

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2004.10.04	(73) Titular(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS AVENIDA REPÚBLICA DO CHILE NO 65 RIO DE JANEIRO, RJ 20035-900 BR
(30) Prioridade(s): 2003.10.03 BR 0304322	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.04.06	(72) Inventor(es): DELLYO RICARDO DOS SANTOS ALVARES BR ROBERTO BARCALA HAAG BR
(45) Data e BPI da concessão: 2014.04.30 112/2014	(74) Mandatário: ANTÔNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **FIBRA E PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO A PARTIR DE POLIETILENO EXTRUDÁVEL DE MÓDULO ELEVADO**

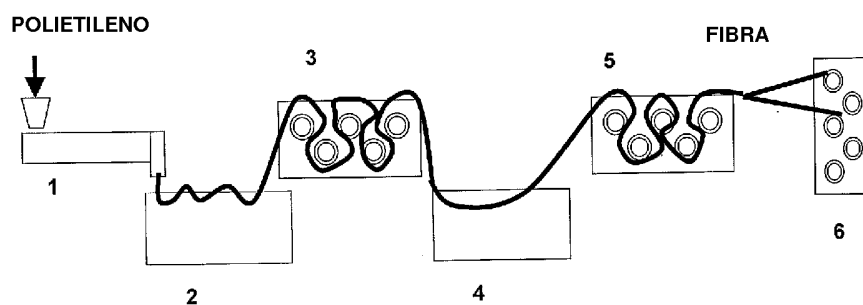
(57) Resumo:

É DESCRITA UMA FIBRA E UM PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO A PARTIR DE POLIETILENO DE MÓDULO ELEVADO, EXTRUDÁVEL EM EQUIPAMENTO DO ESTADO DA TÉCNICA E NA AUSÊNCIA DE SOLUBILIZAÇÃO PRÉVIA EM QUALQUER TIPO DE SOLVENTE ORGÂNICO, COMPREENDENDO O PROCESSO PROPORCIONAR UM TAL POLIETILENO, INTRODUIZÍ-LO NUM EXTRUSOR DO ESTADO DA TÉCNICA, EXTRUSÁ-LO DE ACORDO COM UM PADRÃO DE TEMPERATURA, OBTER UM EXTRUSADO QUE É CONDUZIDO A UM BANHO DE ARREFECIMENTO PARA A SUA TEMPERATURA SER REDUZIDA, CONDUZIR DEPOIS O EXTRUSADO A UM PRIMEIRO ESTIRADOR ONDE É ALONGADO OU ESTIRADO NUMA FIBRA DE TENACIDADE MELHORADA, A UMA PRIMEIRA VELOCIDADE V1, AQUECENDO DEPOIS A FIBRA A CERCA DE 90°C E CONDUZINDO DEPOIS A REFERIDA FIBRA A UM SEGUNDO ESTIRADOR PARA SER ESTIRADA A UMA VELOCIDADE FINAL V2, EM QUE V1<V2, A UMA RAZÃO DE ESTIRAMENTO DE 2/1 ATÉ 65/1. A TENACIDADE DA FIBRA DE POLIETILENO OBTIDA ATRAVÉS DO REFERIDO PROCESSO ATINGE PELO MENOS 4 GF/DEN, O QUE A TORNA ÚTIL PARA APLICAÇÕES NAVAIS E FORA DE COSTA.

RESUMO**"Fibra e processo para a sua obtenção a partir de polietileno extrudável de módulo elevado"**

É descrita uma fibra e um processo para a sua obtenção a partir de polietileno de módulo elevado, extrudável em equipamento do estado da técnica e na ausência de solubilização prévia em qualquer tipo de solvente orgânico, compreendendo o processo proporcionar um tal polietileno, introduzi-lo num extrusor do estado da técnica, extrusá-lo de acordo com um padrão de temperatura, obter um extrusado que é conduzido a um banho de arrefecimento para a sua temperatura ser reduzida, conduzir depois o extrusado a um primeiro estirador onde é alongado ou estirado numa fibra de tenacidade melhorada, a uma primeira velocidade v_1 , aquecendo depois a fibra a cerca de 90°C e conduzindo depois a referida fibra a um segundo estirador para ser estirada a uma velocidade final v_2 , em que $v_1 < v_2$, a uma razão de estiramento de 2/1 até 65/1. A tenacidade da fibra de polietileno obtida através do referido processo atinge pelo menos 4 gf/den, o que a torna útil para aplicações navais e fora de costa.

FIG. 1



DESCRIÇÃO**"Fibra e processo para a sua obtenção a partir de polietileno extrudável de módulo elevado"**Campo do invento

O presente invento refere-se a um processo para a obtenção de uma fibra a partir de polietileno extrudável de módulo elevado através da extrusão do referido polietileno na ausência de quaisquer solventes orgânicos adicionados. Mais especificamente, o processo para a obtenção da referida fibra compreende a fusão e estiramento em equipamento do estado da técnica de um polietileno obtido através da polimerização de etileno na presença de um catalisador de Ziegler-Natta sobre um suporte misto de alumina-cloreto de magnésio em que a quantidade de cloreto de magnésio varia entre 15% e 60% em peso, e a razão H_2 /etileno entre 6,0 e 1,2, conduzindo a variação destes dois parâmetros a qualidades de polietileno possuindo diferentes distribuições de peso molecular (M_w), em especial a quantidade das fracções $10^5 < M_w < 10^6$ e $M_w > 10^6$, e diferentes índices de fluidez MI_{21} . As qualidades possuindo um índice de fluidez MI_{21} (teste a 21,6 kg) na gama de 0,5 a 8,0 g/10 min são capazes de ser processadas em fibras de módulo elevado.

