

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

(21) **PI0613159-0 A2**

(22) Data de Depósito: 28/06/2006
(43) Data da Publicação: 21/12/2010
(RPI 2085)



* B R P I 0 6 1 3 1 5 9 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C08F 297/08
C08L 23/08

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE PROCESSABILIDADE MELHORADA**

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2005 EP 05 014216.5

(73) Titular(es): Borealis Technology OY

(72) Inventor(es): HANS EKLIND, IRENE HELLAND, REMKO VAN MARION, ROGER CARLSSON

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006006266 de 28/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/003322de 11/01/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE PROCESSABILIDADE MELHORADA. A presente invenção refere-se a uma composição de polietileno, compreendendo uma resina base que compreende (I) uma primeira tração que é um homo- ou copolímero de etileno, e (II) uma segunda tração que é um copolímero de etileno, em que a primeira tração (I) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda tração (II), e a resina base possui uma densidade menor do que 0,940 g/cm³ e um índice de afinção por cisalhamento SHI_{2,7/210} de pelo menos 25.



PI0613159-0

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE PROCESSABILIDADE MELHORADA**".

A presente invenção refere-se a uma composição de polietileno multimodal possuindo um equilíbrio melhorado da processabilidade e propriedades mecânicas, e a artigos compreendendo a composição de polietileno, em particular arames/cabos assim como películas poliméricas.

Para polietileno de densidade baixa linear (LLDPE), há uma ampla faixa de aplicações possíveis tais como para aplicações de arame e cabo (em particular como um material de camada) e aplicações de película (por exemplo películas sopradas, películas moldadas). Polietileno de densidade baixa linear possui essencialmente uma cadeia principal linear com apenas ramificações de cadeia curta. Uma vez que ele fornece um bom equilíbrio de processabilidade e propriedades mecânicas, ele tornou-se uma alternativa ao polietileno de densidade baixa (LDPE) preparado em um processo de pressão alta e possuindo um número alto de ramificações de cadeia longa.

Por exemplo cabos, tais como cabos de energia elétrica ou comunicação, geralmente compreendem um núcleo interno o qual compreende um elemento de condução, tal como um arame de metal ou uma fibra de vidro, e um ou mais camadas com a finalidade de blindagem, proteção e isolamento. A externa destas camadas, possuindo principalmente propósito protetor, é geralmente referida como bainha externa ou envoltório externo.

É conhecido produzir camadas de bainha protetora externa de composições de polímero compreendendo principalmente poliolefinas, em particular polietilenos, por exemplo LDPE e LLDPE. Os diversos campos de aplicação para os vários tipos de cabos tornam necessário que o envoltório externo satisfaça vários requisitos que pelo menos parcialmente possam, ser contraditórios entre si.

Quando preparando camadas de cabo, por exemplo camadas de envoltório, ou películas através de extrusão, há diversos parâmetros os quais são relevantes quanto à processabilidade. Estes incluem taxa de rendimento, pressão de fusão, energia motor de extrusor e acabamento de su-

perfície. Para uma temperatura de extrusão específica, é desejado manter a pressão de fusão tão baixa quanto possível, desse modo baixando a tensão exercida no equipamento do extrusor. Além disso, um material de pressão de fusão baixa permitiria taxa de rendimento elevado. De um ponto de vista econômico, é desejado possuir alta taxa de rendimento em energia motora de extrusor baixa.

Particularmente no caso de camadas de envoltório e aplicações de película, acabamento de superfície também é outra propriedade relevante de materiais de polietileno de densidade baixa. Ele foi conhecido diminuir taxa de fluxo de fusão para melhoramento da suavidade da superfície. No entanto, valores de MFR baixa normalmente possuem um efeito prejudicial em processabilidade, por exemplo em pressão de fusão e taxa de rendimento.

Para melhoramento da processabilidade, foi sugerido adicionar polietileno de densidade baixa, preparado em um processo de pressão alta, ao polietileno de densidade baixa linear. No entanto, isto poderia adversamente afetar as propriedades mecânicas incluindo deformação por aquecimento.

