	23,76	652	3647
25	78	26,90	623	4316
26	88	26,65	567	4702
27	13	14,70	439	3351
28	42	17,15	248	6915
29	54	14,46	151	1314
30	79	14,30	75	1906
Exemplo Comparativo				
11	15,12	18,82	550	3420
12	50,06	23,44	570	3558
13	64,9	24,01	620	3875

14	79,7	1783	232	7688

[00137]O teor percentual de gel medido e resultados da tração, alongamento e módulo na ruptura determinados de acordo com ASTM D-638 são mostrados nas Figuras 1-4. A Figura 1 é um gráfico ilustrando o teor percentual de gel das amostras nos Exemplos 23-30 e Exemplos Comparativos 11-14. O teor de gel representa uma medida do grau de reticulação na amostra, e por inferência o grau de reação do silano. Os Exemplos Comparativos 11-14, representados por Silquest® A-151 mostram um aumento constante em teor de gel conforme o teor de silano é aumentado. Os Exemplos 23-30 mostram também tendências similares, com os Exemplos 23-26, representados por Silano A, exibindo um teor de gel ligeiramente maior que os Exemplos Comparativos 11-14, em níveis de cargas equivalentes molares. Os Exemplos 27-30, representados por Silano B, têm um teor de gel ligeiramente menor em comparação com os Exemplos Comparativos 11-14 até que a concentração de silano de 2,0% seja alcançada, em cujo ponto o teor de gel é equivalente.

[00138]A Figura 2 é um gráfico ilustrando a tensão de tração na ruptura dos Exemplos 23-30 e Exemplos Comparativos 11-14. Os Exemplos 23-26, Silano A, mostram claramente uma vantagem em relação aos Exemplos Comparativos 11-14, Silquest® -151, em níveis de carga abaixo e acima de cerca de 1%. Os Exemplos 27-30, Silano B, exibiram valores de tensão de tração ligeiramente menores nos mesmos níveis de carga que os Exemplos Comparativos 11-14.

[00139]A Figura 3 é um gráfico que ilustra o alongamento percentual na ruptura para os Exemplos 23-26 e Exemplos Comparativos 11-14. Os Exemplos 23-26, Silano A, mostram um alongamento maior que os Exemplos Comparativos 11-14, Silquest® A-151, em níveis de carga equivalente abaixo e acima de 1,5%. Os Exemplos 27-30, Silano B, exibem alongamento menor que os Exemplos Comparativos 11-14.

[00140]A Figura 4 é um gráfico que ilustra o módulo na ruptura dos compostos produzidos nos Exemplos 23-30 e nos Exemplos Comparativos 11-14. Os Exemplos 23-26, Silano A, têm uma performance equivalente aos Exemplos Comparativos 11-14, Silquest® A-151, exceto nas cargas maiores que 2%, onde os Exemplos 23-26, Silano A, mostram algum aperfeiçoamento. Os Exemplos 27-30, Silano B, mostram um módulo significativamente aumentado versus os Exemplos Comparativos em níveis de carga maiores que 0,5%.

[00141]Em geral, os silanos da presente invenção mostram desempenho equivalente ou aperfeiçoado em comparação com os silanos correntemente empregados, e oferecem um benefício significativo pela redução da quantidade de compostos orgânicos voláteis que são liberados.

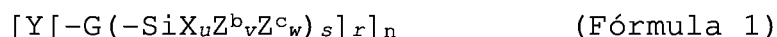
[00142]Embora a invenção tenha sido descrita com referência a várias modalidades exemplares, será entendido por aqueles versados na técnica que várias modificações podem ser feitas e equivalentes podem ser usados no lugar destas sem se desviar do escopo da invenção. Além disso, muitas modificações podem ser feitas para adaptar uma situação particular ou material aos ensinamentos da invenção sem de desvi-

ar do escopo essencial desta. Portanto, é pretendido que a invenção não fique limitada a qualquer modalidade exemplar particular descrita aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para reticular polímero **CARACTERIZADO** por compreender:

a) introduzir na estrutura do polímero termoplástico a ser reticulado, sob condições substancialmente anidras, um silano de fórmula:



em que:

cada ocorrência de G é independentemente selecionada de um conjunto de grupos que consiste em um grupo polivalente derivado por substituição de um ou mais átomos de hidrogênio de um grupo alquila, alquenila, arila e aralquila; e um componente molecular que pode ser obtido por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono, com G contendo de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo que consiste em -Cl, -Br, R^1O- , $R^1C(=O)O-$, $R^1R^2C=NO-$, R^1R^2NO- ou R^1R^2N- , $-R^1$, $-(OSiR^1R^2)_t(OSiR^1R^2R^3)$, e $-O(R^{10}CR^{11})_fOH$, em que cada ocorrência de R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} e R^{11} é independentemente R;

cada ocorrência de Z^b é independentemente $(-O-)_0,5$, e $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_0,5$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é independentemente R;

cada ocorrência de Z^c é independentemente dada por $-O(R^{10}CR^{11})_fO-$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é independentemente R;

cada ocorrência de R é selecionada, independentemente, do conjunto de grupos que consiste em hidrogênio;

grupos alquila de cadeia linear, cíclica e ramificada, grupos alquenila, grupos arila e grupos aralquila contendo de 1 a 20 átomos de carbono; e componentes moleculares obtidos por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono contendo de 1 a 20 átomos de carbono;

cada ocorrência do subscrito f é um número inteiro de 1 a 15;