Informação antecedente

A preparação de polietilenos possuindo propriedades específicas através de sistemas de catalisador de Ziegler-Natta de elevada actividade foi objecto de diversas publicações.

Em particular, a Patente Brasileira PI BR 8005670 da Requerente divulga a preparação de um suporte de catalisador baseado em alumina com elevada área superficial e volume de poro, que permite a polimerização de etileno para atingir pesos moleculares extremamente elevados. A preparação da alumina utilizada como suporte do catalisador compreende a calcinação de uma dawsonite de amónio, (dawsonite é um carbonato básico de alumínio e amónio) a temperaturas entre 350°C e 750°C. A referida dawsonite é preparada através da

reacção entre bicarbonato de amónio e sulfato ou nitrato de alumínio, na presença de hidróxido de amónio, seguida de precipitação.

A alumina assim obtida possui um volume de poro elevado, enquanto combina uma elevada área superficial e uma pureza elevada. Como é do conhecimento do perito, para catalisadores de Ziegler-Natta, características tais como área específica, dimensão de poro e distribuição do volume de poro na alumina estão profundamente ligadas à actividade catalítica destas partículas. A alumina como descrita no citado documento PI BR 8005302 possui um volume de poro superior a $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ e uma área superficial entre $200 \text{ m}^2/\text{g}$ e $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

A alumina assim preparada foi utilizada pela Requerente no desenvolvimento de vários processos para preparação de polietileno com características variáveis, incluindo polietileno de peso molecular ultra-elevado, um polímero cujo peso molecular M_w é superior a 10^6 e cujo MI_{21} é zero.

Assim, as Patentes US 6018006 e US 6133188 (que correspondem às Patentes Brasileiras PI BR 8703935 e PI BR 8801441) da Requerente divulgam a polimerização de etileno na presença de um catalisador baseado na alumina anteriormente descrita e entre 15% e 85% em peso de cloreto de magnésio previamente tratado com benzoato de etilo, seguida de impregnação com 1,3% a 2,0% em peso de tetracloreto de titânio. O processo também envolve um co-catalisador de trietil-alumínio (TEA) a uma razão molar Al/Ti de 40/1 a 100/1. Os níveis de pressão são de 3 bar de hidrogénio e 6 bar de etileno, a temperaturas entre 80°C e 90°C , durante uma hora ou mais. A distribuição de pesos moleculares (M_w) dos produtos de polietileno obtidos está na gama de 3,5 a 6,5% em peso das cadeias totais possuindo M_w superior a 10^6 , e 35 a 55% em peso das cadeias totais possuindo M_w entre 10^5 e 10^6 , com MI_{21} entre 0,32 e 0,10 g/10 minutos.

Apesar da melhoria introduzida pela tecnologia descrita anteriormente, e ligado à possibilidade de variar o peso molecular dos produtos de polietileno variando a quantidade de cloreto de magnésio no suporte misto, não é possível encontrar nas anteriores patentes a menor consciência de que

variando a razão etileno/hidrogénio, para além do ajuste de condições processuais ulteriores, é possível obter materiais novos e ainda não previstos, tais como as fibras de polietileno que constituem o objecto do presente invento.

Isto é devido ao facto de a tecnologia de polimerização de etileno divulgada nas patentes anteriores não contemplar as condições processuais da polimerização de etileno em termos da razão etileno/hidrogénio, que conduzem a qualidades de polietileno dotadas de propriedades mecânicas que envolvem módulo elevado, enquanto em simultâneo são extrudáveis em filamentos ou fibras, isto é, produtos que podem extrusados em extrusores convencionais, dispensando o uso de solventes tal como no processo de fiação em gel utilizado para produzir fibras de polietileno de peso molecular ultra-elevado.

Por outro lado, o fabrico de cabos nos domínios navais e fora de costa é da maior importância na indústria petrolífera. Os cabos de poliéster actualmente utilizados não flutuam na água, sendo isto uma desvantagem para o utilizador.

Em princípio, é possível desviar este fabrico para polímeros de olefina, tal como polietileno, cuja densidade é inferior à da água. No entanto, dado que as propriedades mecânicas envolvem características de módulo elevado, apenas podem ser usados polímeros de peso molecular ultra-elevado, o que implica o processamento desse polietileno através de processos de fiação em gel.

A fiação em gel envolve a dissolução da resina de polímero num solvente orgânico tal como decalina, um produto tóxico e caro, e depois o processamento da solução obtida numa fibra, com evaporação/recuperação do solvente. O processo global é de custo elevado e requer medidas especiais relativas a danos para as pessoas e o ambiente causados pelos solventes utilizados.