É de crucial importância que uma melhora na processabilidade não seja obtida no dispêndio de propriedades mecânicas. Propriedades mecânicas relevantes que podem ser mencionadas são por exemplo resistência à tensão e resistência ao craqueamento de tensão ambiental. Desta forma, quando procurando por soluções para melhorar processabilidade, estas propriedades devem ser melhoradas também ou pelo menos ser mantidas em um nível suficientemente alto.

Tal como já descrito acima, polietileno de densidade baixa assim como polietileno de densidade baixa linear são freqüentemente usados por exemplo como materiais de envoltório para cabos de telecomunicação. Para proteger o núcleo de cobre ou fibra óptica de intrusão de água, compostos de carga são normalmente usados. Desta forma, o material de envoltório polimérico deve possuir alta compatibilidade com compostos de carga e o envoltório deve ainda possuir excelentes propriedades mecânicas depois de

exposição a compostos de carga. Comumente compostos de carga consistem em geléias de petróleo.

5 Outro aspecto que deve ser levado em conta para aplicações de arame e cabo assim como as aplicações de película são comportamento de encolhimento. É desejado que as composições poliméricas mostrem encolhimento baixo.

10 Em EP 0907682, é descrita uma composição de polietileno bimodal, que pode ser usada como um material de envoltório para cabos, em particular cabos de telecomunicação. O material descrito nos exemplos possui uma distribuição de peso molecular abaixo de 15.

É um objetivo da presente invenção fornecer uma composição de polietileno a qual satisfaça os requisitos e supere os problemas delineados acima.

15 Em particular, atualmente foi surpreendentemente constatado que a presente combinação de baixa densidade e distribuição de peso molecular amplo fornece uma composição de polietileno que possui um equilíbrio de processabilidade-propriedade mecânica muito vantajoso para muitas aplicações finais incluindo arame e cabo e aplicações de película.

20 A composição de polietileno da invenção compreende uma resina base compreendendo pelo menos duas diferentes frações de polímero de etileno, isto é, uma primeira fração (i) de um homo- ou copolímero de etileno e uma segunda fração (ii) de um copolímero de etileno, em que a resina base: (1) possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$, (2) é multimodal pelo menos com respeito a distribuição de peso molecular (MWD) e (3) possui uma MWD ampla a qual pode ser definida dentro desta
25 invenção de modos alternativos.

30 Desse modo, a composição de polietileno da invenção é selecionada das composições igualmente alternativas (1) a (4) tal como definido abaixo. É entendido que cada uma das definições da composição (1) a (4) são independentes, ou alternativamente uma das composições (1) a (4) pode também ser definida com os aspectos de uma ou mais das outras composições (1) a (4).

A MWD ampla, a qual contribui muito desejavelmente para a processabilidade e fornece mecanismos praticáveis para adaptação adicional das propriedades mecânicas e/ou de processamento do polímero dependendo das necessidades desejadas para a aplicação de uso final, pode ser medida por SEC (também conhecido tal como GPC), por meio do qual ela é expressa como M_w/M_n , ou através de uma medição reológica, tal como medição de Índice de Afinação por Cisalhamento (SHI), o qual é um indicador muito sensível da MWD. Além disso, indicadores adicionais da MWD ampla da invenção são a taxa de fluxo de fusão (MFR) e a relação de taxa de fluxo de fusão (FRR) entre duas MFR's medidas em diferentes cargas. Todas estas medições são conhecidas e também definidas abaixo em "Métodos de Definições e Determinação".

Além disso, através de fornecimento de duas frações que diferem em peso molecular de média de peso, uma resina base multimodal é obtida.

Geralmente, uma composição de polietileno compreendendo pelo menos duas frações de polietileno, que foram produzidas sob diferentes condições de polimerização resultando em diferentes (média de peso) pesos moleculares para as frações, é referida como "multimodal". O prefixo "multi" refere-se ao número de diferentes frações de polímero que a composição está consistindo. Desta forma, por exemplo, uma composição multimodal consistindo em duas frações apenas é chamada "bimodal".

A forma da curva de distribuição de peso molecular, isto é a aparência do gráfico da fração de peso de polímero como função de seu peso molecular, de um tal polietileno multimodal mostrará duas ou mais máximas ou pelo menos será distintamente ampliada em comparação com as curvas para as frações individuais.

