



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

(11) BR 112014007102-0 B1



(22) Data do Depósito: 14/09/2012

(45) Data de Concessão: 03/03/2020

(54) Título: PLASTIFICANTE, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA E CONDUTOR REVESTIDO

(51) Int.Cl.: C08K 5/1515; H01B 3/44; C08K 5/101; C08K 5/103; C08L 27/06.

(30) Prioridade Unionista: 30/09/2011 US 61/541,323.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): ROBERT F. EATON; MANISH K. MUNDRA; ABHIJIT GHOSH-DASTIDAR.

(86) Pedido PCT: PCT US2012055307 de 14/09/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/048771 de 04/04/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/03/2014

(57) Resumo: RESUMO PLASTIFICANTE, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA E CONDUTOR REVESTIDO A presente invenção refere-se a um plastificante, a uma composição polimérica contendo o plastificante, e a condutores revestidos com a composição polimérica. O plastificante inclui uma mistura de um óleo de soja epoxidado e de um metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado. O metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado tem um índice de oxirano igual ou maior que 6,8%. O plastificante, a composição polimérica, e o condutor revestido retêm a cor durante o envelhecimento térmico. 1/1

"PLASTIFICANTE, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA E CONDUTOR REVESTIDO"Campo técnico

[001] A presente invenção refere-se a um plastificante com retenção de cor durante envelhecimento térmico.

Técnica anterior

[002] Plastificantes são compostos ou misturas de compostos, adicionados a resinas poliméricas para conferir maciez e flexibilidade. Diésteres de ácido ftálico (também conhecidos como "ftalatos") são plastificantes conhecidos em muitos produtos poliméricos flexíveis, tais como os produtos poliméricos formados a partir de cloreto de polivinila (PVC) e outros polímeros vinílicos. Exemplos de plastificantes de ftalato comuns incluem diisononil ftalato (DINP), dialil ftalato (DAP), di-2-etilexil-ftalato (DEHP), dioctil ftalato (DOP) e diisodecil ftalato (DIDP). Outros plastificantes comuns, utilizados para aplicações à alta temperatura, são os trimelitatos e poliésteres adípicos. Misturas de plastificantes são frequentemente utilizadas para obter propriedades ótimas.

[003] Os plastificantes de ftalato vêm sendo objeto de intensa vigilância por grupos de interesse público preocupados com o impacto ambiental negativo dos ftalatos e dos potenciais riscos à saúde humana (especialmente em crianças) por exposição aos ftalatos.

[004] Um conhecido plastificante isento de ftalato para uso em formulações de cloreto de polivinila (PVC) é o óleo de soja epoxidado. Um número crescente de aplicações requer plastificante isento de ftalato para reter a cor quando submetidas ao calor. Porém, o óleo de soja epoxidado desbotá quando submetido ao calor.

[005] Consequentemente, persiste a necessidade de um plastificante que contenha pouco ou nenhum ftalato, e que apresente reduzida ou nenhuma descoloração quando submetido ao calor.

Sumário

[006] O presente relatório refere-se a um plastificante, uma composição polimérica contendo o plastificante, e condutores revestidos com a composição polimérica. O plastificante e a composição polimérica retêm a cor durante envelhecimento térmico.

[007] Em uma concretização, é provido um plastificante que inclui uma mistura de um óleo de soja epoxidado e um metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado. O metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado tem um índice de oxirano igual ou maior que 6,8%. O plastificante possui um índice de APHA de 250 a 650 quando envelhecido termicamente a uma temperatura de 190°C por 100 minutos.

[008] Em uma concretização, é provida uma composição polimérica que inclui uma resina de cloreto de vinila e um plastificante. O plastificante é a mistura de óleo de soja epoxidado e metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado descritos acima. A composição polimérica tem um Índice de Amarelamento menor que 165 quando envelhecido termicamente a 190°C por 100 minutos.