O processo de fiação em gel é descrito genericamente na Patente US 4344908, em que é divulgado um processo para o fabrico de filamentos de polímero de elevada resistência à tracção e módulo elevado, através do estiramento de um filamento de polímero contendo uma quantidade substancial,

pelo menos 25% em peso, de um solvente para o polímero a uma temperatura entre os pontos de dilatação e fusão do polímero. Esta tecnologia utiliza filamentos de polímero de diversos tipos, incluindo poliolefinas, de peso molecular elevado e ultra-elevado, sem especificar o tipo de poliolefina ou a preparação de uma poliolefina específica.

A Patente US 5256358 descreve um processo para preparar filamentos a partir de um polietileno comercial de peso molecular ultra-elevado, através de extrusão e estiramento. Com base num polietileno de viscosidade intrínseca de pelo menos 3,5 dl/g, são obtidos filamentos possuindo um diâmetro exterior entre 0,1 e 10 mm e uma resistência à tracção até 100 kg/mm². É também descrito um extrusor possuindo um cilindro com nervuras possuindo um orifício de extrusão de razão L/D de até 100, permitindo um tal equipamento a extrusão do polietileno como fios ou filamentos. Após extrusão, o polímero é alongado ou estirado a razões de estiramento entre 1,2/1,0 e 30/1, e o polímero é obtido como filamentos. O polietileno útil para os efeitos da referida patente é um polietileno comercial de peso molecular ultra-elevado possuindo uma viscosidade intrínseca de até 16,5 dl/g, um índice de fluidez inferior a 0,01 g/10 minutos, ponto de fusão de 136°C e densidade a granel de 0,45 g/cm³.

A Patente US 5256358 descreve portanto um equipamento de extrusão não convencional, assim como um método de processamento que torna possível processar polietileno comercial de peso molecular ultra-elevado em fios ou filamentos extrudáveis, possuindo um diâmetro até 10 mm. Os filamentos obtidos não são exactamente fibras, que normalmente possuem um diâmetro inferior e em que a resistência à tracção é expressa em densidade linear (tenacidade). Não existe nesta patente qualquer menção a propriedades da fibra típicas, tais como densidade linear (denier) e tenacidade.

A Patente US 5246657 divulga um processo para a obtenção de fibras de polietileno de peso molecular ultra-elevado a partir de uma mistura de duas resinas de olefina, sendo uma delas polietileno e a outra um copolímero de PE e PP, na presença de um diluente de cera para facilitar a extrusão. A

mistura de poliolefina é extrudida e estirada a uma razão de estiramento de pelo menos 10.

A Patente US 5176862, propriedade da DSM, uma companhia com perícia em fibras de PE para aplicações fora da costa, descreve cabos em que o polímero obtido por fiação em gel foi estirado de modo a melhorar as propriedades mecânicas.

A Patente US 6183834, também propriedade da DSM, descreve uma série de parâmetros para as fibras de PE em termos de resistência à tracção e índice denier por filamento. Esta companhia utiliza a fiação em gel apenas para fiação de polietileno.

No artigo de Roerdink, E. e van Dingenen, J., "Past and Future of High Performance Fibres", *Polymer Fibres* 2002, 10-12 Julho, 2002, The Manchester Conference Centre, UMIST, Manchester, UK, a Figura 1 mostra valores de tenacidade para diversos materiais, começando com os têxteis que atingem valores na gama de 0,565 cN/tex (5,0 gf/den), tapetes e tubos com valores até 10, e materiais da classe das cordas, compósitos, materiais balísticos e da indústria aeroespacial na gama de 2,26 a 4,52 cN/tex (20 e até 40 gf/den). No entanto, de acordo com a legenda desta Figura, existe um intervalo nos valores de tenacidade na gama entre 1,13 e 2,26 cN/tex (10 e 20 gf/den), sendo tal gama vantajosamente coberta pelos materiais de fibra do invento, como será prontamente visto em seguida.

Assim, por um lado, a literatura aponta a tecnologia de produção de polietileno que proporciona produtos de propriedades mecânicas aceitáveis mas que não torna estes produtos de polietileno necessariamente adequados para o fabrico de fibra e, por outro lado, a tecnologia de produção de fibra de polietileno baseada em materiais de peso molecular ultra-elevado que podem ser extrusados apenas quando dissolvidos em solventes orgânicos de acordo com o processo de fiação em gel.

A Patente US 4504432 descreve um processo para produção de um monofilamento possuindo elevada tenacidade.

A Patente US 6133188 descreve um processo para preparar um catalisador de polimerização de etileno, e o processo de polimerização de etileno correspondente.

Portanto, na técnica continua a ser necessário um processo para obter fibras a partir de polietileno extrudável de módulo elevado por extrusão e estiramento em equipamento do estado da técnica, em que o referido polietileno é obtido através de um processo de polimerização de etileno em que o controlo da razão etileno/hidrogénio durante a polimerização, assim como características do processo tais como o catalisador sendo suportado sobre várias quantidades mistas de alumina e cloreto de magnésio conduzindo a qualidades de polietileno tendo valores de distribuição de pesos moleculares M_w e índice de fluidez MI_{21} típicos de materiais de módulo elevado que são ao mesmo tempo extrudáveis em fibras na ausência de quaisquer solventes adicionados, sendo tais fibras e o processo para a sua obtenção descritos e reivindicados no presente invento.