Por exemplo, se um polímero for produzido em um processo de multiestágio seqüencial, utilizando reatores acoplados em série e usando diferentes condições em cada reator, ou quando um polímero é produzido em um processo compreendendo um estágio único no qual dois ou mais catalisadores diferentes são usados, as frações de polímero produzidas nos

diferentes reatores, ou pelos catalisadores diferentes, respectivamente, cada uma possuirá sua própria distribuição de peso molecular e peso molecular de média de peso. Quando a curva de distribuição de peso molecular de um tal polímero é registrada, as curvas individuais destas frações são sobrepostas na curva de distribuição de peso molecular para o produto de polímero resultante total, geralmente produzindo uma curva com duas ou mais máximas distintas.

A primeira fração (i) da composição de polietileno da invenção é ou um homo- ou copolímero de etileno. Dentro do contexto da presente invenção, o homopolímero é definido como possuindo uma densidade de 0,965 g/cm³ ou maior.

Quando usando um copolímero, ele é de preferência obtido através de copolimerização de etileno com pelo menos um comonômero de alfa-olefina de C₃ a C₂₀. Comonômeros preferidos são propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou misturas dos mesmos.

A segunda fração (ii) da presente invenção é um copolímero de etileno. Comonômeros preferidos são aqueles já mencionados acima.

Desse modo, as frações (i) e (ii) podem também ser multimodal com respeito à distribuição de comonômero.

De preferência, o conteúdo de comonômero da resina base é até 8% em mol, mais preferivelmente até 5% em mol.

Também de preferência, o conteúdo de comonômero da resina base é pelo menos de 1,0% em mol.

A fração de baixo peso molecular (i) de preferência possui um conteúdo de comonômero de 0,0 a 4,0% em mol, mais preferivelmente de 0,05 a 4,0% em mol.

Desta forma tal como a primeira alternativa da composição de polietileno da invenção, uma composição de polietileno (1) é fornecida, que compreende uma resina de base compreendendo pelo menos

(i) uma primeira fração a qual é um homo- ou copolímero de etileno, e

(ii) uma segunda fração a qual é um copolímero de etileno,

em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), e a resina base possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$ e um índice de afinação por cisalhamento $\text{SHI}_{2,7/210}$ de pelo menos 25.

5 A resina base (1) pode além disso compreender uma terceira fração (iii) a qual é um homo- ou copolímero de etileno possuindo um peso molecular de média de peso que é mais elevado do que o peso molecular de média de peso da primeira fração (i) e é diferente do peso molecular de média de peso da segunda fração (ii).

10 Em uma modalidade preferida, a terceira fração (iii) possui um peso molecular de média de peso mais elevado do que a segunda fração (ii).

Além de adaptação das frações (i) e (ii), através de introdução de uma ou mais fração(ões) de polietileno diferente(s) adicional(is) é um modo muito praticável de obtenção de MWD ampla.

15

Tal como uma segunda alternativa da composição de polietileno da invenção, uma composição de polietileno (2) é fornecida, a qual compreende uma resina base compreendendo pelo menos

(i) uma primeira fração a qual é um homo- ou copolímero de etileno,
20 (ii) uma segunda fração a qual é um copolímero de etileno, e
(iii) uma terceira fração a qual é um homo- ou copolímero de etileno,
em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), a terceira fração (iii) possui um peso molecular de média de peso o qual é mais elevado do que o peso mole-
25 cular de média de peso da primeira fração (i) e é diferente do peso molecular de média de peso da segunda fração (ii), a resina base possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$ e uma relação de taxa de fluxo $\text{FRR}_{21/2}$ de pelo menos 45, mais preferivelmente pelo menos 65.

Igualmente tanto para a composição (1) quanto à composição
30 (2) da presente invenção, a resina base possui de preferência uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$, de preferência uma densidade menor do que $0,935 \text{ g/cm}^3$. De preferência, a resina base possui uma densidade de mais

do que $0,910 \text{ g/cm}^3$, mais preferivelmente mais do que $0,920 \text{ g/cm}^3$, e ainda mais preferivelmente mais do que $0,922 \text{ g/cm}^3$.