cada ocorrência de n é um número inteiro de 1 a 100, com a condição que quando n é maior que 1, v é maior que 0 e todas as valências para Z^b têm um átomo de silício ligado a elas;

cada ocorrência do subscrito u é um número inteiro de 0 a 3;

cada ocorrência do subscrito v é um número inteiro de 0 a 3;

cada ocorrência do subscrito w é um número inteiro de 0 a de 1, com a condição que $u+v+2w=3$,

cada ocorrência do subscrito r é um número inteiro de 1 a 6,

cada ocorrência do subscrito t é um número inteiro de 0 a 50;

cada ocorrência do subscrito s é um número inteiro de 1 a 6; e

cada ocorrência de Y é um grupo organofuncional univalente, bivalente, trivalente, tetravalente ou polivalente de valência r , em que:

o grupo organofuncional univalente é selecionado a partir do grupo que consiste em $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CHR}=\text{CH}-$, $\text{CR}_2=\text{CH}-$,

mercapto, acrilóxi, metacrilóxi, acetóxi, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$, $-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$, $-\text{CR}^6(-\text{O}-)\text{CR}^4\text{R}^5$, $-\text{OH}$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5$, $-\text{OC}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{SR}^5$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{OR}^5$, $-\text{OC}(=\text{S})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{SR}^5$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{NR}^4\text{R}^5$, maleimida, maleato, maleato substituído, fumarato, fumarato substituído, $-\text{CN}$, citraconimida, $-\text{OCN}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{SCN}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{OR}^4$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$; $-\text{I}$, $-\text{SR}^4$, $-\text{S}-\text{SR}^4$, $-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$, $-\text{S}_x\text{R}^4$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{OR}^4$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{SR}^4$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{SR}^4$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{NR}^5\text{R}^6$, $\text{R}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5-$, $\text{R}^4\text{C}(=\text{S})\text{NR}^4$, melamina, cianurato, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^4$, $-\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1(-\text{NR}^5\text{R}^6)_2$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1(\text{NR}^5\text{R}^6)_3$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6-\text{L}^3-\text{NR}^7\text{R}^8$ e $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{N}(-\text{L}^2\text{NR}^5\text{R}^6)_2$;

o grupo organofuncional divalente é selecionado do grupo que consiste em $-(\text{O})\text{C}(-\text{O}-)\text{CR}^4\text{R}^5$, $-\text{CR}^5(-\text{O}-)\text{CR}^4-$, $-\text{O}(\text{R}^{10}\text{CR}^{11})\text{R}^4-$, $-(\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{OR}^5$, $-\text{OC}(=\text{O})\text{NR}^4-$, $-(\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{SR}^5$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{NR}^4-$, $-(\text{O})\text{NC}(=\text{S})\text{OR}^5$, $-\text{OC}(=\text{S})\text{NR}^4-$, $-(\text{O})\text{NC}(=\text{S})\text{SR}^5$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{NR}^4-$, $-\text{O}-$, maleato, maleato substituído, fumarato, fumarato substituído, $-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}_x-$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{O}-$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{S}-$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{S}-$, $-(\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5-$, $-(\text{O})\text{NC}(=\text{S})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{NR}^5-$, $\text{R}^4\text{C}(=\text{O})\text{N}(-)-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^4-$, $\text{R}^4\text{C}(=\text{S})\text{N}(-)-$, melamina divalente, cianurato bivalente, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^4-$, $-(\text{O})\text{N}-\text{L}^1-\text{NR}^4\text{R}^5$, $\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-$, $(\text{O})\text{NR}^4)_2-\text{L}^1-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-(\text{O})\text{N}-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{N}(-)-\text{L}^2-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6-$, $-(\text{O})\text{N}-\text{L}^1-(\text{NR}^5\text{R}^6)_3$, $(-\text{NR}^4)_2-\text{L}^1-(\text{NR}^5\text{R}^6)_2$, $-(\text{O})\text{N}-\text{L}^1-\text{NR}^4-\text{L}^2-\text{NR}^5-\text{L}^3-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{N}(-)-\text{L}^2-\text{NR}^5-\text{L}^3-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{N}(-)-\text{L}^3-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6-\text{L}^3-\text{NR}^7-$, $-(\text{O})\text{N}-\text{L}^1-\text{N}(-\text{L}^2\text{NR}^5\text{R}^6)_2$ e $(-\text{NR}^4\text{L}^1-)_2\text{N}-\text{L}^2\text{NR}^5\text{R}^6$;

o grupo trivalente organofuncional é selecionado

do grupo que consiste em $-(-)C(-O-)CR^4-$, $-(-)NC(=O)O$, $-(-)NC(=O)S-$, $-(-)NC(=S)O-$, $-(-)NC(=S)S-$, $-(-)NC(=O)NR^4-$, $-(-)NC(=S)NR^4-$, $-C(=O)N(-)-$, $-C(=S)N(-)-$, melamino trivalente; cianurato trivalente, $-N(-)-$, $-(-)N-L^1-NR^4-$, $(-NR^4)_3-L^1$, $(-NR^4)_2-L^1-NR^5-$, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-NR^3R^4$, $-NR^4-L^1-N(-)-L^2-NR^5-$, $-(-)N-L^1-NR^4-L^2-NR^5-$, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-NR^5-L^3-NR^3R^4$, $-NR^4-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-NR^3R^4$, $-(-)N-L^1-NR^5-L^2-N(-)-L^3-NR^3R^4$, $-NR^4-L^1-N(-)-L^2-NR^3-L^3-NR^4-$, $-(-)N-L^1-N(-L^2NR^3R^4)(-L^2NR^5-)$ e $(-NR^4L^1-)_3N$;