Sumário do invento

Assim, o presente invento refere-se genericamente a um processo para obter fibras a partir de polietileno extrudável de módulo elevado, por extrusão e estiramento em equipamento do estado da técnica, na ausência de quaisquer solventes adicionados, possuindo o referido polietileno uma resistência à tracção de pelo menos 2450 N/cm^2 (250 kgf/cm^2) e MI_{21} de 0,5 a 8,0 g/10 min. Um tal polietileno pode ser obtido através de polimerização de etileno na presença de um catalisador preparado a partir de alumina misturada com quantidades cloreto de magnésio entre 15% e 60% em massa com base na massa total do suporte, e em que a razão etileno/hidrogénio varia entre 6,0 e 1,2, conduzindo a variação destes dois parâmetros a qualidades de polietileno que possuem diferentes distribuições de pesos moleculares M_w , em especial as fracções de quantidades $10^5 < M_w < 10^6$ e $M_w > 10^6$, e, como consequência, possuindo diferentes índices de fluidez. As qualidades tendo valores de índice de fluidez MI_{21} na gama de 0,5 a 8,0 g/10 min são adequadas para serem processadas em fibras úteis na indústria naval e fora de costa. Assim, o processo para obtenção de fibras a partir de polietileno

extrudável de módulo elevado de acordo com o invento compreende os seguintes passos:

- a) proporcionar um polietileno extrudável de módulo elevado possuindo uma resistência à tracção de pelo menos 2450 N/cm^2 (250 kgf/cm^2) e um MI_{21} de 0,5 a 8,0 g/10 min, obtido por polimerização de etileno na presença de um catalisador do tipo Ziegler sobre um suporte misto de alumina-cloreto de magnésio;
- b) introduzir o referido polietileno num extrusor **1** do estado da técnica para fundir o referido polietileno sob condições de extrusão e obter um extrusado que é conduzido a um banho de arrefecimento **2** para ser arrefecido;
- c) conduzir o extrusado assim arrefecido a um primeiro estirador **3** para ser alongado ou estirado numa fibra que tem a sua tenacidade melhorada, sendo o estiramento realizado a uma primeira velocidade v_1 ;
- d) conduzir a referida fibra a um banho de aquecimento **4** a uma temperatura de cerca de 90°C e depois a um segundo estirador **5** para aumentar adicionalmente a tenacidade da fibra por alongamento ou estiramento, sendo o segundo estiramento realizado a uma velocidade final v_2 , em que as condições de estiramento envolvem:
 - i) $v_1 < v_2$; e
 - ii) a razão de estiramento v_2/v_1 entre a velocidade de estiramento v_1 no primeiro estirador **3** e a velocidade de estiramento v_2 no segundo estirador **5** entre 2/1 e até 65/1; e
- e) recuperar uma fibra possuindo valores de densidade linear na gama de 44-189 tex (400-1700 denier) e uma tenacidade de pelo menos 0,452 cN/tex (4 gf/den).

Como tal, o invento proporciona um processo para obter fibras a partir de polietileno extrudável de módulo elevado por extrusão e estiramento do referido polietileno extrudável em equipamento do estado da técnica.

O invento também proporciona um processo para obter fibras a partir de polietileno extrudável de módulo elevado que dispensa a dissolução prévia do polietileno em qualquer tipo de solvente orgânico.

O invento também proporciona um processo para obter fibras a partir de polietileno extrudável de módulo elevado, sendo o referido polietileno obtido por polimerização de etileno na presença de um catalisador baseado num suporte misto de alumina e cloreto de magnésio, em quantidades entre 15% e 60% em massa, e em que a razão etileno/hidrogénio varia entre 6,0 e 1,2.

As fibras do referido polietileno de módulo elevado são úteis para aplicações fora de costa.

Breve descrição das Figuras

A Figura 1 em anexo é um diagrama de fluxos do sistema de extrusão e estiramento adoptado para obtenção de fibras de acordo com o invento.

Descrição detalhada dos modos preferidos

Um aspecto do presente invento é um processo para obtenção de fibras a partir de polietileno extrudável de módulo elevado por meio de extrusão e estiramento em equipamento do estado da técnica.

O polietileno útil para o processo para a obtenção de fibras de acordo com o invento deveria ter uma resistência à tracção de pelo menos 2450 N/cm^2 (250 kgf/cm^2).

Um diagrama de fluxos do processo de extrusão é mostrado na Figura 1.

As fibras de polietileno do invento são preparadas através de processamento de polietileno, na ausência de qualquer solvente orgânico adicionado, em equipamento de processamento de polietileno do estado da técnica.

Um equipamento útil é um extrusor Brabender de parafuso duplo, com um perfil de temperatura de 160-180-200-200°C.

Alternativamente, pode ser utilizado um extrusor Haake, a um perfil de temperatura de 150-240-280-295-290°C, velocidade do parafuso de 25 a 50 rpm e diâmetro do orifício de 2,0 mm.

Ainda em alternativa, pode ser utilizado um extrusor industrial possuindo um perfil de temperatura de 223-288-309-258-289°C, velocidade do parafuso de 35,9 rpm e diâmetro do orifício de 1,2 mm.

De acordo com a Figura 1, a resina de polietileno é introduzida num extrusor **1** do estado da técnica e após extrusão, realizada sob as condições delineadas anteriormente, é obtido um extrusado.

O polietileno extrusado ou extrusado é depois submetido a um passo de estiramento.