Além disso, a resina base da composição (1), e de preferência da composição (2), da invenção possui um índice de afinação por cisalhamento SHI_{2,7/210} de pelo menos 25. O SHI é a relação da viscosidade da
5 composição de polietileno em diferentes tensões de cisalhamento. Na presente invenção, as tensões de cisalhamento em 2,7 kPa e 210 kPa são usadas para cálculo do SHI_{2,7/210} o qual pode servir como uma medida do amplitude da distribuição de peso molecular.

10 De preferência, igualmente tanto para a composição (1) quanto composição (2) o SHI_{2,7/210} da resina base é pelo menos 30, mais preferivelmente pelo menos 40. O limite superior é tipicamente menor do que 100.

Para a composição (2) e de preferência para a composição (1) a resina base possui uma relação de taxa de fluxo FRR_{21/2}, a qual é a relação
15 de taxa de fluxo de fusão MFR_{21,6kg/190°C} para taxa de fluxo de fusão MFR_{2,16kg/190°C}, de pelo menos 45. A relação de taxa de fluxo pode ser usada tal como uma estimativa de distribuição de peso molecular, em que valores altos indicam uma ampla distribuição de peso molecular. Mais preferivelmente, a resina base possui uma relação de taxa de fluxo FRR_{21/2} de pelo
20 menos 65, ainda mais preferivelmente de mais do que 70, ainda mais preferivelmente de mais do que 80, ainda mais preferivelmente de mais do que 90, ainda mais preferivelmente de mais do que 95, ou ainda mais preferivelmente de mais do que 100.

De preferência, a resina base possui uma relação de taxa de
25 fluxo FRR_{21/2} de menor do que 200, mais preferivelmente de menor do que 170, e mais preferivelmente de no máximo 150.

Faixas de FRR_{21/2} preferidas por exemplo, para aplicações de arame e cabo e aplicações de película são por exemplo de 70 a 160. Para
30 aplicações de arame e cabo o limite mais baixo de FRR_{21/2} é de preferência 100.

Na modalidade preferida da composição (2), e quando presente na composição (1), a terceira fração (iii) possui um peso molecular de média

de peso de mais do que 90.000, o limite superior sendo tipicamente até 2.000.000, tipicamente até 1.000.000, de preferência 120.000 a 600.000, por exemplo ou mais do que 200.000. Em uma modalidade preferida, a terceira fração (iii) possui um peso molecular de média de peso mais elevado do que a segunda fração (ii).

Para composição (2) e, quando presente na composição (1), a terceira fração (iii) é de preferência um homopolímero, por meio do qual o termo "homopolímero" é tal como definido acima. No caso a terceira fração (iii) é um copolímero, ele é de preferência obtido através de copolimerização de etileno com pelo menos um comonômero selecionado de alfa-olefinas de C_3 a C_{20} . Alfa-olefinas preferidas são aquelas já mencionadas acima.

Para composição (2) e, quando presente na composição (1), a terceira fração (iii) pode ser misturada com a primeira fração (i). Tal como será explicado abaixo em maior detalhe, a mistura pode ser obtida através de mistura mecânica ou mistura por reator, de preferência preparando uma destas frações em um primeiro reator, transferindo o produto de reação a um segundo reator e preparando a outra fração na presença da fração preparada primeiro.

A fração (i) da composição (1) e composição (2), possui uma densidade dentro da faixa de 0,900 a 0,970 g/cm³. De preferência, a densidade de fração (i) é mais elevada do que 0,920 g/cm³, mais preferivelmente elevada do que 0,931 g/cm³, ainda mais preferivelmente elevada do que 0,935 g/cm³, ou pelo menos 0,940 g/cm³. De preferência, a densidade da fração (i) é menor do que 0,955 g/cm³, ou 0,952 g/cm³ ou menor.

De preferência, a mistura da primeira fração (i) e a terceira fração (iii) de composição (2), e a mistura opcional da primeira fração (i) e a terceira fração (iii) da composição (1), possui uma densidade dentro da faixa de 0,900 a 0,970 g/cm³. De preferência, a densidade da mistura das frações (i) e (iii) é mais elevada do que 0,920 g/cm³, mais preferivelmente elevada do que 0,931 g/cm³, ainda mais preferivelmente elevada do que 0,935 g/cm³, ou pelo menos 0,940 g/cm³. De preferência, a densidade da mistura de frações (i) e (iii) é menor do que 0,955 g/cm³, ou 0,952 g/cm³ ou menor.