o grupo organofuncional tetravalente é selecionado do grupo que consiste em $-(-)C(-O-)C(-)-$, $-(-)NC(=O)N(-)-$, $-(-)NC(=S)N(-)-$, melamino tetravalente, $-(-)N-L^1-N(-)-$, $(-NR^4)_4-L^1$, $(-NR^4)_2-L^1-N(-)-$, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-NR^3-$, $-(-)N-L^1-NR^4-L^2(-)-$, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-NR^4R^3$, $-NR^4-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-NR^3-$, $-(-)N-L^1-NR^4-L^2-NR^3-L^3-N(-)-$ e $-(-)N-L^1-N(-L^2NR^3-)_2$;

e

o grupo organofuncional polivalente é selecionado do grupo que consiste em grupos hidrocarbonetos polivalentes, $(-NR^3)(-N-)_2C_3N_3$, $(-N-)_3C_3N_3$, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-N(-)-$, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-NR^3-$, $-(-)N-L^1-NR^3-L^2-N(-)-L^3-N(-)-$, $[-(-)N-L^1-]_2N-L^2NR^3-$, $-(-)N-L^1-N(-)-L^2-N(-)-L^3-N(-)-$ e $[-(-)N-L^1-]_3$,

em que cada ocorrência de L^1 , L^2 e L^3 é selecionada independentemente do conjunto de estruturas dadas acima para G, cada ocorrência de R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} e R^{11} é independentemente dada por uma das estruturas listadas acima para R e x é independentemente um número inteiro de 1 a 10; com as condições de que o silano de Fórmula (1) contenha pelo menos uma ocorrência de Z^c e que, mediante hidrólise de

seus sítios hidrolisáveis, produz uma reduzida quantidade de composto orgânico volátil em comparação com aquela produzida pela hidrólise de um silano possuindo um número equivalente de sítios hidrolisáveis, todos os quais são grupos alcóxi hidrolisáveis; e

b) reticular o polímero por exposição do polímero às condições de hidrólise/condensação.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do polímero ser selecionado do grupo que consiste em um homopolímero de polietileno, polipropileno, polibutadieno, polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade linear, policloreto de vinila, policloreto de vinilideno, polietileno clorado; um copolímero derivado de dois ou mais de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno e deceno; copolímero selecionado do grupo que consiste em etileno copolimerizado com um ou mais outro monômero etilenicamente insaturado, ácido carboxílico etilenicamente insaturado, éster de ácido carboxílico etilenicamente insaturado e anidrido de ácido dicarboxílico etilenicamente insaturado; borracha com base em olefina de borracha etileno propileno (EP), borracha de monômero etileno-propileno-dieno (EDPM) e borracha de estireno butadieno (SRB); e resina de ionômero.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por um dos seguintes (a) - (i):

(a) Y é um organofuncional univalente; ou

(b) G é selecionado a partir do grupo que consiste

em dietileno cicloexano, 1,2,4-trietileno cicloexano, dietileno benzeno, fenileno, $-(CH_2)_m-$, em que m é 1 a 12 e $CH_2(CH_2)_qCH(CH_3)-$, em que q é zero a 17; ou

(c) R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} e R^{11} são independentemente selecionados do grupo que consiste em metila, etila, propila, isopropila, octenila, cicloexila, butila, fenila, benzila, tolila, alila, metoxietila, etoxietila, dimetilaminoetila e cianoetila; ou

(d) R^{10} e R^{11} são, cada um, independentemente, selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, metila e etila; ou

(e) R^1 e R^2 são, independentemente, selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, metila, etila e propila; ou

(f) R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 são, independentemente, selecionados do grupo que consiste em fenila, metila, butila, H e etila; ou

(g) X é selecionado do grupo que consiste em metóxi, etóxi, isobutóxi, propóxi, isopropóxi, acetóxi, metoxietóxi, oximato e grupos alcóxi monovalentes derivados de dióis; ou

(h) Z^b e Z^c são selecionados do grupo que consiste em grupos alcóxi bivalentes derivados dos dióis consistindo em etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol; ou

(i) v é 0, X é $RO-$ ou $RC(=O)-$, R é uma alquila de C_1 a C_4 ou H, e G é uma alquila bivalente de cadeia linear

de 2 a 18 átomos de carbono.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que

o grupo organofuncional univalente é selecionado a partir do grupo que consiste em $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CHR}=\text{CH}-$, $\text{CR}_2=\text{CH}-$, mercapto, acrilóxi, metacrilóxi, acetóxi, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, maleimida, maleato, maleato substituído, fumarato, $-\text{CN}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^4$ e $-\text{NR}^4\text{R}^5$;

o grupo organofuncional divalente é selecionado do grupo que consiste em $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}_x-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^4-$;

o grupo trivalente organofuncional é selecionado do grupo que consiste em melamino trivalente e cianurato trivalente;

em que cada ocorrência de R^4 , R^5 e R^6 é independentemente R , em que R é selecionado independentemente do conjunto de grupos que consiste em hidrogênio; grupos alquila, grupos alquenila, grupos arila e grupos aralquila de cadeia linear, cíclica e ramificada contendo de 1 a 20 átomos de carbono; e componentes moleculares obtidos por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono contendo de 1 a 20 átomos de carbono; e x é independentemente um número inteiro de 1 a 10.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o grupo dialcóxi Z^c é representado pela fórmula:



em que R^{10} e R^{11} são cada um, independentemente,

selecionados de um grupo que consiste em hidrogênio, metila e etila.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa (a) do processo para introduzir um silano na estrutura de um polímero termoplástico compreende:

A) combinar sob condições substancialmente isentas de umidade:

- (i) polímero base termoplástico;
 - (ii) polímero de veículo sólido;
 - (iii) silano hidrolisável de formula:
- $$[Y[-G(-SiX_uZ^b_vZ^c_w)_s]_r]_n \quad (\text{Fórmula 1})$$

em que

cada ocorrência de G é independentemente selecionada de um conjunto de grupos que consiste em um grupo polivalente derivado por substituição de um ou mais átomos de hidrogênio de um grupo alquila, alquenila, arila e aralquila; e um componente molecular que pode ser obtido por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono, com G contendo de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo que consiste em -Cl, -Br, R^1O- , $R^1C(=O)O-$, $R^1R^2C=NO-$, R^1R^2NO- ou R^1R^2N- , $-R^1$, $-(OSiR^1R^2)_t(OSiR^1R^2R^3)$, e $-O(R^{10}CR^{11})_fOH$, em que cada ocorrência de R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} e R^{11} é independentemente R;

cada ocorrência de Z^b é independentemente $(-O-)_0,5$, e $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_0,5$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é, independentemente, R;

cada ocorrência de Z^c é independentemente dada por $-O(R^{10}CR^{11})_fO-$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é independentemente R ;

cada ocorrência de R é selecionada, independentemente, do conjunto de grupos que consiste em hidrogênio; grupos alquila, grupos alquenila, grupos arila e grupos aralquila de cadeia linear, cíclica e ramificada, contendo de 1 a 20 átomos de carbono; e componentes moleculares obtidos por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono contendo de 1 a 20 átomos de carbono;

cada ocorrência do subscrito f é um número inteiro de 1 a 15,

cada ocorrência de n é um número inteiro de 1 a 100, com a condição que quando n é maior que 1, v é maior que 0 e todas as valências para Z^b têm um átomo de silício ligado a elas;

cada ocorrência do subscrito u é um número inteiro de 0 a 3;

cada ocorrência do subscrito v é um número inteiro de 0 a 3;

cada ocorrência do subscrito w é um número inteiro de 0 a 1, com a condição que $u+v+2w=3$;

cada ocorrência do subscrito r é um número inteiro de 1 a 6;

cada ocorrência do subscrito t é um número inteiro de 0 a 50;

cada ocorrência do subscrito s é um número inteiro de 1 a 6; e

cada ocorrência de Y é selecionada do grupo que consiste em $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CHR}=\text{CH}-$, $\text{CR}_2=\text{CH}-$, mercapto, acrilóxi, metacrilóxi, com a condição de que o silano de Fórmula I contenha pelo menos uma ocorrência de Z^c ,

(iv) um gerador de radicais livres, e, opcionalmente,

(v) catalisador para as reações de hidrólise/condensação de silano (iii) quando o silano (iii) é exposto à umidade;

B) aquecer a combinação resultante da etapa (A), a uma temperatura acima do ponto de fusão cristalino do polímero base (i) para enxertar silano (iii) no polímero base (i).

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** por um dos seguintes (i) - (viii):

(i) etapa (A) é conduzida por:

a1) combinar o polímero de veículo (ii), silano (iii) e gerador de radicais livres (iv) para proporcionar uma pré-mistura na qual o silano (iii) e o gerador de radicais livres (iv) são incorporados no polímero de veículo (ii); e,

a2) combinar a pré-mistura resultante da etapa (a1) com o polímero base (i), opcionalmente com catalisador (v); ou

(ii) o polímero de veículo (ii) representa de 0,01 a 40% em peso do peso combinado do polímero base (i) e do polímero de veículo (ii); ou

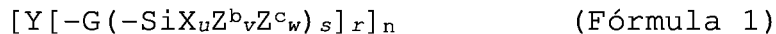
(iii) o polímero de veículo (ii) representa de

0,01 a 20% em peso do peso combinado do polímero base (i) e do polímero de veículo (ii); ou

(iv) o polímero base termoplástico (i) é selecionado do grupo que consiste em homopolímeros e copolímeros de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno e deceno; ou

(v) o polímero de veículo (ii) é selecionado do grupo que consiste em copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade linear, um homopolímero de uma alfa-olefina tendo de 2 a 6 átomos de carbono e um copolímero de duas alfa-olefinas; ou

(vi) o silano (iii) tem a fórmula geral:



em que:

cada ocorrência de G é independentemente selecionada de um conjunto de grupos que compreende um grupo polivalente derivado por substituição de um ou mais átomos de hidrogênio de um grupo alquila, alquenila, arila e aralquila; e um componente molecular que pode ser obtido por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono, com G contendo de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo que consiste em $R^{10}O-$ e $-O(R^{10}CR^{11})_fOH$, em que cada ocorrência de R^1 , R^{10} e R^{11} é independentemente R;

cada ocorrência de Z^b é independentemente $(-O-)_0,5$, e $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_0,5$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é, independentemente, R;

cada ocorrência de Z^c é independentemente dada por $-O(R^{10}CR^{11})_fO-$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é independentemente R ;