De modo mais detalhado, de acordo com a Figura 1, o processo para obtenção da fibra a partir de um polietileno de módulo elevado compreende a introdução do polímero num extrusor **1** do estado da técnica, e a extrusão do referido polietileno sob as condições de extrusão delineadas acima, de modo a obter um extrusado.

O extrusado assim obtido é depois conduzido a um banho de arrefecimento **2** para ser arrefecido, e uma vez arrefecido o mesmo é conduzido a um primeiro estirador **3** para ser alongado ou estirado a uma primeira velocidade v_1 de modo a ser obtida uma fibra. A fibra é depois aquecida num banho de aquecimento **4** a uma temperatura próxima de 90°C e depois conduzida a um segundo estirador **5** onde é alongada ou estirada a uma velocidade final v_2 , em que $v_1 < v_2$. A fibra final é recuperada à saída do estirador **5**. Nos estiradores **3** e **5** a tenacidade da fibra é aumentada.

A razão entre as velocidades v_1 e v_2 define a chamada razão de estiramento. Para os propósitos do invento, os valores da razão de estiramento úteis prolongam-se ao longo de uma ampla gama, de valores tão baixos quanto 2/1 até 65/1,

de acordo com as características particulares do material extrudido. Os valores típicos estão entre 4/1 e 20/1.

O propósito do estiramento consiste em provocar uma orientação das cadeias de macromoléculas, o que conduz a uma elevação da tenacidade da fibra.

As diferentes velocidades de estiramento v_1 e v_2 , assim como o tratamento térmico intermediário no banho de aquecimento **4** contribuem para o aumento da tenacidade causada pelo estiramento e orientação da cadeia, aumentando a tenacidade da fibra.

O passo de aquecimento próximo de 90°C no banho de aquecimento **4** a que é submetida a fibra entre os dois passos de estiramento é concebido para proporcionar uma acomodação das cadeias parcialmente orientadas.

O produto de fibra que sai dos estiradores **3** e **5** é armazenado em bobinas **6**.

Os dados de condições processuais, números de pesos moleculares, propriedades mecânicas do polímero e características de processamento do polímero são listados na Tabela 1 abaixo.

A partir destes dados pode observar-se que pode ser obtida uma ampla variedade de qualidades de polietileno, em termos de propriedades mecânicas assim como de características de processamento.

O processo de acordo com o invento para obtenção de fibras a partir de um polietileno extrudável de módulo elevado é baseado num processo de polimerização do tipo Ziegler, em que o etileno é polimerizado sob condições de baixa pressão, na presença de um catalisador preparado de acordo com os ensinamentos das anteriormente citadas Patentes US 6018006 e US 6133188.

Adicionalmente, a razão etileno/H₂ varia entre 1,2 e 6,0.

De acordo com o referido processo proprietário, em primeiro lugar é preparado o precursor de dawsonite de amónio do suporte de alumina.

Para este propósito, uma solução tampão de bicarbonato de amónio a pH 8,0 e concentração de 23% em massa é lentamente adicionada a uma solução de sulfato de alumínio a 25% em massa, sendo o pH mantido entre 7,5 e 7,7 por meio de uma solução de hidróxido de amónio 1:1. Como regra geral, a razão molar de bicarbonato de amónio e sulfato de alumínio está entre 3,0 e 4,0. Como resultado, é obtido um carbonato de alumínio e amónio básico. O mesmo composto pode também ser obtido através de um processo de pH variável, sem a adição de hidróxido de amónio para controlar o pH. O precipitado de tipo gel é separado por filtração e lavado com água desionizada para ser seco a 120°C e calcinado a diversas temperaturas, proporcionando então uma gama-alumina.

Para o propósito de obter produtos de polietileno úteis para as fibras do invento, foram utilizadas as seguintes condições de calcinação: leito fixo, horizontal; período, de 4 a 7 horas; temperatura entre 600°C e 600°C, sob um ligeiro fluxo de um gás inerte tal como argon.

As propriedades de volume de poro e área superficial BET do suporte de alumina estão entre 0,5 cm³/g e 1,5 cm³/g, e 200 m²/g e 400 m²/g, respectivamente.

Para preparar o suporte misto de cloreto de magnésio-alumina, são requeridos os seguintes passos:

- a) Activar o cloreto de magnésio por trituração num moinho de esferas com 10% em massa de benzoato de etilo sob uma atmosfera inerte, a temperatura ambiente, durante cerca de 48 horas;
- b) Calcinar alumina de área superficial 200-400 m²/g e volume de poro entre 0,5-1,5 cm³/g a 600-800°C durante 4 a 7 horas;
- c) Misturar completamente o cloreto de magnésio assim obtido numa quantidade entre 15% e 60% em massa baseado na massa total de suporte para a alumina de b) num moinho de esferas a temperatura ambiente, durante cerca de 2 horas, sob uma atmosfera inerte, originando o suporte misto de cloreto de magnésio-alumina.

Para impregnar o suporte assim preparado com tetracloreto de titânio TiCl_4 , é preparada uma suspensão do suporte em 5 a 7,5 vezes em volume/massa de TiCl_4 , de modo a que o teor final de Ti depositado esteja entre 1,0 e 2,0 em massa baseado na massa total. O excesso de TiCl_4 é lavado com n-hexano a 60°C.