Igualmente tanto para composição (1) quanto (2), a fração (i) ou de preferência, quando presente, a mistura da primeira fração (i) e a terceira fração (iii), tipicamente possui uma taxa de fluxo de fusão $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ de mais do que 20 g/10 min. Mais preferivelmente, $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ da fração (i) ou da mistura de frações (i) e (iii) é mais elevada do que 50, mais elevada do que 200, mais elevada do que 250, ou ainda mais elevada do que 300 g/10 min. Se a composição de polietileno será usada para aplicações de arame e cabo, por exemplo como um material de envoltório, faixas preferidas de $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ para tanto a fração (i) quanto à referida mistura de (i) e (iii) são 100 a 600, 200 a 500, 300 a 400, ou 300 a 350 g/10 min. Se a composição de polietileno será usada para a preparação de películas, faixas preferido de $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ para tanto a fração (i) quanto à referida mistura de (i) e (iii) são 20 a 700, 50 a 500, 250 a 350, ou 300 a 350 g/10 min.

As seguintes declarações são igualmente aplicáveis às composições (1) e (2).

De preferência, a resina base (isto é ou de acordo com a composição (1) ou (2)) possui uma taxa de fluxo de fusão $MFR_{21,6kg/190^{\circ}C}$ de mais do que 40 g/10 min. Mais preferivelmente, a taxa de fluxo de fusão $MFR_{21,6kg/190^{\circ}C}$ da resina base é mais elevada do que 60 g/10 min, mais elevada do que 85 g/10 min, mais elevada do que 90 g/10 min. Faixas de $MFR_{21,6kg/190^{\circ}C}$ preferidas para aplicações de arame e cabo e aplicações de película são por exemplo 90 a 115 g/10 min ou 90 a 110 g/10 min. O limite superior é de preferência menor do que 150 g/10 min.

Tipicamente, a resina base possui uma distribuição de peso molecular M_w/M_n de mais do que 10, de preferência 15, mais preferivelmente mais do que 22, ainda mais preferivelmente mais do que 30. De preferência, a distribuição de peso molecular é menor do que 50, mais preferivelmente menor do que 45.

Tal como a terceira alternativa da composição de polietileno da invenção, uma composição de polietileno (3) é fornecida, a qual compreende uma resina base compreendendo pelo menos

(i) uma primeira fração que é um homo- ou copolímero de etileno, e

(ii) uma segunda fração que é um copolímero de etileno, em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), a resina base possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$ e uma taxa de fluxo de fusão $\text{MFR}_{21,6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ de mais do que 40 g/10 min, e a fração (i) possui uma densidade de mais do que $0,931 \text{ g/cm}^3$.

Além disso, tal como a quarta alternativa da composição de polietileno da invenção, uma composição de polietileno (4) é fornecida, que compreende uma resina base compreendendo pelo menos

(i) uma primeira fração que é um homo- ou copolímero de etileno, e
(ii) uma segunda fração que é um copolímero de etileno, em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), a resina base possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$ e a resina base possui uma distribuição de peso molecular Mw/Mn de mais do que 15.

Apenas como para as composições (1) e (2) da presente invenção, as composições (3) e (4) são de preferência também definidas com os seguintes subgrupos preferidos e/ou aspectos opcionais.

Igualmente como para a composição (3) ou a composição (4) da presente invenção, a resina base possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$, de preferência uma densidade menor do que $0,935 \text{ g/cm}^3$. De preferência, a resina base possui uma densidade de mais do que $0,910 \text{ g/cm}^3$, mais preferivelmente mais do que $0,920 \text{ g/cm}^3$, e ainda mais preferivelmente mais do que $0,922 \text{ g/cm}^3$.