cada ocorrência de R é selecionada, independentemente, do conjunto de grupos compreendendo hidrogênio; grupos alquila grupos alquenila, grupos arila e grupos aralquila de cadeia linear, cíclica ou ramificada, contendo de 1 a 20 átomos de carbono; e componentes moleculares obtidos por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono contendo de 1 a 20 átomos de carbono;

cada ocorrência do subscrito f é um número inteiro de 1 a 15;

cada ocorrência de n é um número inteiro de 1 a 100, com a condição que quando n é maior que 1, v é maior que 0 e todas as valências para Z^b têm um átomo de silício ligado a elas;

cada ocorrência do subscrito u é um número inteiro de 0 a 3;

cada ocorrência do subscrito v é um número inteiro de 0 a 3;

cada ocorrência do subscrito w é um número inteiro de 0 a 1, com a condição que $u+v+2w=3$;

cada ocorrência do subscrito r é um número inteiro de 1 a 6;

cada ocorrência do subscrito t é um número inteiro de 0 a 50;

cada ocorrência do subscrito s é um número inteiro de 1 a 6; e

cada ocorrência de Y é selecionado do grupo que consiste em $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CHR}=\text{CH}-$, $\text{CR}_2=\text{CH}-$, acrilóxi e metacrilóxi, com a condição de que cada silano de Fórmula (1) contenha pelo menos uma ocorrência de Z^c ; ou

(vii) o gerador de radicais livres (iv) é selecionado do grupo que consiste em peróxidos orgânicos, compostos azo e perésteres; ou

(viii) o catalisador opcional (v) é selecionado do grupo que consiste em dilaurato de dibutil estanho, diacetato de dibutil estanho, octanoato de dibutil estanho, maleato de dioctil estanho, óxido de dibutil estanho, titânio-2-etilhexóxido e qualquer combinação destes.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (a1), o silano (iii) e o gerador de radicais livres (iv) são combinados, a combinação resultante é, depois disso, combinada com o polímero de veículo (ii) para proporcionar a pré-mistura; ou

na etapa (a2), o polímero base (i) e o catalisador (v) são combinados, a combinação resultante é, depois disso, combinada com a pré-mistura resultante da etapa (a1).

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (a2), o polímero base (i) e o catalisador (v) são combinados, a combinação resultante é, depois disso, combinada com a pré-mistura resultante da etapa (a1).

10. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na parte (vi), um dos seguintes (a) - (g):

(a) Y é selecionado do grupo que consiste em $\text{CH}_2=\text{CH}-$ e metacrilóxi; ou

(b) G é selecionado do grupo que consiste em dietileno cicloexano, 1,2,4-trietileno ciclohexano, dietileno benzeno, fenileno, $-(\text{CH}_2)_m-$, em que m é 1 a 12 e $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{CH}_3)-$, em que q é zero a 17; ou

(c) R, R^1 , R^{10} e R^{11} são independentemente selecionados do grupo que consiste em metila, etila, propila, isopropila, octenila, ciclohexila, butila, fenila, benzila, tolima, alila, metoxietila, etoxietila, dimetilaminoetila e cianoetila; ou

(d) R^{10} e R^{11} são, cada um, independentemente, selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, metila e etila; ou

(e) R^1 é selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, metila, etila e propila; ou

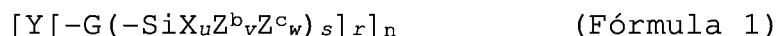
(f) X é selecionado do grupo que consiste em metóxi, etóxi, isobutóxi, propóxi, isopropóxi; ou

(g) Z^b e Z^c são selecionados do grupo que consiste em grupos alcóxi bivalentes derivados dos dióis consistindo em etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na parte (a), o grupo organofuncional univalente é $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

12. Polímero reticulado **CARACTERIZADO** por ser preparado pelo processo conforme definido na reivindicação 1,

em que o polímero é produzido pelo processo que compreende introduzir na estrutura do polímero termoplástico a ser reticulado, sob condições substancialmente anidras, um silano de fórmula:



em que:

cada ocorrência de G é independentemente selecionada de um conjunto de grupos que consiste em um grupo polivalente derivado por substituição de um ou mais átomos de hidrogênio de um grupo alquila, alquenila, arila e aralquila; e um componente molecular que pode ser obtido por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono, com G contendo de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo que consiste em -Cl, -Br, R^1O- , $R^1C(=O)O-$, $R^1R^2C=NO-$, R^1R^2NO- ou R^1R^2N- , $-R^1$, $-(OSiR^1R^2)_t(OSiR^1R^2R^3)$, e $-O(R^{10}CR^{11})_fOH$, em que cada ocorrência de R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} e R^{11} é independentemente R;

cada ocorrência de Z^b é independentemente $(-O-)_{0,5}$, e $[-O(R^{10}CR^{11})_fO-]_{0,5}$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é independentemente R;

cada ocorrência de Z^c é independentemente dada por $-O(R^{10}CR^{11})_fO-$, em que cada ocorrência de R^{10} e R^{11} é independentemente R;

cada ocorrência de R é selecionada, independentemente, do conjunto de grupos que consiste em hidrogênio; grupos alquila, grupos alquenila, grupos arila e grupos aralquila de cadeia linear, cíclica e ramificada, contendo

de 1 a 20 átomos de carbono; e componentes moleculares obtidos por remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um heterocarbono contendo de 1 a 20 átomos de carbono;

cada ocorrência do subscrito f é um número inteiro de 1 a 15;

cada ocorrência de n é um número inteiro de 1 a 100, com a condição que quando n é maior que 1, v é maior que 0 e todas as valências para Z^b têm um átomo de silício ligado a elas;