[009] Em uma concretização, um condutor revestido é provido e inclui um condutor e um revestimento sobre o condutor. O revestimento é formado pela composição polimérica composta de resina de cloreto de vinila e do plastificante. O plastificante é a mistura de óleo de soja epoxidado e de metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado

descritos acima. O revestimento tem um Índice de Amarelamento inferior a 165 quando envelhecido termicamente a 190°C por 100 minutos.

[010] Uma vantagem da presente invenção é um plastificante isento de ftalato com retenção de cor quando submetido ao calor.

[011] Uma vantagem da presente invenção é uma composição polimérica plastificada isenta de ftalato com retenção de cor quando submetida ao calor.

Descrição detalhada

1. Plastificante

[012] A presente invenção provê um plastificante. Em uma concretização, um plastificante é provido e inclui uma mistura de um óleo de soja epoxidado e de um metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado (TeFAME). O TeFAME tem um índice de oxirano igual ou maior que 6,8%. A mistura tem um índice de APHA de 250 a 650 quando envelhecido termicamente a 190°C por 100 minutos.

[013] "Plastificante" é uma substância que reduz o módulo e a resistência à tração e aumenta a flexibilidade, alongamento, resistência ao impacto, e a resistência ao rasgo da resina polimérica (tipicamente um polímero termoplástico) à qual é adicionado. O plastificante pode também reduzir o ponto de fusão da resina polimérica, diminuindo a temperatura de transição vítreia e aumentando a processabilidade da resina polimérica à qual é adicionado. Em uma concretização, o plastificante da presente invenção é um plastificante isento de ftalato, ou de outra forma desprovido de ftalato.

[014] O plastificante é uma mistura de óleo de soja epoxidado e TeFAME. O termo "óleo de soja epoxidado" (ou

"eSO"), conforme aqui utilizado, é um óleo de soja contendo pelo menos uma porção ácido graxo que compreende pelo menos um grupo epóxido. "Grupo epóxido" é um éter cíclico de três membros (também denominado oxirano ou óxido de alquíleno) no qual o átomo de oxigênio é unido a cada um dos dois átomos de carbono que já estão ligados entre si. A epoxidação pode ocorrer por meio de reação do óleo natural com ácido percarboxílico e/ou outros compostos de peroxi.

[015] Um "metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado" (ou "TeFAME"), conforme aqui citado, é um metil éster de ácido graxo epoxidado preparado através da transesterificação de eSO. Um "metil éster de ácido graxo epoxidado" (ou "eFAME") é um metil éster de ácido carboxílico C₄-C₂₄ (saturado ou insaturado) com pelo menos um grupo epóxido. Esterificação é um processo no qual dois reagentes, tipicamente um ácido (tal como ácido graxo) e um álcool, são reagidos entre si para formar um éster. Transesterificação é um processo de permitar o grupo R" orgânico de um éster por um grupo orgânico R' de um álcool. O TeFAME é produzido através da transesterificação de eSO com metanol e um catalisador, tal como um ácido ou catalisador base.

[016] Em uma concretização, o TeFAME tem um índice de oxirano maior que 6,8% a 13,6% ou 10,1% ou 7,4%.

[017] O eSO e o TeFAME são misturados para formar um plastificante. O plastificante possui um índice de APHA de 20, ou 40 a 80, ou 60, antes do envelhecimento térmico.

[018] Em uma concretização, o plastificante é formado misturando-se de 35 por cento em peso (% em peso) a 65% empeso do eSO com 65% em peso a 35% em peso do TeFAME. A porcentagem em peso é baseada no peso total do plastificante.

[019] Em outra concretização, o plastificante é formado misturando-se de 25% em peso a 75% em peso de eSO com uma porcentagem de 75% em peso a 25% em peso de TeFAME.

[020] Em uma concretização, o processo inclui adicionar um antioxidante ao plastificante. Exemplos não restritivos de antioxidante incluem Irganox® 1076 (Octadecil-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato), Baeropan 9754KA (sabão metálico misto de sais de ácido graxo de cálcio e zinco), e Lowinox® TBP-6 (2,2'-tiobis(6-t-butil-4-metilfenol)).

