



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

(21) **PI 0712193-8 A2**

(22) Data de Depósito: 23/05/2007  
(43) Data da Publicação: 06/03/2012  
(RPI 2148)



(51) *Int.Cl.:*

C08K 5/00  
C08K 5/5415  
C08K 5/5419  
C08L 23/00  
C08L 23/04  
C08L 23/08  
C08L 23/14  
C08L 23/16

(54) **Título:** USO DE UM COMPOSTO CONTENDO SILÍCIO COMO AUXILIAR DE PROCESSAMENTO NA COMBINAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA, E UM PROCESSO PARA COMBINAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA

(30) **Prioridade Unionista:** 30/05/2006 EP 06011134.1

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

(72) **Inventor(es):** Bernt-Ake Sultan, Ola Fagrell, Roger Carlsson

(74) **Procurador(es):** Claudia Christina Schulz

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007004590 de 23/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/137756de 06/12/2007

(57) **Resumo:** USO DE UM COMPOSTO CONTENDO SILÍCIO COMO AUXILIAR DE PROCESSAMENTO NA COMBINAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA, E UM PROCESSO PARA COMBINAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA A presente invenção se refere ao uso de um composto contendo silício, como um auxiliar de processamento na combinação de composições de poliolefinas, em que o composto contendo silício tem uma estrutura de acordo com a fórmula na qual:  $(R^1)_x[Si(R^2)_y(R^3)_z]_m$  na qual:  $R^1$  que pode ser igual ou diferente, se mais um desse grupo estiver presente, é um resíduo de hidrocarbila monofuncional, ou, se  $m = 2$ , bifuncional, compreendendo de 1 a 100 átomos de carbono;  $R^2$ , que pode ser igual ou diferente, se mais um desse grupo estiver presente, é um resíduo de hidrocarbiloxi compreendendo de 1 a 100 átomos de carbono;  $R^3$  é  $-R^4SiR^pR^q$ , em que:  $p$  é 0 a 3,  $q$  é 0 a 3, com a condição de que  $p + q$  seja 3; e  $R^4 - (CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ , em que  $r$  e  $t$  são, independentemente, 1 a 3,  $s$  é 0 ou 1 e  $Y$  é um grupo heteroatômico difuncional selecionado de  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^1-$  ou  $-PR^1-$ , em que  $R^1$  e  $R^2$  são como definidos previamente; e  $x$  é 0 a 3,  $y$  é 1 a 4,  $z$  é 0 ou 1, com a condição de que  $x + y + z = 4$ ; e  $m = 1$  ou 2, e ao uso desse composto na produção de um artigo, em particular, um fio ou cabo, compreendendo essas composições de poliolefinas.



PI0712193-8

"USO DE UM COMPOSTO CONTENDO SILÍCIO COMO AUXILIAR DE PROCESSAMENTO NA COMBINAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA, E UM PROCESSO PARA COMBINAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA"

5

A presente invenção se refere ao uso de um composto contendo silício, como auxiliar de processamento na combinação de composições de poliolefinas, e a um processo para combinação de uma composição de poliolefina, compreendendo um composto contendo silício, como auxiliar de processamento.

As composições de poliolefinas compreendem freqüentemente vários componentes poliméricos, como, por exemplo, resinas de poliolefinas com diferentes propriedades, tais como diferentes pesos moleculares, ou um teor diferente de comonômero. Além do mais, aditivos orgânicos e/ou inorgânicos, tais como estabilizadores, estão usualmente presentes em uma composição de poliolefina. A natureza e a proporção dessas resinas de poliolefinas e desses aditivos são dependentes do uso particular para o qual a composição de poliolefina é elaborada.

Para obtenção de um produto final homogêneo, é importante que uma mistura muito boa dos componentes da composição de poliolefina seja alcançada, incluindo uma dispersão muito boa dos aditivos na matriz polimérica. Além  
5 do mais, também uma alta produtividade na etapa de processamento, por exemplo, uma alta produção de uma extrusora, na qual a composição é extrudada, é desejada.

Quando da combinação da composição de poliolefina por,  
10 por exemplo, extrusão, é conhecido que a mistura e, por conseguinte, a dispersão dos aditivos, pode ser aperfeiçoada por uma maior carga de energia na extrusora. Naturalmente, também uma maior produção da extrusora requer maior carga de energia nela. No entanto, devido a um  
15 aumento da temperatura da composição de poliolefina, criada por atrito, a quantidade de carga de energia e, por conseguinte, a produção da extrusora são limitadas, porque, usualmente, a composição de poliolefina começa a degradar a  
20 ter-se uma composição de poliolefina que propiciasse uma maior carga de energia em uma extrusora, e, por conseguinte, uma maior produção dela, a temperaturas mais baixas, evitando, desse modo, a degradação da poliolefina.

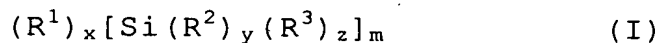
Além do mais, para evitar, tanto quanto possível, a degradação da poliolefina e maximizar a produção da extrusora, é também desejável que a composição se mantenha na extrusora o mais breve possível, isto é, é desejável  
5 diminuir o tempo de retenção na extrusora.

Finalmente, para muitas aplicações, tais como em camadas semicondutoras em cabos de voltagem média ou de alta voltagem, uma alta qualidade superficial, incluindo  
10 lisura superficial, da composição de poliolefina extrudada é necessária.

É, por conseguinte, um objeto da presente invenção proporcionar um auxiliar de processamento para uso em  
15 composições de poliolefinas, para, desse modo, aperfeiçoar as propriedades de processamento das composições de poliolefinas, em particular, resultando em uma temperatura de extrusão mais baixa e uma maior produtividade da extrusão, um menor tempo de retenção na extrusora, e uma  
20 qualidade superficial aperfeiçoada após a extrusão.