cada ocorrência do subscrito u é um número inteiro de 0 a 3;

cada ocorrência do subscrito v é um número inteiro de 0 a 3;

cada ocorrência do subscrito w é um número inteiro de 0 a de 1, com a condição que $u+v+2w=3$,

cada ocorrência do subscrito r é um número inteiro de 1 a 6,

cada ocorrência do subscrito t é um número inteiro de 0 a 50;

cada ocorrência do subscrito s é um número inteiro de 1 a 6; e

cada ocorrência de Y é um grupo organofuncional univalente, bivalente, trivalente, tetravalente ou polivalente de valência r , em que:

o grupo organofuncional univalente é selecionado a partir do grupo que consiste em $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CHR}=\text{CH}-$, $\text{CR}_2=\text{CH}-$, mercapto, acrilóxi, metacrilóxi, acetóxi, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $-\text{CR}^6(-\text{O}-)\text{CR}^4\text{R}^5$, $-\text{OH}$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5$, -

$\text{OC}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{SR}^5$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{OR}^5$, $-\text{OC}(=\text{S})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{SR}^5$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{NR}^4\text{R}^5$, maleimida, maleato, maleato substituído, fumarato, fumarato substituído, $-\text{CN}$, citraconimida, $-\text{OCN}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{SCN}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{OR}^4$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$; $-\text{I}$, $-\text{SR}^4$, $-\text{S}-\text{SR}^4$, $-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SR}^4$, $-\text{S}_x\text{R}^4$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{OR}^4$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{SR}^4$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{SR}^4$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{NR}^5\text{R}^6$, $\text{R}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5-$, $\text{R}^4\text{C}(=\text{S})\text{NR}^4$, melamina, cianurato, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^4$, $-\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1(-\text{NR}^5\text{R}^6)_2$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1(\text{NR}^5\text{R}^6)_3$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6-\text{L}^3-\text{NR}^7\text{R}^8$ e $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{N}(-\text{L}^2\text{NR}^5\text{R}^6)_2$;

o grupo organofuncional bivalente é selecionado do grupo que consiste em $-(\text{--})\text{C}(\text{--O--})\text{CR}^4\text{R}^5$, $-\text{CR}^5(\text{--O--})\text{CR}^4-$, $-\text{O}(\text{R}^{10}\text{CR}^{11})\text{R}^5-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{O})\text{OR}^5$, $-\text{OC}(=\text{O})\text{NR}^4-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{O})\text{SR}^5$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{NR}^4-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{S})\text{OR}^5$, $-\text{OC}(=\text{S})\text{NR}^4-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{S})\text{SR}^5$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{NR}^4-$, $-\text{O}-$, maleato, maleato substituído, fumarato, fumarato substituído, $-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{S}_x-$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{O}-$, $-\text{SC}(=\text{S})\text{S}-$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{S}-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{O})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{S})\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{S})\text{NR}^5-$, $\text{R}^4\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{--})-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^4-$, $\text{R}^4\text{C}(=\text{S})\text{N}(\text{--})-$, melamina divalente, cianurato bivalente, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^4-$, $-(\text{--})\text{N}-\text{L}^1-\text{NR}^4\text{R}^5$, $\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-$, $(\text{--})\text{NR}^4)_2-\text{L}^1-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-(\text{--})\text{N}-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{N}(\text{--})-\text{L}^2-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6-$, $-(\text{--})\text{N}-\text{L}^1-(\text{NR}^5\text{R}^6)_3$, $(-\text{NR}^4)_2-\text{L}^1-(\text{NR}^5\text{R}^6)_2$, $-(\text{--})\text{N}-\text{L}^1-\text{NR}^4-\text{L}^2-\text{NR}^5-\text{L}^3-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{N}(\text{--})-\text{L}^2-\text{NR}^5-\text{L}^3-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{N}(\text{--})-\text{L}^3-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{NR}^4-\text{L}^1-\text{NR}^5-\text{L}^2-\text{NR}^6-\text{L}^3-\text{NR}^7-$, $-(\text{--})\text{N}-\text{L}^1-\text{N}(-\text{L}^2\text{NR}^5\text{R}^6)_2$ e $(-\text{NR}^4\text{L}^1-)_2\text{N}-\text{L}^2\text{NR}^5\text{R}^6$;

o grupo trivalente organofuncional é selecionado do grupo que consiste em $-(\text{--})\text{C}(\text{--O--})\text{CR}^4-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{O})\text{O}$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{O})\text{S}-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{S})\text{O}-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{S})\text{S}-$, $-(\text{--})\text{NC}(=\text{O})\text{NR}^4-$, $-(\text{--})$

NC(=S)NR⁴-, -C(=O)N(-)-, -C(=S)N(-)-, melamino trivalente; cianurato trivalente, -N(-)-, -(-)N-L¹-NR⁴-, (-NR⁴)₃-L¹, (-NR⁴)₂-L¹-NR⁵-, -(-)N-L¹-N(-)-L²-NR³R⁴, -NR⁴-L¹-N(-)-L²-NR⁵-, -(-)N-L¹-NR⁴-L²-NR⁵-, -(-)N-L¹-N(-)-L²-NR⁵-L³-NR³R⁴, -NR⁴-L¹-N(-)-L²-N(-)-L³-NR³R⁴, -(-)N-L¹-NR⁵-L²-N(-)-L³-NR³R⁴, -NR⁴-L¹-N(-)-L²-NR³-L³-NR⁴-, -(-)N-L¹-N(-L²NR³R⁴)(-L²NR⁵-) e (-NR⁴L¹-)₃N;