[021] O plastificante da presente invenção pode compreender duas ou mais concretizações aqui descritas.

2. Composição Polimérica

[022] A presente invenção provê uma composição polimérica que, em uma concretização, inclui uma resina de cloreto de vinila e o plastificante, conforme acima descrito. A composição polimérica tem um Índice de Amarelamento menor que 165 quando envelhecida termicamente a 190°C por 100 minutos. Em outra concretização, a composição polimérica tem um Índice de Amarelamento de 130 a menos que 165 quando envelhecida termicamente a 190°C por 100 minutos.

[023] O termo "resina de cloreto de vinila", conforme aqui utilizado, refere-se a um polímero de cloreto de vinila, tal como cloreto de polivinila (PVC), ou um copolímero de cloreto de vinila tal como copolímero de cloreto de vinila/acetato de vinila, copolímero de cloreto de vinila/cloreto de vinilideno, copolímero de cloreto de vinila/etileno ou um copolímero preparado enxertando-se cloreto de vinila em copolímero de etileno/acetato de vinila. A resina de cloreto de vinila pode também incluir uma mistura polimérica do polímero de cloreto de vinila ou do copolímero de cloreto de

vinila acima citados com outros polímeros miscíveis ou compatíveis incluindo, embora sem restrição, polietileno clorado, poliuretano termoplástico, polímeros olefínicos, tais como polímero metacrílico ou polímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

[024] Em uma concretização, a resina de cloreto de vinila é cloreto de polivinila (PVC). O PVC é conhecido por ser termoplástico em vez de termofixo.

[025] Em uma concretização, a composição polimérica inclui de 65% em peso a 85% em peso de resina de cloreto de vinila, e de 35% em peso a 15% em peso do plastificante. Em outra concretização, a composição polimérica inclui 75% em peso de resina de cloreto de vinila e 25% em peso do plastificante. A porcentagem em peso baseia-se no peso total da composição polimérica com o total sendo 100%.

[026] Em uma concretização, a composição polimérica inclui 75% em peso de resina de cloreto de vinila, 12,5% em peso de eSO e 12,5% em peso de TeFAME. A porcentagem em peso baseia-se no peso total da composição polimérica.

[027] Em uma concretização, a composição polimérica inclui um antioxidante em uma quantidade de 0,01% em peso a 5% em peso com base no peso da composição polimérica.

3. Aditivo

[028] A composição polimérica pode incluir um ou mais dos seguintes aditivos opcionais: uma carga, um retardante de chama, um estabilizante térmico, um agente antigotejamento, um corante, um lubrificante, um polietileno de baixo peso molecular, um estabilizante de luz de amina impedida, um absorvente de luz UV, um agente de cura, um reforço, um retardante, um auxiliar de processamento, um agente de

acoplamento, um agente antiestático, um agente nucleante, um agente deslizante, um agente de controle de viscosidade, um promotor de pega, um agente antibloqueio, um surfactante, um óleo diluente, um captador de ácido, um desativador de metal, e qualquer combinação dos mesmos.

[029] O depositante descobriu surpreendentemente que o plastificante da presente invenção composto de eSO e TeFAME, inesperadamente provê um plastificante com retenção de cor quando envelhecido termicamente.

[030] A composição polimérica da presente invenção pode compreender duas ou mais concretizações aqui descritas.

4. Condutor Revestido

[031] O presente relatório provê um condutor revestido. O condutor revestido inclui um condutor e um revestimento sobre o condutor, sendo o revestimento formado da composição polimérica acima descrita.

[032] "Condutor", conforme aqui utilizado, é um ou mais fio(s) ou fibra(s) para conduzir calor, luz e/ou eletricidade. O condutor pode ser monofio/monofibra ou um multifio/multifibra, podendo ter a forma filamentar ou tubular. Exemplos não restritivos de condutor adequado incluem metais tais como prata, ouro, cobre, carbono e alumínio. O condutor pode também ser fibra óptica feita de vidro ou plástico.