Verificou-se, surpreendentemente, que os objetos acima podem ser alcançados por uso de um composto contendo silício, como auxiliar de processamento na combinação para  
25 composições de poliolefinas.

A presente invenção proporciona, portanto, o uso de um composto contendo silício, como auxiliar de processamento na combinação de uma composição de poliolefina, em que o composto contendo silício tem uma estrutura de acordo com a fórmula:



na qual:

$R^1$ , que pode ser igual ou diferente, se mais um desse grupo estiver presente, é um resíduo de hidrocarbila monofuncional, ou, se  $m = 2$ , bifuncional, compreendendo de 1 a 100 átomos de carbono;

$R^2$ , que pode ser igual ou diferente, se mais um desse grupo estiver presente, é um resíduo de hidrocarbiloxi compreendendo de 1 a 100 átomos de carbono;

$R^3$  é  $-R^4SiR^pR^q$ , em que:

$p$  é 0 a 3, de preferência, 0 a 2;

$q$  é 0 a 3, de preferência, 1 a 3,

com a condição de que  $p + q$  seja 3; e

$R^4$  é  $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ , em que  $r$  e  $t$  são, independentemente, 1 a 3,  $s$  é 0 ou 1 e  $Y$  é um grupo heteroatômico difuncional selecionado de  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^1-$  ou  $-PR^1-$ , em que  $R^1$  e  $R^2$  são como definidos previamente; e

$x$  é 0 a 3,  $y$  é 1 a 4,  $z$  é 0 ou 1, com a condição de que  $x + y + z = 4$ ; e

$m = 1$  ou  $2$ .

O uso de acordo com a invenção resulta em um comportamento de processamento aperfeiçoado da composição de poliolefina, porque propicia, por exemplo, a extrusão de uma composição de poliolefina a uma temperatura  
5 significativamente diminuída, e, ao mesmo tempo, com uma dispersão muito boa e alta produção. Desse modo, são possíveis campanhas de produção muito mais longas.

Ainda mais, a composição após a combinação tem uma  
10 qualidade superficial muito boa, por exemplo, uma lisura superficial e um baixo teor de géis. Em particular, a alta qualidade superficial é obtida também imediatamente após a combinação do material da composição, após a unidade de combinação ter sido interrompida por um certo tempo, por  
15 exemplo, para troca de ferramenta.

Em particular, o auxiliar de processamento da invenção diminui a retenção da composição de poliolefina na unidade de combinação. A combinação inclui todas as formas de  
20 mistura em fusão de composições de poliolefinas, incluindo a produção de pelotas ou artigos finais.

A combinação da composição de poliolefina é feita, de preferência, por extrusão.

De preferência, o composto contendo silício tem uma alta compatibilidade com a composição polimérica, que significa que mesmo após tratamento da composição, a uma temperatura elevada por várias horas, a grande parte do  
5 composto contendo silício não volatiliza da composição. A compatibilidade do composto contendo silício pode ser ajustada por seleção adequada de especialmente o grupo  $R^1$ , que deve ser selecionado para ser suficientemente grande e apolar.

10

Além disso, de preferência, na fórmula (I) para o composto contendo silício:

$R^1$ , que pode ser igual ou diferente se mais de um  
15 desses grupos estiver presente, é um grupo alquila, arilalquila, alquilarila ou arila contendo de 1 a 40 átomos de carbono, com a condição de que se mais de um grupo  $R^1$  estiver presente, o número total de átomos de carbono dos grupos  $R^1$  é de no máximo 60; e, particularmente:

20

$R^1$ , que pode ser igual ou diferente se mais de um desses grupos estiver presente, é um grupo alquila de 6 a 22 átomos de carbono, especialmente, é um grupo alquila de 8 a 20 átomos de carbono.

Além do mais, de preferência, na fórmula (I) para o composto contendo silício:

$R^2$ , que pode ser igual ou diferente se mais de um desses grupos estiver presente, é um grupo alcóxi, arilóxi, 5 alquilarilóxi ou arilalquilóxi contendo de 1 a 15 átomos de carbono, com a condição de que se mais de um grupo  $R^2$  estiver presente, o número total de átomos de carbono nas partes alquila dos grupos  $R^2$  é de no máximo 40; 10 particularmente:

$R^2$ , que pode ser igual ou diferente se mais de um desses grupos estiver presente, é um grupo alcóxi de 1 a 10 átomos de carbono, mais particularmente, é um grupo alcóxi 15 de 1 a 8 átomos de carbono, especialmente, é um grupo alcóxi de 1 a 4 átomos de carbono, e, mais especialmente, é um grupo metóxi, etóxi, propóxi ou 1-butóxi.

As partes alquila de  $R^1$  e  $R^2$  podem ser lineares ou 20 ramificadas.

$R^1$  e  $R^2$  podem compreender substituintes de heteroátomos, embora, de preferência,  $R^1$  e  $R^2$  sejam isentos de substituintes de heteroátomos.

De preferência, na fórmula (I),  $x = 1$ .

Além do mais, de preferência, na fórmula (I),  $y = 3$ .

Ainda mais, de preferência, na fórmula (I),  $z = 0$ .

Finalmente, de preferência, na fórmula (I),  $m = 1$ .

5

Os compostos contendo silício preferidos são também aqueles compostos que são combinações de quaisquer das concretizações preferidas mencionadas acima para quaisquer dos parâmetros de fórmula (I).

10

Em uma concretização particularmente preferida, o composto contendo silício compreende, mais particularmente, consiste de hexadeciltrimetoxissilano.

15

A proporção do composto contendo silício na composição de poliolefina é, de preferência, de 0,001 a 5% em peso da composição total, particularmente, de 0,01 a 2,5% em peso da composição total, e, especialmente, de 0,5 a 1,5% em peso da composição total.