o grupo organofuncional tetravalente é selecionado do grupo que consiste em -(-)C(-O-)C(-)-, -(-)NC(=O)N(-)-, -(-)NC(=S)N(-)-, melamino tetravalente, -(-)N-L¹-N(-)-, (-NR⁴)₄-L¹, (-NR⁴)₂-L¹-N(-)-, -(-)N-L¹-N(-)-L²-NR³-, -(-)N-L¹-NR⁴-L²(-)-, -(-)N-L¹-N(-)-L²-N(-)-L³-NR⁴R³, -NR⁴-L¹-N(-)-L²-N(-)-L³-NR³-, -(-)N-L¹-NR⁴-L²-NR³-L³-N(-)- e -(-)N-L¹-N(-L²NR³-)₂; e

o grupo organofuncional polivalente é selecionado do grupo que consiste em grupos hidrocarbonetos polivalentes, (-NR³)(-N-)₂C₃N₃, (-N-)₃C₃N₃, -(-)N-L¹-N(-)-L²-N(-)-, -(-)N-L¹-N(-)-L²-N(-)-L³-NR³-, -(-)N-L¹-NR³-L²-N(-)-L³-N(-)-, [-(-)N-L¹-]₂N-L²NR³-, -(-)N-L¹-N(-)-L²-N(-)-L³-N(-)- e [-(-)N-L¹-]₃,

em que cada ocorrência de L¹, L² e L³ é selecionada independentemente do conjunto de estruturas dadas acima para G, cada ocorrência de R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰ e R¹¹ é independentemente dada por uma das estruturas listadas acima para R e x é independentemente um número inteiro de 1 a 10; com as condições de que o silano de Fórmula (1) contenha pelo menos uma ocorrência de Z^c e que, mediante hidrólise de seus sítios hidrolisáveis, produz uma reduzida quantidade de composto orgânico volátil em comparação com aquela produzida

pela hidrólise de um silano possuindo um número equivalente de sítios hidrolisáveis, todos os quais são grupos alcóxi hidrolisáveis.