[033] O condutor revestido pode ser flexível, semirrígido ou rígido. O revestimento (também designado "camisa" ou "bainha" ou "isolamento") é colocado sobre o condutor ou sobre outra camada polimérica em torno do condutor.

[034] Em uma concretização, o revestimento do condutor revestido tem um Índice de Amarelamento menor que 165, ou de

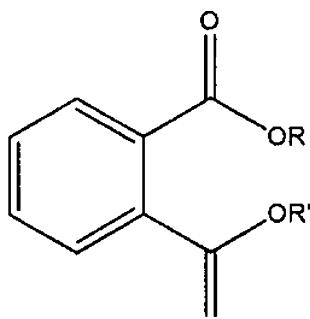
130 a menos que 165 quando o condutor revestido é envelhecido termicamente a 190°C por 100 minutos.

[035] O condutor revestido da presente invenção pode compreender duas ou mais concretizações aqui descritas.

DEFINIÇÕES

[036] Os termos "compreendendo", "incluindo", "tendo" e seus derivados não excluem a presença de nenhum componente ou procedimento adicional. O termo "consistindo essencialmente de" exclui qualquer outro componente ou procedimento, com exceção daqueles essenciais à operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente ou procedimento não especificamente citado.

[037] Em uma concretização, as composições aqui descritas são isentas de ftalato. O termo "composição isenta de ftalato", conforme aqui utilizada, é uma composição desprovida de ftalato ou de outra forma livre de ftalato. "Ftalato" é um composto que inclui a seguinte estrutura (I):



(I)

[038] onde R e R' podem ser iguais ou diferentes.

Métodos de Teste

[039] A medição de cor (American Public Health Association) é determinada de acordo com a norma ASTM E 1209 conforme citada abaixo. As normas ASTM E1209 e E313 são seguidas para padronizar os resultados.

Amostras de plastificante são preparadas e medidas utilizando o protocolo abaixo:

- . O instrumento (BYK Gardner - LCM III) é (através de painel em tela sensível ao toque) para medir os índices Hazen/Alpha
- . Cada amostra a ser medida é cuidadosamente aplicada com seringa (10 ml) em cubeta individual calibrada.
- . Cada cubeta calibrada é cuidadosamente colocada no LCS III e o botão de teste pressionado, alguns segundos após ser gerado um número Hazen/Alpha. Esse número é registrado, a amostra é então removida e colocada de volta no LCS III e medida uma segunda vez (dados registrados) e a amostra medida uma terceira vez (dados registrados).
- . A cubeta carregada é removida e colocada de lado, o LCS III é então reiniciado para medir o Índice de Amarelamento; a mesma cubeta é então medida quanto ao Índice de Amarelamento (três medições são registradas).
- . Cada cubeta é esvaziada e descartada
- . Uma nova cubeta limpa é empregada para cada amostra medida
- . Todos os dados registrados são então registrados nos Rastreadores de Amostra correspondentes

Observe que a capacidade de medição do instrumento culmina com o valor APHA de 1000.

[040] O índice de oxirano (oxigênio de oxirano) é determinado de acordo com ASTM D 165 e utilizando o procedimento abaixo provido.

O titulador Titrando 888 Metrohm com unidade de agitação 801 e software Tiamo 2.1 é usado para análise de índice de oxigênio de epóxi.

Tamanho da amostra - 0,15g

Eletrodo - eletrodo de pH

Unidade dispensadora - ácido perclórico 0,1N

Reagentes:

- . diclorometano
- . brometo de tetraetil amônio em ácido acético a 20%

Procedimento:

0,15g de amostra pesada em um béquer de 100 ml. São então adicionados 30 ml de diclorometano e 15 ml de brometo de tetraetil amônio a 20% em ácido acético. A mistura é titulada imediatamente. O índice de oxirano é calculado automaticamente por software.