20

É de conhecimento público a reticulação de poliolefinas por meio de aditivos, pois isso aperfeiçoa as propriedades da poliolefina, tais como a resistência mecânica e a resistência térmica química. A reticulação

25 pode ser conduzida por condensação de grupos silanol

contidos na poliolefina, que pode ser obtida por hidrolisação dos grupos silano. Um composto de silano pode ser introduzido como um grupo reticulável, por exemplo, por enxerto do composto de silano em uma poliolefina, ou por  
5 copolimerização de monômeros de olefinas e monômeros contendo grupos silano. Essas técnicas são conhecidas, por exemplo, das patentes U.S. 4.413.066, U.S. 4.297.310, U.S. 4.351.876, U.S. 4.397.981, U.S. 4.446.283 e U.S. 4.456.704.

10

Para reticulação dessas poliolefinas, um catalisador de condensação de silanol deve ser usado. Os catalisadores convencionais são, por exemplo, os compostos orgânicos de estanho, tal como dilaurato de  
15 dibutila e estanho (DBTDL). Conhece-se ainda que o processo de reticulação seja conduzido vantajosamente na presença de catalisadores ácidos de condensação de silanol. Em comparação com os catalisadores orgânicos de estanho, os catalisadores ácidos propiciam que a  
20 reticulação ocorra rapidamente já à temperatura ambiente. Esses catalisadores ácidos de condensação de silanol são descritos, por exemplo, no pedido de patente internacional WO 95/17463. O conteúdo desse documento é anexado ao presente relatório descritivo  
25 por referência.

Em uma concretização preferida da invenção, a composição de poliolefina na qual o composto contendo silício descrito acima vai ser usado, como um auxiliar de processamento, compreende uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis, e compreende ainda um catalisador de condensação de silanol.

Verificou-se que essas composições na extrusora se comportam de um modo muito similar a um material termoplástico após extrusão, isto é, não há, virtualmente, qualquer queda na taxa de escoamento em fusão após extrusão, e o tempo de retenção na extrusora é diminuído significativamente, quando o composto contendo silício, como descrito acima, é usado como um auxiliar de processamento. Isso prova de novo o excelente impacto nas propriedades de processamento da composição, provocado pelo composto contendo silício.

O uso de um composto contendo silício de acordo com a invenção tem, portanto, tanto um efeito interno, por exemplo, boas capacidades de mistura e dispersão na composição de poliolefina, quanto um efeito externo, isto é, funciona como auxiliar de processamento entre a

extrusora e o banho polimérico. O efeito externo é o aspecto principal.

Na concretização preferida mencionada acima, os catalisadores de condensação de silanol da composição de poliolefina são, de preferência, um ácido de Brönsted, isto é, é uma substância que age como um doador de prótons.

10 Mais particularmente, o composto contendo silício é, de preferência, compatível com a composição, na medida em que ele, quando tendo estado presente na composição em uma proporção inicial correspondente a 0,060 mol de grupos hidrolisáveis por 1.000 g de  
15 composição, após um armazenamento a 60°C por 74 h em ar, está ainda presente na composição pelo menos em uma proporção correspondente a 0,035 mol de grupos hidrolisáveis por 1.000 g de composição. Os ácidos de Brönsted podem compreender ácidos inorgânicos, tais  
20 como ácido sulfúrico e ácido clorídrico, e ácidos orgânicos, tais como ácido cítrico, ácido esteárico, ácido acético, ácido sulfônico e ácidos alcanóicos, como o ácido dodecanóico, ou um precursor de quaisquer dos compostos mencionados.

De preferência, o ácido de Brönsted é um ácido sulfônico, particularmente, um ácido sulfônico orgânico.

5 Mais particularmente, o ácido de Brönsted é um ácido sulfônico orgânico contendo 10 átomos de carbono ou mais, ainda mais particularmente 12 átomos de carbono ou mais, e, especialmente, 14 átomos de carbono ou mais, o ácido sulfônico compreendendo pelo menos um  
10 grupo aromático, que pode ser, por exemplo, um grupo benzeno, naftaleno, fenantreno ou antraceno. No ácido sulfônico orgânico, um, dois ou mais grupos de ácido sulfônico podem estar presentes, e o um ou mais grupos de ácido sulfônico podem ser presos em um grupo não  
15 aromático, ou, de preferência, a um aromático, do ácido sulfônico orgânico.

Particularmente, o ácido sulfônico orgânico aromático compreende o elemento estrutural:

20



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

25

O catalisador de condensação de silanol de ácido sulfônico orgânico pode compreender a unidade estrutural, de acordo com a fórmula (II), uma ou mais vezes, por exemplo, duas ou três vezes. Por exemplo, duas unidades estruturais de acordo com a fórmula (II) podem ser ligadas ente si por um grupo de ligação, tal como um grupo alquilenos.

De preferência, Ar é um grupo arila, que é substituído com pelo menos um grupo hidrocarbila de 4 a 30 átomos de carbono, particularmente, um grupo alquila de 4 a 30 átomos de carbono.

O grupo arila Ar é, de preferência, um grupo fenila, um grupo naftaleno ou um grupo aromático compreendendo três anéis fundidos, tais como fenantreno e antraceno.

De preferência, na fórmula (II), x é 1, 2 ou 3, e, particularmente, x é 1 ou 2.

20

Além do mais, de preferência, o composto usado com o catalisador de condensação de silanol de ácido sulfônico orgânico tem de 10 a 200 átomos de carbono, particularmente, de 14 a 100 átomos de carbono.

Em uma concretização preferida, Ar é um grupo arila substituído com hidrocarbila e o composto total contendo de 14 a 28 átomos de carbono, e, particularmente, o grupo Ar é um anel de benzeno ou naftaleno substituído com hidrocarbila, o um ou mais radicais de hidrocarbila contendo de 8 a 20 átomos de carbono, no caso de benzeno, e de 4 a 18 átomos, no caso de naftaleno.