Além disso, a resina base da composição (3) e a composição (4) da invenção possui de preferência um índice de afinação por cisalhamento $\text{SHI}_{2,7/210}$ de pelo menos 25. O SHI é a relação da viscosidade da composição de polietileno em diferentes tensões de cisalhamento. Na presente invenção, as tensões de cisalhamento em 2,7 kPa e 210 kPa são usadas para cálculo do $\text{SHI}_{2,7/210}$ que pode servir como uma medida da amplitude da distribuição de peso molecular.

De preferência, tanto para a composição (3) quanto à composi-

ção (4) o $SHI_{2,7/210}$ da resina base é de pelo menos 30, mais preferivelmente de pelo menos 40. O limite superior é tipicamente menor do que 100.

Igualmente para a composição (3) e a composição (4) a resina base possui uma relação de taxa de fluxo $FRR_{21/2}$, que é a relação de taxa de fluxo de fusão $MFR_{21,6 \text{ kg}/190^\circ\text{C}}$ para a taxa de fluxo de fusão $MFR_{2,16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$, de pelo menos 45. A relação de taxa de fluxo pode ser usada como uma estimativa de distribuição de peso molecular, em que altos valores indicam uma ampla distribuição de peso molecular. Mais preferivelmente, a resina base possui uma relação de taxa de fluxo $FRR_{21/2}$ de pelo menos 65, ainda mais preferivelmente de mais do que 70, ainda mais preferivelmente de mais do que 80, ainda mais preferivelmente de mais do que 90, ainda mais preferivelmente de mais do que 95, ou ainda mais preferivelmente de mais do que 100. De preferência, a resina base possui uma relação de taxa de fluxo $FRR_{21/2}$ de menor do que 200, mais preferivelmente menor do que 170, e mais preferivelmente de no máximo 150.

Faixas de $FRR_{21/2}$ preferidas por exemplo para aplicações de arame e cabo e aplicações de película são por exemplo de 70 a 160. Para aplicações de arame e cabo o limite de $FRR_{21/2}$ mais baixo é de preferência 100.

A resina base da composição (3) ou a composição (4) pode além disso compreender uma terceira fração (iii) a qual é um homo- ou copolímero de etileno possuindo um peso molecular de média de peso que é mais elevado do que o peso molecular de média de peso da primeira fração (i) e é diferente do peso molecular de média de peso da segunda fração (ii).

Em uma modalidade preferida, a terceira fração (iii) possui um peso molecular de média de peso mais elevado do que a segunda fração (ii).

Em modalidade preferida da composição (3) e da composição (4), a terceira fração (iii), quando presente, possui um peso molecular de média de peso de mais do que 90000, o limite superior sendo até 2000000, tipicamente até 1000000, de preferência 120000 a 600000, por exemplo ou mais do que 200000.

Igualmente para a composição (3) e a composição (4) a terceira fração (iii), quando presente, é de preferência um homopolímero, por meio do qual o termo "homopolímero" é tal como definido acima. No caso a terceira fração (iii) é um copolímero, ele é de preferência obtido através de copolimerização de etileno com pelo menos um comonômero selecionado de alfa-olefinas de C₃ a C₂₀. Alfa-olefinas preferidas são aquelas já mencionadas acima.

Igualmente para a composição (3) e a composição (4) a terceira fração (iii), quando presente, pode ser misturada com a primeira fração (i). Tal como será explicado abaixo em maior detalhe, a mistura pode ser obtida através de mistura mecânica ou mistura por reator, de preferência preparando um destas frações em um primeiro reator, transferindo o produto de reação a um segundo reator e preparando a outra fração na presença da fração preparada primeiro.

Em uma modalidade preferida da composição (3) e da composição (4), a fração (i) ou, opcionalmente quando a composição (3) ou composição (4) também compreender a terceira fração (iii), então de preferência a mistura da primeira fração (i) e a terceira fração (iii), possui uma densidade dentro da faixa de 0,900 a 0,970 g/cm³. De preferência, a densidade de fração (i) ou, opcionalmente, da mistura de frações (i) e (iii) é mais elevada do que 0,920 g/cm³, mais preferivelmente elevada do que 0,931 g/cm³, ainda mais preferivelmente elevada do que 0,935 g/cm³, ou pelo menos 0,940 g/cm³. De preferência, a densidade da fração (i) ou da mistura opcional de frações (i) e (iii) é menor do que 0,955 g/cm³, ou 0,952 g/cm³ ou menor. No caso de composição (3) pelo menos a fração (i) e de preferência a mistura opcional de frações (i) e (iii) destes possui a densidade de mais do que 0,931 g/cm³.