A reacção de polimerização de etileno é realizada num vaso reaccional de Parr de 4 litros de capacidade, contendo um diluente inerte tal como n-hexano, um co-catalisador tal como trietil-alumínio (TEA) ou triisobutil-alumínio (TIBA), a razões Al/Ti de 10/1 até 100/1 ou de 40/1 até 100/1, respectivamente. A pressão de etileno varia entre 6 e 8 bar, enquanto a pressão de H_2 varia entre 1,5 e 5 bar, de modo a que a razão etileno/ H_2 varie entre 6,0 e 1,2. A temperatura é mantida entre 75-95°C durante uma hora.

Após o fim da reacção, a pressão no vaso reaccional é aliviada e o polímero é recuperado como um pó suspenso em n-hexano que é depois decantado e seco em estufa.

De um modo inesperado, não descrito nem sugerido, a Requerente constatou que não apenas a variação da quantidade de MgCl_2 na mistura MgCl_2 /alumina mas também a variação da razão etileno/ H_2 influenciam a distribuição de pesos moleculares M_w , de modo que algumas qualidades de polietileno possuem características de módulo elevado, enquanto que ao mesmo tempo são extrudáveis em equipamento do estado da técnica, sendo assim úteis para a preparação de fibras concebidas para aplicações fora de costa.

As propriedades mecânicas dos polietilenos assim obtidos são avaliadas por meio dos métodos habituais.

As propriedades de resistência à tracção (ASTM Method D-638) e teste de impacto de Izod (ASTM Method D-256) estão quase sempre dentro da gama típica para polietileno de peso molecular ultra-elevado.

Para todas as amostras, os valores da Dureza de Rockwell (ASTM D-785) estão entre 75 e 80 na escala R, ao passo que a abrasão de Taber em mg/1000 rotações está entre 35 e 40, o

que são outra vez valores típicos para polietileno de peso molecular ultra-elevado.

O teste MI_{21} (ASTM D-1238) avalia, para o polímero testado sob uma massa de 21,6 kg, o índice de fluidez em g/10 minutos.

Em face às várias quantidades possíveis de cloreto de magnésio no suporte, com a consequente variação de peso molecular, são obtidas diferentes qualidades de polietileno, de modo que MI_{21} pode variar, de acordo com o invento, de 0,5 até 6,0 e mesmo 8,0 g/10 minutos. A preparação de uma ou outra qualidade irá depender exclusivamente da desejada aplicação do produto final.

Como será observado abaixo no presente fascículo, constata-se que algumas qualidades específicas, por exemplo, duas qualidades possuindo um MI_{21} de 1,6 e 0,9 g/10 minutos, são adequadas para serem processadas em fibras de módulo elevado, possuindo valores de tenacidade que são comparáveis respectivamente aos das fibras de polietileno ou polipropileno do estado da técnica, para serem utilizadas em aplicações navais, ou situadas entre os das fibras de poliéster e polietileno de peso molecular ultra-elevado utilizados como cabos fora de costa.

A Tabela 1 abaixo resume as variáveis do processo para a preparação do suporte de catalisador em termos de cloreto de magnésio num suporte global, razão etileno/hidrogénio, propriedades do polietileno obtido, assim como as propriedades principais de fibra no processamento, tais como a produtividade e o índice de fluidez MI_{21} .

Os dados da Tabela 1 mostram que a variação no teor de cloreto de magnésio no suporte do catalisador, combinada com a variação na razão etileno/ H_2 , conduz a polímeros possuindo uma ampla gama de índices de fluidez, assim como a fibras possuindo diferentes valores de tenacidade. O aumento no teor de cloreto de magnésio no suporte do catalisador, assim como a diminuição na razão etileno/ H_2 ratio, conduz a polímeros de elevado índice de fluidez.

Deve ser apontado que a principal vantagem da presente fibra e processo, quando comparada com a fibra de polietileno de peso molecular ultra-elevado do estado da técnica, é sem dúvida o aspecto económico, quando se considera o custo elevado do processo de fiação em gel, para não mencionar os perigos para a saúde e ambientais representados pelo uso do solvente de decalina.

Outro aspecto do invento é a fibra de polietileno obtida.

De acordo com a literatura, os valores médios de tenacidade nos Exemplos citados são de 0,565 cN/tex (5,0 gf/den) para polietileno e polipropileno comerciais, 1,017 cN/tex (9,0 gf/den) para poliéster, e 3,39 cN/tex (30,0 gf/den) para polietileno de peso molecular ultra-elevado.

Uma vantagem do presente invento é a possibilidade de obtenção de fibras possuindo valores de tenacidade próximos de 1,582 cN/tex (14,0 gf/den), sendo esta gama desconhecida em produtos comerciais. Em consequência, o produto de fibra aqui obtido conduz a uma ampla gama de aplicações novas e não exploradas.