Prefere-se ainda que o radical hidrocarbila seja um substituinte alquila tendo de 10 a 18 átomos de carbono, e, particularmente, que o substituinte alquila contenha 12 átomos de carbono, e é selecionado de dodecila e tetrapropila. Devido à disponibilidade comercial, prefere-se, mais particularmente, que o grupo arila seja um grupo benzeno substituído com um substituinte alquila contendo 12 átomos de carbono.

Os compostos atualmente especialmente preferidos são ácido dodecilbenzenossulfônico e ácido tetrapropilbenzenossulfônico.

O catalisador de condensação de silanol pode ser também precursor do composto de ácido sulfônico, incluindo todas as suas concretizações preferidas mencionadas, isto é, um composto que é convertido por hidrólise nesse

composto. Esse precursor é, por exemplo, o anidrido ácido de um composto de ácido sulfônico, ou um ácido sulfônico que tenha sido proporcionado com um grupo protetor hidrolisável, como, por exemplo, um grupo acetila, que pode ser removido por hidrólise.

Em uma segunda concretização preferida, o catalisador de ácido sulfônico é selecionado daqueles descritos nas patentes européias EP 1 309 631 e EP 1 309 632, isto é:

10

a) um composto selecionado de:

(i) um ácido naftalenomonossulfônico alquilado substituído com 1 a 4 grupos alquila, em que cada grupo alquila é uma alquila linear ou ramificada com 5 a 40 átomos de carbono, com cada grupo alquila sendo igual ou diferente, e em que o número total de átomos de carbono nos grupos alquila é na faixa de 20 a 80 átomos de carbono;

20

(ii) um ácido arilalquilsulfônico, no qual a arila é fenila ou naftila e é substituído com 1 a 4 grupos alquila, em que cada grupo alquila é uma alquila linear ou ramificada com 5 a 40 átomos de carbono, com cada grupo alquila sendo igual ou diferente, e em que o número total

de átomos de carbono nos grupos alquila é na faixa de 12 a 80;

(iii) um derivado de (i) ou (ii) selecionado do grupo consistindo de um anidrido, um éster, um acetilato, um éster bloqueado com epóxi e um sal de amina dele, que é hidrolisável no ácido alquilnaftalenomonossulfônico ou ácido arilalquilsulfônico correspondente; e

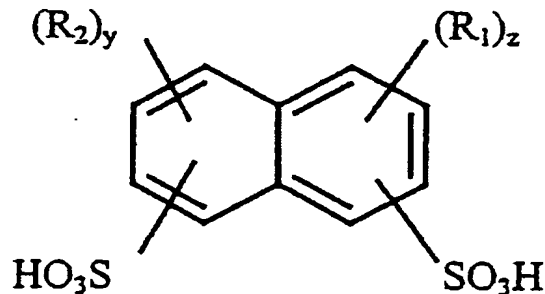
(iv) um sal metálico de (i) ou (ii), em que o íon metálico é selecionado do grupo consistindo de cobre, alumínio, estanho e zinco; e

(b) um composto selecionado do grupo de:

15

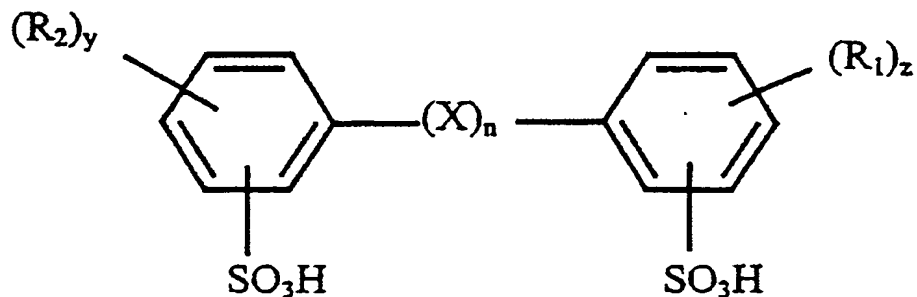
(i) um ácido arildissulfônico alquilado selecionado do grupo consistindo da estrutura (III):

20



e da estrutura (IV):

25



5

em que  $R_1$  e  $R_2$  são iguais ou diferentes e são um grupo alquila linear ou ramificado com 6 a 16 átomos de carbono,  $y$  é 0 a 3,  $z$  é 0 a 3, com a condição de que  $y + z$  seja 1 a 4,  $n$  seja 0 a 3,  $X$  seja uma parte divalente selecionada do grupo consistindo de  $-C(R_3)(R_4)-$ , em que  $R_3$  e  $R_4$  são H ou independentemente um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, e  $n$  é 1;  $-C(=O)-$ , em que  $n$  é 1;  $-S-$ , em que  $n$  é 1 a 3; e  $-S(O)_2-$ , em que  $n$  é 1; e

15

ii) um derivado de (i), selecionado do grupo consistindo de anidridos, ésteres, ésteres de ácido sulfônico bloqueados com epóxi, acetilatos e seus sais de amina, que é hidrolisável a ácido arildissulfônico alquilado, juntamente com todas as concretizações preferidas desses ácidos sulfônicos, como descrito nas patentes européias mencionadas.

De preferência, na composição de poliolefina, o catalisador de condensação de silanol está presente em uma

25

proporção de 0,0001 a 6% em peso, particularmente, de 0,001 a 2% em peso, e, particularmente, de 0,02 a 0,5% em peso.

De preferência, a olefina reticulável compreende, particularmente, consiste de, um polietileno contendo grupos silano hidrolisáveis.

Os grupos silano hidrolisáveis podem ser introduzidos na poliolefina por copolimerização de, por exemplo, monômeros de etileno com comonômeros contendo grupos silano, ou por enxerto, isto é, por modificação química do polímero por adição de grupos silano, em grande parte, em uma reação radicalar. Ambas as técnicas são bem conhecidas no ramo.