FIG. 1

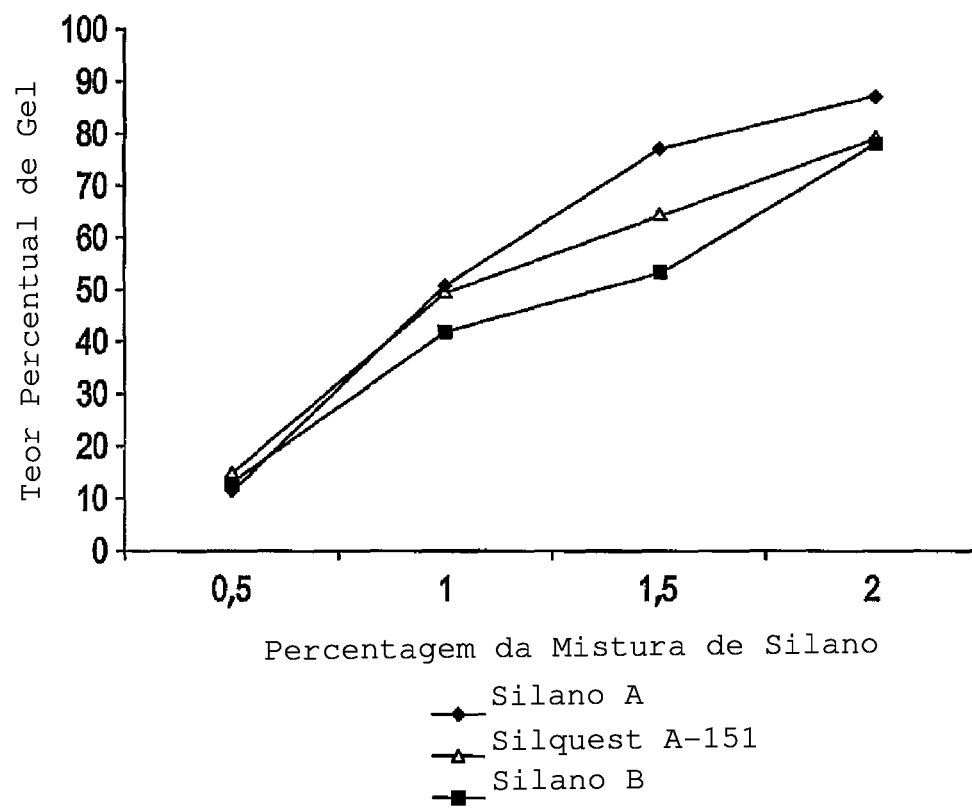


FIG. 2

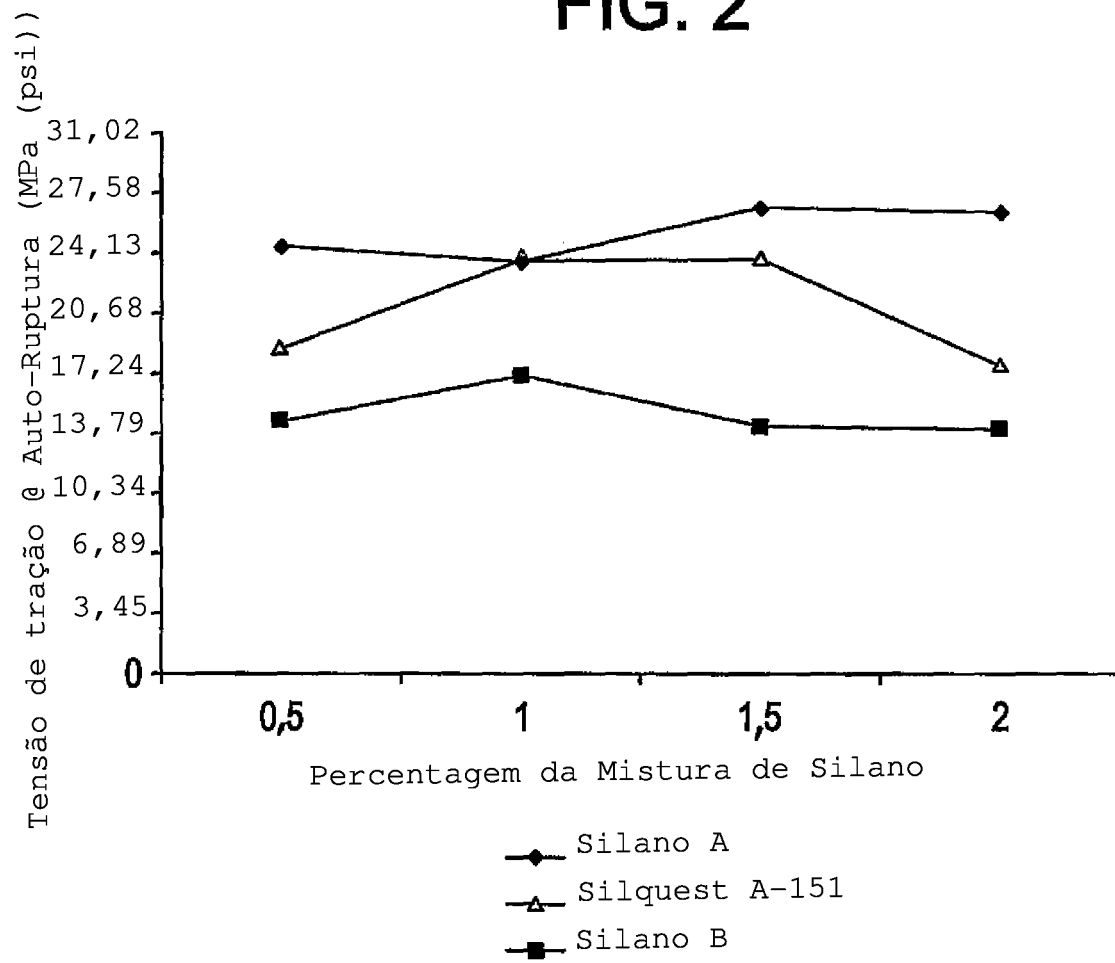


FIG. 3

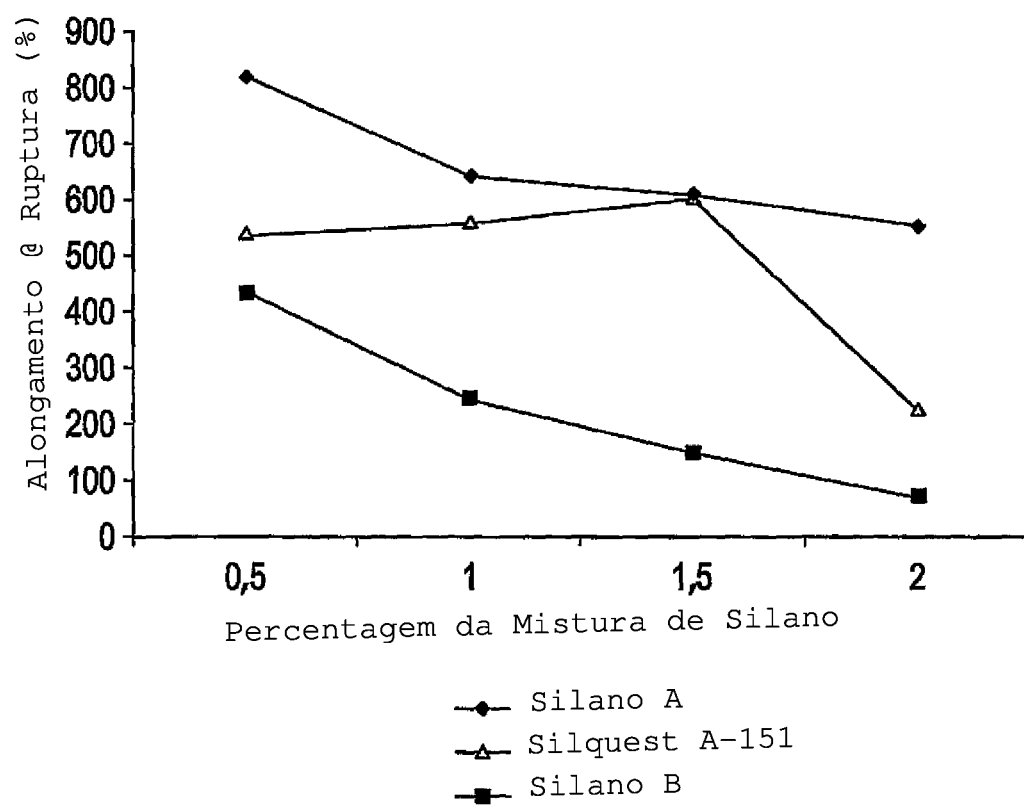


FIG. 4