Tabela 1

Catalisador	Polimerização		Propriedades mecânicas		Processamento	
MgCl ₂ % em massa	P _{ET} /P _{H2}	Razão ET/H ₂	Resistência à tracção N/cm ² (kgf/cm ²)	Impacto de Izod ^(a) (kgcm/cm)	Produtividade (g _{PEL} /min) ^(c)	MI ₂₁ ^(d) (g/10min)
15	8/3	2,7	3060 (312)	Não ^(b)	3,9	3,0 – 11,0
	6/3	2,0	2550 (260)	Não	5,4	3,0 – 11,0
	8/6	1,3	2440 (249)	18	13,6	30,0 – 40,0
	6/5	1,2	2470 (252)	14	12,3	30,0 – 40,0
30	6/1	6,0	>2940 (>300)	Não		0,1 – 0,4
	6/1,5	4,0	>2940 (>300)	Não		0,9 – 1,5
	6/2	3,0	>2940 (>300)	Não	5,5	2,0 – 2,6
	8/3	2,7	3150 (321)	Não	4,9	
	6/3	2,0	2820 (288)	Não	7,6	4,0 – 6,0
	8/6	1,3	2370 (242)	23	14,0	30,0 – 40,0
	6/5	1,2	2940 (300)	10	14,5	30,0 – 40,0
45	8/3	2,7	3140 (320)	Não	6,7	3,0 – 11,0
	6/3	2,0	2980 (304)	Não	7,8	3,0 – 11,0
	8/6	1,3	3070 (313)	13	16,7	30,0 – 40,0
	6/5	1,2	3290 (335)	13	16,3	30,0 – 40,0
60	8/3	2,7	3180 (324)	Não	7,5	3,0 – 11,0
	6/3	2,0	2940 (300)	Não		3,0 – 11,0
	8/6	1,3	2480 (253)	12	17,4	30,0 – 40,0
	6/5	1,2	2990 (305)	9	20,2	30,0 – 40,0
Notas:						
^(a) Resistência ao Impacto de IZOD						
^(b) Não = a amostra em teste não partiu, os valores obtidos foram superiores a 90 kgcm/cm.						
^(c) Produtividade em extrusão: extrusor Brabender de parafuso duplo, extrusores Haake e industriais						
^(d) MI ₂₁ : índice de fluidez do polímero sob peso de 21,6 kg						

Deve ser entendido que o valor de 1,582 cN/tex (14,0 gf/den) não representa o limite superior de tenacidade permitido pelo processo para preparar fibras de acordo com o invento, dado que as condições operatórias aqui descritas podem ser objecto de optimizações e melhorias no processamento da fibra que podem conduzir a valores de tenacidade superiores, tais como por exemplo 2,26 cN/tex (20 gf/den) ou superior.

Adicionalmente, deve ser salientada a enorme aplicação industrial do material de fibra assim obtido, quando se consideram as sempre crescentes profundidades de perfuração atingidas na pesquisa de petróleo, tornando tais profundidades inutilizáveis os cabos de poliéster que não

podem flutuar, ao passo que os cabos de polietileno flutuam bem, para além de possuírem uma tenacidade mais elevada.

Por outro lado, os cabos de polietileno obtidos utilizando a tecnologia de fiação em gel apresentam as desvantagens salientadas anteriormente.

As características da fibra obtidas a partir de algumas qualidades de polietileno preparadas como divulgado anteriormente, por extrusão e estiramento em equipamento do estado da técnica, são listadas na Tabela 2 abaixo, e podem ser resumidas na lista curva seguinte, em que o denier é definido como a unidade de densidade linear, igual à massa em gramas de 9.000 metros de fibra.

- denier (den): 400 - 1700 (44 - 189 tex)
- tenacidade: pelo menos 4 gf/den (0,452 cN/tex)

Tabela 2

POLÍMERO	CARACTERÍSTICAS DA FIBRA		
MI ₂₁ [®] (g/10 min)	RAZÃO DE ESTIRAMENTO	TEX (denier)	TENACIDADE cN/tex (gf/denier)
0,9	8/1	48 (430)	1,582 (14,0)
0,9	10/1	50 (450)	1,356 (12,0)
1,6	8/1	136 (1224)	0,576 (5,1)
	13/1	130 (1170)	0,622 (5,5)
	32/1	186 (1674)	0,441 (3,9)
	64/1	145 (1305)	0,475 (4,2)
4,0	8/1	94 (847)	0,599 (5,3)

O presente invento será adiante ilustrado por Exemplos, que não devem ser considerados como uma sua limitação.

Exemplo 1

A um vaso reaccional de 4 litros de capacidade juntam-se 2 litros de n-hexano. O sistema é aquecido a 50°C e depois são adicionados 0,8 mL de uma solução de trietil-alumínio (TEA) 0,9M e 1,8 mL de uma suspensão de catalisador suportado numa mistura de 30% em massa de cloreto de magnésio/70% em

massa de alumina, contendo 1,2% em massa de titânio. Depois, a temperatura é elevada a 70°C e é introduzido hidrogénio a uma pressão de 2,0 bar. O monómero de etileno é então alimentado continuamente a uma pressão de 6,0 bar, durante 1 hora. A temperatura é elevada a 85°C pela exotermia da reacção de polimerização e é mantida a esse nível por arrefecimento com água externa.