15

De preferência, a poliolefina contendo grupos silano foi obtida por copolimerização. No caso de poliolefinas, de preferência, polietileno, a copolimerização é conduzida, de preferência, com um composto de silano insaturado representado pela fórmula:



em que:

R<sup>1</sup> é um grupo hidrocarbila, hidrocarbiloxi ou (met)acrilóxi hidrocarbila etilenicamente insaturado;

R<sup>2</sup> é um grupo hidrocarbila saturado alifático;

Y, que pode ser igual ou diferente, é um grupo orgânico

5 hidrolisável; e

q é 0, 1 ou 2.

Os exemplos especiais do composto silano insaturado são aqueles em que R<sup>1</sup> é vinila, alila, isopropenila, 10 butenila, cicloexanila ou gama-(met)acrilóxi propila; Y é um grupo metóxi, etóxi, formilóxi, acetóxi, propionilóxi ou um alquil- ou arilamino; e R<sup>2</sup>, se presente, é um grupo metila, etila, propila, decila ou fenila.

15 Um composto de silano insaturado preferido é representado pela fórmula:



20 em que A é um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 8 átomos de carbono, de preferência, 1 a 4 átomos de carbono.

Os compostos especialmente preferidos são vinil trimetoxissilano, vinil bismetoxietoxissilano, vinil 25 trietoxissilano, gama-(met)acriloxipropiltrimetoxissilano,

gama (met)acriloxipropiltriétoxissilano, e vinil triacetoxissilano.

A copolimerização da olefina, por exemplo, etileno, e do composto de silano insaturado pode ser conduzida sob quaisquer condições adequadas, resultando na copolimerização dos dois monômeros.

Além do mais, a copolimerização pode ser implementada na presença de um ou mais comonômeros, que podem ser copolimerizados com os dois monômeros. Esses comonômeros incluem: (a) ésteres carboxilato de vinila, tais como acetato de vinila e pivalato de vinila; (b) alfa-olefinas, tais como propeno, 1-buteno, 1-hexano, 1-octeno e 4-metil-1-penteno; (c) (met)acrilatos, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila e (met)acrilato de butila; (d) ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, tais como ácido (met)acrílico, ácido maléico e ácido fumárico; (e) derivados de ácido (met)acrílico, tais como (met)acrilonitrila e amida (met)acrílica; (f) éteres vinílicos, tais como éter de vinila e metila e éter de vinila e fenila; e (g) compostos de vinila aromáticos, tais como estireno e alfa-etilestireno.

Entre esses comonômeros, os ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos tendo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como acetato de vinila, e (met)acrilato de álcoois tendo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como (met)acrilato de metila, são os preferidos.

Os comonômeros especialmente preferidos são acrilato de butila, acrilato de etila e acrilato de metila.

Dois ou mais compostos olefinicamente insaturados podem ser usados em combinação. O termo "ácido (met)acrílico" é intencionado para abranger ambos o ácido acrílico e o ácido metacrílico. O teor de comonômero do copolímero pode montar a 70% em peso do copolímero, de preferência, em torno de 0,5 a 35% em peso, particularmente, em torno de 1 a 30% em peso.

Se ao usar um polímero enxertado, esse pode ter sido produzido, por exemplo, por quaisquer dos dois processos descritos, respectivamente, nas patentes U.S. 3.646.155 e 4.117.195.

A poliolefina contendo grupo silano contém, de preferência, de 0,001 a 15% em peso do composto de silano,

particularmente, de 0,01 a 5% em peso, especialmente, de 0,1 a 2% em peso.

Essa composição de poliolefina, quando extrudada conjuntamente com o composto contendo silano descrito acima, como um auxiliar de processamento, apresenta um comportamento quase termoplástico. Isso significa, entre outras coisas, que a taxa de escoamento em fusão da composição não cai significativamente por extrusão, mesmo a temperaturas comparativamente altas.

Portanto, de preferência, a composição de poliolefina tem uma MFR<sub>21</sub> (190°C, 21,6 kg) de 50 g/10 min ou mais, particularmente, 60 g/10 min ou mais e, especialmente, 70 g/10 min ou mais, quando extrudada a qualquer temperatura na faixa de 20 a 240°C.

Além do mais, prefere-se que a MFR<sub>21</sub> (190°C, 21,6 kg) da composição, quando extrudada a qualquer temperatura na faixa de 140 a 240°C, seja igual ou superior 90%, particularmente, igual ou superior a 95% da MFR<sub>21</sub> (190°C, 21,6 kg) da mesma composição, extrudada sem catalisador de condensação de silanol.

A composição polimérica pode conter ainda vários aditivos, tais como termoplásticos, antioxidantes, outros estabilizadores, lubrificantes, cargas, agentes colorantes e agentes espumantes termoplásticos.

5

Como antioxidante, um composto de preferência, ou uma mistura desses compostos, é usado, que é neutro ou ácido, deve compreender um grupo fenol ou grupos de enxofre alifáticos impedidos estericamente. Esses compostos são descritos na patente européia EP 1 254 923 como sendo antioxidantes particularmente adequados para estabilização de poliolefinas contendo grupos silano hidrolisáveis, que são reticulados com um catalisador de condensação de silanol, em particular, um catalisador de condensação de silanol ácido. Outros antioxidantes preferidos são descritos no pedido de patente internacional WO2005/003199 A1.

De preferência, o antioxidante está presente na composição em uma proporção de 0,01 a 3% em peso, particularmente, de 0,05 a 2% em peso, e, especialmente, de 0,08 a 1,5% em peso.

O catalisador de condensação de silanol é usualmente adicionado à poliolefina contendo grupo silano por

combinação do polímero com uma denominada mistura-padrão, em que o catalisador e, opcionalmente, outros aditivos estão contidos em uma matriz polimérica, por exemplo, poliolefina, em forma concentrada.