[041] O Índice de Amarelamento (YI) é medido de acordo com ASTM D 1925 (com referência cruzada a ASTM E 313). Um colorímetro MiniScan XE é usado para medir YI com as seguintes condições:

Padrão: trabalho

Exibição : absoluta

Média : off

Iluminante/Observação: D65°/10° (observador padrão)

Escala de cor: XYZ

Índice: YI

[042] O colorímetro é calibrado utilizando um ladrilho de cor padrão branco e preto. O colorímetro é mantido sobre a plataforma da bancada e conectado ao conjunto suporte de copo de amostras. A plataforma é girada para que a porta de medição fique voltada para cima. Os ajustes do instrumento são carregados no analisador de acordo com as instruções do fabricante.

[043] Um copo de amostra de vidro seco e limpo é equipado com um inserto de anel preto para que assente horizontalmente no fundo do copo. O anel fixa o percurso interno do

comprimento de onda de luz através da amostra aquosa a 10 mm e exclui a luz ambiente que pode causar interferência na medição. A amostra é levemente agitada para garantir mistura homogênea. O copo de amostra de vidro é então preenchido com a amostra de plastificante até que a amostra atinge o nível do anel preto. O ladrilho de cerâmica branco é empurrado para baixo sobre o disco, através da amostra líquida, até assentar-se firmemente no topo do anel preto. O disco propicia um fundo branco para direcionar luz que percorre a amostra e que retorna ao detector. O copo de amostra preenchido é colocado sobre a porta de medição no suporte do copo de amostra para centralizá-lo sobre a porta. O copo de amostra é coberto com uma tampa opaca. A tampa opaca evita que a luz ambiente externa ao instrumento penetre no detector.

[044] Algumas concretizações do presente relatório serão agora descritas em detalhes nos Exemplos a seguir.

Exemplos

1. Preparação de Amostra

[045] Envelhecimento térmico em forno: Toda amostra de plastificante e de composição polimérica é aquecida em um forno de convecção tipo II a 190°C. As amostras são coletadas em vários intervalos de tempo e mantidas sobre a bancada para esfriar. Após 24 horas, os valores APHA e YI são medidos em cada uma dessas amostras.

2. Composições Poliméricas

[046] A Tabela 1 abaixo mostra composições poliméricas contendo PVC e plastificante.

Tabela 1 - Composições Poliméricas

Nome	Ex.Comp.1	Ex.Comp.2	Ex.Inv. 1	Ex.Inv. 2
	ESO1+eFAME diretamente epoxidado	ESO2+eFAME diretamente epoxidado	ESO1+ TeFAME	ESO2+ TeFAME
Oxyvinyl 240F (PVC)	74,85	74,85	74,85	74,85
ESO1+eFAME diretamente epoxidado (mistura 50/50)	25	0	0	0
ESO2+eFAME diretamente epoxidado (mistura 50/50)	0	25	0	0
TeFAME 1	0	0	12,5	0
ESO2	0	0	12,5	12,5
TeFAME 2	0	0	0	12,5
Bacropan 9754 KA	0,15	0,15	0,15	0,15
Total	100	100	100	100

[047] A Tabela 2 mostra os Valores do Índice de Amarelamento para composições poliméricas envelhecidas termicamente a 190°C para o período designado.

Tabela 2 - Valores YI

Nome	Tempo, min	YI, médio	Desvio padrão
Ex.Comparativo 1	0	8	0
Ex.Comparativo 1	5	22	3
Ex.Comparativo 1	10	37	1
Ex.Comparativo 1	20	133	0
Ex.Comparativo 1	30	152	0
Ex.Comparativo 1	40	187	0
Ex.Comparativo 2	0	8	0
Ex.Comparativo 2	5	23	1
Ex.Comparativo 2	10	39	1
Ex.Comparativo 2	20	128	2
Ex.Comparativo 2	30	142	1
Ex.Comparativo 2	40	172	1
Ex.Inventivo 1	0	7	0
Ex.Inventivo 1	5	11	0
Ex.Inventivo 1	10	23	0
Ex.Inventivo 1	20	89	0
Ex.Inventivo 1	30	90	1
Ex.Inventivo 1	40	163	0
Ex.Inventivo 2	0	6	0
Ex.Inventivo 2	5	12	0
Ex.Inventivo 2	10	24	0
Ex.Inventivo 2	20	94	1
Ex.Inventivo 2	30	124	0
Ex.Inventivo 2	40	138	2