O produto de polietileno obtido possui as seguintes propriedades:

- Índice de fluidez MI_{21} : 1,6 g/10 min
- Ponto de fusão: 135°C
- Temperatura de amolecimento de Vicat: 130°C
- Peso específico: 0,95 g/cm³
- Resistência à tracção: 320 kg/cm²
- Resistência ao impacto de Izod: não quebra
- Abrasão de Taber: 40 mg/1000 rotações
- Dureza de Rockwell: 70 na escala R

Um tal polímero é depois submetido a extrusão num extrusor industrial do estado da técnica equipado com uma cabeça possuindo um diâmetro de orifício de 1,2 mm, velocidade do parafuso de 35,9 rpm, utilizando como perfil de temperatura 223-288-309-258-289°C, com uma produtividade de 5,3 g/min. Os extrusados assim produzidos são estirados a uma razão de estiramento de 13/1, possuindo as fibras resultantes 130 tex (1170 denier) e uma tenacidade de 0,622 cN/tex (5,5 gf/den).

Exemplo 2

Um polietileno preparado tal como no Exemplo 1 é submetido a extrusão num extrusor industrial do estado da técnica equipado com uma cabeça possuindo um diâmetro de orifício de 1,2 mm, velocidade do parafuso de 35,9 rpm, utilizando como perfil de temperatura 220-230-250-255-260°C, com uma produtividade de 5,2 g/min. Os extrusados são estirados a uma razão de estiramento de 64/1, possuindo as fibras 145 tex (1305 denier) e uma tenacidade de 0,475 cN/tex (4,2 gf/den).

Exemplo 3

A um vaso reaccional de 4 litros de capacidade juntam-se 2 litros de n-hexano. O sistema é aquecido a 50°C e depois juntam-se 1,2 mL de uma solução de trietil-alumínio (TEA) 0,9M e 1,6 mL de uma suspensão de catalisador suportado numa mistura de 30% em massa de cloreto de magnésio/70% em massa de alumina, contendo 1,5% em massa de titânio. Depois, a temperatura é elevada a 70°C e é introduzido hidrogénio a uma pressão de 1,5 bar. O monómero de etileno é então alimentado continuamente a uma pressão de 6,0 bar, durante 1 hora. A temperatura é elevada a 85°C pela exotermia da reacção de polimerização e é mantida a esse nível pelo arrefecimento com água externa.

O produto de polietileno obtido possui as seguintes propriedades:

- Índice de fluidez MI_{21} : 0,9 g/10 min
- Ponto de fusão: 135°C
- Temperatura de amolecimento de Vicat: 130°C
- Peso específico: 0,95 g/cm³
- Resistência à tracção: 380 kg/cm²
- Resistência ao impacto de Izod: não quebra
- Abrasão de Taber: 40 mg/1000 rotações
- Dureza de Rockwell: 70 na escala R

Um tal polímero é então submetido a extrusão num extrusor industrial Haake do estado da técnica equipado com uma cabeça possuindo um diâmetro de orifício de 2,0 mm, velocidade do parafuso de 25 rpm e perfil de temperatura de 150-240-280-295-290°C, com uma produtividade de 5,0 g/min. os extrusados assim produzidos são estirados a uma razão de estiramento de 8/1, possuindo as fibras resultantes 48 tex (430 denier) e uma tenacidade de 1,582 cN/tex (14,0 gf/den).

A partir dos dados obtidos conclui-se que os níveis de tenacidade indicam que as fibras obtidas utilizando o processo inventivo baseadas no polietileno extrudável são adequadas para aplicações fora de costa e portanto estão aptas a substituir vantajosamente o poliéster para estas aplicações.

Do mesmo modo, as fibras do invento podem substituir vantajosamente a maior parte dos polímeros de peso molecular ultra-elevado que têm necessariamente de ser solubilizados em solventes orgânicos perigosos para processamento em fibras.

Lisboa, 2014-06-03

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a obtenção de uma fibra a partir de um polietileno extrudável de módulo elevado, em que o referido processo compreende os passos de:

a) proporcionar um polietileno extrudável de módulo elevado possuindo uma resistência à tracção de pelo menos 2450 N/cm^2 (250 kgf/cm^2) e um MI_{21} de 0,5 a 8,0 g/10 min, sendo o referido polietileno obténivel por polimerização de etileno na presença de um catalisador do tipo Ziegler sobre um suporte misto de cloreto de magnésio-alumina;

b) conduzir o referido polietileno a um extrusor de modo a fundi-lo e obter um extrusado que é conduzido a um banho de arrefecimento para ter a sua temperatura reduzida;

c) conduzir o referido extrusado arrefecido a um primeiro estirador para ser alongado ou estirado e formar uma fibra de tenacidade melhorada, sendo o estiramento realizado a uma primeira velocidade v_1 ;

d) conduzir a fibra estirada a um banho de aquecimento a uma temperatura de cerca de 90°C e depois a um segundo estirador para estirar a fibra e melhorar adicionalmente a tenacidade da fibra, sendo o referido estiramento realizado a uma velocidade v_2 , e em que

i) $v_1 < v_2$; e

ii) a razão de estiramento v_2/v_1 entre a velocidade de estiramento v_1 no primeiro estirador e a velocidade de estiramento v_2 no segundo estirador está entre 2/1 e 65/1; e

e) recuperar uma fibra possuindo valores de densidade linear na gama de 44-189 tex (400-1700 denier) e uma tenacidade de pelo menos 0,452 cN/tex (4 gf/den).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a razão de estiramento v_2/v_1 é de 4/1 até 20/1.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o índice MI_{21} do polietileno extrudável está entre 0,9 e 4,0.

FIG. 1