5

O catalisador de condensação de silanol e o composto contendo silício são preferivelmente adicionados à poliolefina contendo grupo silano por combinação de uma mistura-padrão, que contém o catalisador de condensação de silanol e o composto contendo silício em uma matriz polimérica em forma concentrada, com a poliolefina contendo grupo silano.

A matriz polimérica é, de preferência, uma poliolefina, particularmente, um polietileno, que pode ser um homo- ou copolímero de etileno, por exemplo, polietileno de baixa densidade, ou um copolímero de polietileno - acrilato de metila, etila, butila contendo 1 a 50% em peso do acrilato, e suas misturas.

20

Como mencionado, na mistura-padrão, os compostos que vão ser adicionados à poliolefina contendo grupo silano ficam contidos em forma concentrada, isto é, em uma proporção muito mais alta do que na composição final.

25

A mistura-padrão compreende, de preferência, o catalisador de condensação de silanol em uma proporção de 0,3 a 6% em peso, particularmente, de 0,7 a 3,5% em peso.

5 O composto contendo silício está, de preferência, presente na mistura-padrão em uma proporção de 1 a 20% em peso, particularmente, de 2 a 10% em peso.

10 A mistura-padrão é preferivelmente processada com o polímero contendo grupo silano, em uma proporção de 1 a 10% em peso, particularmente, de 2 a 8% em peso.

15 A combinação pode ser feita por qualquer processo de combinação conhecido, incluindo extrusão do produto final com uma extrusora de rosca ou uma amassadeira.

20 A presente invenção se refere ainda a um processo para combinação de uma composição de poliolefina, em que a composição é combinada na presença de um composto contendo silício, de acordo com qualquer uma das concretizações descritas acima.

25 De preferência, a presente invenção se refere a um processo para produção de um artigo, compreendendo a extrusão de uma composição de poliolefina, em que o

composto contendo silício é usado de acordo com qualquer uma das concretizações descritas acima, a uma temperatura na faixa de 140 a 280°C, particularmente, na faixa de 160 a 240°C, e, especialmente, na faixa de 180 a 200°C.

5

Em uma concretização particularmente preferida, a invenção se refere ao uso de um composto contendo silício, em quaisquer das concretizações descritas acima, como um auxiliar de processamento, que reduz o tempo de retenção de uma composição compreendendo uma poliolefina contendo grupos silano hidrolisáveis e um ácido de Brönsted, como um catalisador de condensação de silanol, na extrusora, e/ou reduz a temperatura de extrusão na extrusão da dita composição.

15

Finalmente, a invenção também se refere ao uso de um composto contendo silício, em quaisquer das concretizações descritas acima, como um agente de alisamento superficial, em uma composição compreendendo uma poliolefina contendo grupos silano hidrolisáveis e um ácido de Brönsted, como um catalisador de condensação de silanol.

20

Os exemplos apresentados a seguir servem para ilustrar ainda mais a presente invenção.

25

**Exemplos**

## 1. Métodos de medida

## 5 a) Taxa de escoamento em fusão

A taxa de escoamento em fusão (MFR) é determinada de acordo com a norma ISO 1133 e é indicada em g/10 min. A MFR é uma indicação da fluidez, e, por conseguinte, da processabilidade, do polímero. Quanto mais alta a taxa de escoamento em fusão, mais baixa a viscosidade do polímero. A MFR é determinada a 190°C e pode ser determinada em diferentes cargas, tal como 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) ou 21,6 kg (MFR<sub>21</sub>).

## 15 2. Composições produzidas

## a) Misturas-padrões

As misturas-padrões foram produzidas compreendendo:

20

- uma resina matriz: um copolímero de etileno - acrilato de butila com 17% em peso de acrilato de butila, uma densidade de 924 kg/m<sup>3</sup> e uma MFR<sub>2</sub> de 7,0 g/10 min (OE6417 disponível da Borealis);

25

- um catalisador de condensação de silanol: ácido dodecilbenzenossulfônico (DDBSA) linear foi usado; ou dilaurato de dibutila de estanho (DBTL), como um catalisador de condensação de silanol convencional;

5

- um composto contendo silício: hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS); e

- um antioxidante: produtos de reação de 4-metilfenol com dicitlopentadieno e isobutileno (Ralox LC, CAS-nº 68610-51-5).

Os componentes foram usados nas misturas-padrões nas proporções indicadas na Tabela 1 (% em peso). A combinação das misturas-padrões foi feita por uso de uma amassadeira Brabender (câmara pequena, 47 cm<sup>3</sup>) e placas de espessura de 3 mm foram moldadas por compressão a 180°C.

Tabela 1

	Exemplo 1	Exemplo Comparativo 1	Exemplo Comparativo 2	Exemplo Comparativo 3
Matriz	88,5	92,5	90	87
Ácido sulfônico	1,5	1,5	-	-
DBTL	-	-	-	3
HDTMS	4	-	4	4
Antioxidante	6	6	6	6

## b) Composições

As misturas-padrões da Tabela 1 foram processadas em uma proporção de 5% em peso com 95% em peso de um polietileno contendo grupo silano, tendo uma densidade de 923 kg/m<sup>3</sup>, uma MFR<sub>2</sub> de 0,9 g/10 min e um teor de copolímero de silano de 1,3% em peso, em uma amassadeira Brabender seguida por extrusão em fita.