[048] Os exemplos inventivos 1 e 2 (IE!-2) contêm plastificante de PVC e eSO/TeFAME. Os Exemplos Comparativos 1 e 2 contêm, PVC, eSO e eFAME. O eFAME dos Exemplos Comparativos 1 e 2 é preparado por meio de epoxidação direta. O IE1 e IE2 apresentaram inesperadamente YI mais baixo a 190°C/100 min do que os Exemplos Comparativos 1 e 2. Sem vincular-se a nenhuma teoria, acredita-se que o YI mais baixo a 190°C/100 min para IE1 e IE2 deve-se à estabilidade do TeFAME em comparação com eFAME menos estável epoxidado diretamente e presente nas amostras comparativas. Acredita-se que o índice de oxirano maior que 6,8% contribua para a estabilidade inesperada do TeFAME da presente invenção e pela

retenção de cor resultante de IE1 e IE2 quando envelhecido termicamente.

REIVINDICAÇÕES

1. Plastificante, caracterizado pelo fato de compreender:
 - uma mistura de 35% em peso a 65% em peso de um óleo de soja epoxidado e de 65% em peso a 35% em peso de um metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificado com um índice de oxirano igual ou maior que 6,8%, com base no peso total do plastificante, o plastificante tendo um valor APHA de 20 a 60 antes do envelhecimento térmico; e
 - o plastificante ter um valor APHA de 250 a 650, quando envelhecido termicamente a 190°C por 100 minutos.
2. Composição polimérica, caracterizada pelo fato de compreender:
 - uma resina de cloreto de vinila; e
 - o plastificante, conforme definido na reivindicação 1.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de ter um Índice de Amarelamento menor que 165 quando envelhecido termicamente a 190°C por 100 minutos.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina de cloreto de vinila ser um cloreto de polivinila.
5. Condutor revestido, caracterizado pelo fato de compreender:
 - um condutor;
 - um revestimento sobre o condutor, o revestimento sendo formado pela composição polimérica, conforme definida na reivindicação 2.
6. Plastificante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a mistura consistir do óleo de soja epoxidado e do metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificados.

7. Composição polimérica, caracterizada pelo fato de compreender, uma resina de cloreto de vinila, um plastificante compreendendo uma mistura de 35% em peso a 65% em peso de um óleo de soja epoxidado e de 65% em peso a 35% em peso de um óleo de soja epoxidado transesterificados tendo um índice de oxirano maior ou igual a 6,8%, com base no peso total do plastificante, o plastificante tendo um valor APHA de 20 a 60 antes do envelhecimento térmico; o plastificante ter um valor APHA de 250 a 650, quando envelhecido termicamente a 190°C por 100 minutos; e a composição polimérica ter um índice de amarelamento menor que 165 quando envelhecida a 190°C por 100 minutos.

8. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o plastificante consistir do óleo de soja epoxidado e do óleo de soja epoxidado transesterificado.

9. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de compreender de 65% em peso a 85% em peso da resina de cloreto de vinila; e de 35% a 15% em peso do plastificante.

10. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o plastificante consistir de 50% em peso de óleo de soja epoxidado e 50% em peso de óleo de soja epoxidado transesterificados com base no peso total do plastificante.

11. Plastificante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os ésteres do metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificados consistir de metil ésteres.

12. Plastificante, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de o metil éster de ácido graxo epoxidado transesterificados ser um composto alifático.