## 10 c) Tempo de retenção

O tempo de retenção na extrusora foi medido por adição de uma pelota de cor preta na entrada da extrusora, durante a extrusão de composições incolores do Exemplo 1 e do Exemplo Comparativo 1. Depois, o período de tempo ( $T_1$ ), entre a introdução da pelota preta na entrada da extrusora e o aparecimento de polímero de cor preta na saída da extrusora, foi medido, e o período de tempo ( $T_2$ ), entre a introdução da pelota preta na entrada da extrusora e o desaparecimento total do polímero de cor preta na saída da extrusora. O tempo de retenção total foi então determinado pela diferença de  $T_2$  e  $T_1$ . Os resultados dos experimentos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2

	Exemplo 1	Exemplo Comparativo 1
T1	2 min 35 s	2 min 55 s
T2	3 min 55 s	5 min 30 s
Tempo de retenção (T2 - T1)	1 min 20 s	3 min 35 s

O Exemplo 1 de acordo com a invenção tem um tempo de retenção significativamente mais curto em relação ao Exemplo Comparativo 1.

d) Taxa de escoamento em fusão em função da temperatura

A MFR<sub>21</sub> (190°C, 21,6 kg) das composições do Exemplo 1 e dos Exemplos Comparativos 2 e 3 foi medida antes da extrusão. Depois, em uma extrusora de cabo Troester de 60 mm com uma rosca PE, tendo uma razão de compressão de 1:3,6, o material foi extrudado no chão a diferentes ajustes de temperatura. Para cada ajuste de temperatura, a temperatura do banho líquido foi medida e amostras coletadas. Diretamente após a extrusão, a MFR<sub>21</sub> foi medida. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3

Temperatura do banho líquido/°C	Antes da extrusão	Depois da extrusão					
		150	170	190	210	225	240
Exemplo 1	74	74	74	73	72	69	69
Exemplo Comparativo 2	74	74	74	74	72	69	69
Exemplo Comparativo 3	74	50	48	45	45	45	34

O Exemplo 1 é de acordo com a invenção. A comparação com o Exemplo Comparativo 2 mostra que a composição de acordo com a invenção se comporta como uma resina termoplástica. Desse modo, não ocorre reticulação na extrusora, o que pode ser notado no nível constante de MFR<sub>21</sub>. O Exemplo Comparativo 3 mostra uma composição que usa DBTL, como um catalisador de condensação de silanol contendo HDTMS, demonstrando comportamento inferior, como pode ser notado na menor MFR<sub>21</sub>. Portanto, uma combinação do catalisador de reticulação adequado e do auxiliar de processamento de acordo com a invenção proporciona o melhor desempenho.

15

e) Superfície da fita

As composições do Exemplo 1 e dos Exemplos Comparativos 1, 2 e 3 foram extrudadas em uma extrusora de

fita Brabender, com uma matriz formadora de fita tendo uma temperatura do banho líquido de 210°C por 10 min. Uma compressão de 4:1 foi usada, e o calor foi ajustado a 160°C, 180°C e 210°C para as diferentes zonas da extrusora.

5 Resfriamento com água foi usado na zona de alimentação. A velocidade de rotação foi de 30 rpm. A extrusão ocorreu inicialmente por 30 min.

Para simular o tempo para mudanças de ferramenta, a

10 extrusora foi interrompida pelo tempo indicado na Tabela 4. A extrusora foi depois reiniciada e após 30 min, uma amostra de amostra de fita, para inspeção, foi coletada.

As fitas produzidas foram inspecionadas visualmente e

15 a qualidade superficial foi classificada de acordo com a quantidade de géis contados, nebulosidade e irregularidades da fita. Na classificação, os números significam: 5 é bom (a fita não tem quaisquer géis, acabamento perfeito, sem

20 bordas de formas irregulares, aparência fina e transparente); 3 é aceitável para que sejam usadas na produção comercial (há vários pequenos géis, a fita é um pouco nebulosa, mas ainda as bordas da fita são perfeitas); e abaixo de 3 é inaceitável para uso comercial (há uma

25 quantidade significativa de pequenos géis e/ou alguns superiores a 1 mm).

Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

Tempo de interrupção da extrusora (min)	0	5	10	15	30	60
Exemplo 1	5	5	5	5	5	2
Exemplo Comparativo 1	1	1	1	1	1	1
Exemplo Comparativo 2	5	5	5	5	5	2
Exemplo Comparativo 3	5	5	5	3	1	1

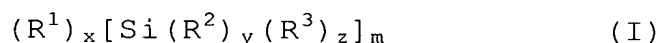
5 O Exemplo 1 é de acordo com a invenção e tem uma classificação de fita de pré-vulcanização excelente, após interrupções de extrusão de até 30 minutos. O Exemplo Comparativo 1 mostra uma composição não extricável, uma vez que é cheio de géis. O Exemplo Comparativo 2 mostra um

10 comportamento termoplástico, que é similar àquele do Exemplo 1. O Exemplo Comparativo 3 mostra um comportamento inferior, comparado com a composição de acordo com a invenção. Portanto, uma combinação do catalisador de

15 reticulação adequado e do auxiliar de processamento de acordo com a invenção propicia o melhor desempenho.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Uso de um composto contendo silício, como auxiliar de processamento na combinação de uma composição de poliolefina, **caracterizado** pelo fato de que o  
 5 composto contendo silício tem uma estrutura de acordo com a fórmula:



na qual:

$R^1$ , que pode ser igual ou diferente, se mais um desse  
 10 grupo estiver presente, é um resíduo de hidrocarbila monofuncional, ou, se  $m = 2$ , bifuncional, compreendendo de 1 a 100 átomos de carbono;

$R^2$ , que pode ser igual ou diferente, se mais um desse  
 15 grupo estiver presente, é um resíduo de hidrocarbiloxi compreendendo de 1 a 100 átomos de carbono;

$R^3$  é  $-R^4 Si R^1_p R^2_q$ , em que:

$p$  é 0 a 3,

$q$  é 0 a 3,

com a condição de que  $p + q$  seja 3; e

20  $R^4$  é  $-(CH_2)_r Y_s (CH_2)_t-$ , em que  $r$  e  $t$  são, independentemente, 1 a 3,  $s$  é 0 ou 1 e  $Y$  é um grupo heteroatômico difuncional selecionado de  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^1-$  ou  $-PR^1-$ , em que  $R^1$  e  $R^2$  são como definidos previamente; e

25  $x$  é 0 a 3,  $y$  é 1 a 4,  $z$  é 0 ou 1, com a condição de que  $x + y + z = 4$ ; e

m = 1 ou 2.

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado**  
pelo fato de que na fórmula para o composto  
5 contendo silício:

$R^1$ , que pode ser igual ou diferente se mais de um  
desses grupos estiver presente, é um grupo alquila,  
arilalquila, alquilarila ou arila contendo de 1 a 30 átomos  
de carbono, com a condição de que se mais de um grupo  $R^1$   
10 estiver presente, o número total de átomos de carbono dos  
grupos  $R^1$  é de no máximo 60; e

$R^2$ , que pode ser igual ou diferente se mais de um  
desses grupos estiver presente, é um grupo alcóxi, arilóxi,  
alquilarilóxi ou arilalquilóxi contendo de 1 a 15 átomos de  
15 carbono, com a condição de que se mais de um grupo  $R^2$   
estiver presente, o número total de átomos de carbono nas  
partes alquila dos grupos  $R^2$  é de no máximo 40.

3. Uso de acordo com a reivindicação 1 ou 2,  
20 **caracterizado** pelo fato de que, na fórmula para o composto  
contendo silício,  $R^1$  é um grupo alquila de 6 a 22 átomos de  
carbono, linear ou ramificado.

4. Uso de acordo com a reivindicação 1 a 3,  
25 **caracterizado** pelo fato de que, na fórmula para o composto

contendo silício,  $R^2$  é um grupo alcóxi de 1 a 10 átomos de carbono, linear ou ramificado.

5. Uso de acordo com a reivindicação 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que, na fórmula para o composto contendo silício,  $x = 1$ ,  $y = 3$ ,  $z = 0$  e  $m = 1$ .

6. Uso de acordo com a reivindicação 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o composto contendo silício compreende hexadeciltrimetoxissilano.

7. Uso de acordo com a reivindicação 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que a proporção do composto contendo silício é de 0,001 a 5% em peso da composição total.

8. Uso de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a composição de poliolefina compreende uma poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis.

20

9. Uso de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que a poliolefina reticulável com grupos silano hidrolisáveis compreende um polietileno com grupos silano hidrolisáveis, os grupos silano estão presentes em uma proporção de 0,001 a 15% em peso.

25

10. Uso de acordo com as reivindicações de 1, 8 ou 9, **caracterizado** pelo fato de que a composição compreende ainda um catalisador de condensação de silanol.

5 11. Uso de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador de condensação de silanol compreende um ácido sulfônico orgânico.

10 12. Uso de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador de condensação de silanol compreende um ácido sulfônico orgânico contendo 10 ou mais átomos de carbono, o ácido sulfônico compreendendo ainda pelo menos um grupo aromático.

15 13. Uso de acordo com as reivindicações de 10 a 12, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador de condensação de silanol compreende um ácido sulfônico orgânico compreendendo o elemento estrutural:



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

25 14. Uso de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que, na fórmula (II), Ar é substituído por pelo menos um grupo hidrocarbila de 4 a 30

átomos de carbono, e o catalisador de condensação de silanol total compreende de 10 a 200 átomos de carbono.

15. Uso de acordo com as reivindicações de 10 a 14,  
5 **caracterizado** pelo fato de que a composição tem uma MFR<sub>21</sub> (190°C, 21,6 kg) de 50 g/10 min ou mais, quando extrudada a qualquer temperatura na faixa de 20 a 240°C.

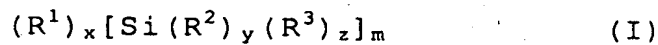
16. Uso de acordo com as reivindicações de 10 a 15,  
10 **caracterizado** pelo fato de que a MFR<sub>21</sub> (190°C, 21,6 kg) da composição, quando extrudada a qualquer temperatura na faixa de 140 a 240°C, é 90% ou mais da MFR<sub>21</sub> (190°C, 21,6 kg) da mesma composição sem catalisador de condensação de silanol.

15

## RESUMO

"USO DE UM COMPOSTO CONTENDO SILÍCIO COMO AUXILIAR DE  
 PROCESSAMENTO NA COMBINAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE  
 POLIOLEFINA, E UM PROCESSO PARA COMBINAÇÃO DE UMA  
 5 COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA"

A presente invenção se refere ao uso de um composto  
 contendo silício, como um auxiliar de processamento na  
 combinação de composições de poliolefinas, em que o  
 composto contendo silício tem uma estrutura de acordo com a  
 10 fórmula:



na qual:

$R^1$ , que pode ser igual ou diferente, se mais um desse  
 grupo estiver presente, é um resíduo de hidrocarbila  
 15 monofuncional, ou, se  $m = 2$ , bifuncional, compreendendo  
 de 1 a 100 átomos de carbono;

$R^2$ , que pode ser igual ou diferente, se mais um desse  
 grupo estiver presente, é um resíduo de hidrocarbiloxi  
 compreendendo de 1 a 100 átomos de carbono;

20  $R^3$  é  $-R^4SiR^pR^q$ , em que:

$p$  é 0 a 3,

$q$  é 0 a 3,

com a condição de que  $p + q$  seja 3; e

$R^4$  é  $-(CH_2)_r Y_s (CH_2)_t-$ , em que  $r$  e  $t$  são, independentemente, 1  
 25 a 3,  $s$  é 0 ou 1 e  $Y$  é um grupo heteroatômico difuncional

selecionado de  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^1-$  ou  $-PR^1-$ , em que  $R^1$  e  $R^2$  são como definidos previamente; e  $x$  é 0 a 3,  $y$  é 1 a 4,  $z$  é 0 ou 1, com a condição de que  $x + y + z = 4$ ; e  $m = 1$  ou  $2$ ,

5 e ao uso desse composto na produção de um artigo, em particular, um fio ou cabo, compreendendo essas composições de poliolefinas.