Igualmente para a composição (3) e (4), de preferência a fração (i), ou opcionalmente a mistura da primeira fração (i) e da terceira fração (iii), quando presente, possui uma taxa de fluxo de fusão MFR_{2,16kg/190°C} de mais do que 20 g/10 min. Ainda mais preferivelmente, MFR_{2,16kg/190°C} da fração (i) ou da mistura de frações (i) e (iii) é mais elevado da que 50, mais elevada

do que 200, mais elevada do que 250, ou ainda mais elevada do que 300 g/10 min. Se a composição de polietileno será usada para aplicações de arame e cabo, por exemplo como um material de envoltório, faixas preferidas de $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ para tanto a fração (i) quanto à mistura de frações (i) e (iii) são 100 a 600, 200 a 500, 300 a 400, ou 300 a 350 g/10 min. Se a composição de polietileno será usada para a preparação de películas, faixas preferidas de $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ tanto para a fração (i) quanto à mistura de (i) e (iii) são 20 a 700, 50 a 500, 250 a 350, ou 300 a 350 g/10 min.

As seguintes declarações são igualmente aplicáveis às composições (3) e (4).

Em caso da composição (3) e de preferência no caso da composição (4), a resina base possui uma taxa de fluxo de fusão $MFR_{21,6kg/190^{\circ}C}$ de mais do que 40 g/10 min. Mais preferivelmente, a taxa de fluxo de fusão $MFR_{21,6kg/190^{\circ}C}$ da resina base é mais elevada do que 60 g/10 min, mais elevada do que 85 g/10 min, mais elevada do que 90 g/10 min. Faixas de $MFR_{21,6kg/190^{\circ}C}$ preferidas para aplicações de arame e cabo e aplicações de película são por exemplo 90 a 115 g/10 min ou 90 a 110 g/10 min. O limite superior é de preferência menor do que 150 g/10 min.

Tipicamente, a resina base da composição (3) possui uma distribuição de peso molecular M_w/M_n de mais do que 10, de preferência 15. Mais preferivelmente M_w/M_n da composição (3) ou (4) é mais do que 22, ainda mais preferivelmente mais do que 30. De preferência, a distribuição de peso molecular é menor do que 50, mais preferivelmente menor do que 45.

Além disso, as seguintes declarações são igualmente aplicáveis a todas as quatro composições alternativas (1) a (4) da presente invenção:

A resina base compreende pelo menos frações (i) e (ii) tal como definido acima, de preferência pelo menos frações (i), (ii) e (iii) tal como definido acima. Desta forma, tal como composição (2), também as composições (1), (3) e (4) compreendem de preferência uma terceira fração (iii) tal como definido acima. A quantidade da terceira fração (iii), se presente, é 10% em peso ou menos, de preferência 0,5 a 5% em peso, com base no peso total da resina base. Em aplicações de arame e cabo, ela pode estar

presente ainda em quantidades de 2,5 a 3,3% em peso da quantidade total da resina base dependendo da aplicação de arame ou cabo desejada.

De preferência a fração (i) é um copolímero.

De preferência, a fração de peso molecular baixo (i) está presente em uma quantidade de 40 a 70% em peso, de preferência 40 a 65% em peso, mais preferivelmente 40 a 60% em peso, com base no peso total da resina base. De preferência, a fração de peso molecular alto (ii) está presente em uma quantidade de 60 a 30% em peso, preferível 60 a 45% em peso, mais preferivelmente 60 a 40% em peso, com base no peso total da resina base.

De preferência, a resina base tal como definida acima possui uma taxa de fluxo de fusão $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ de pelo menos 0,05 g/10 min, mais do que 0,15 g/10 min, mais do que 0,2 g/10 min, ou mais do que 0,5 g/10 min. Tal como um limite superior, um valor de $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ de 4,0 g/10 min é de preferência escolhido. Para aplicações de arame e cabo, faixas de $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ preferidas são por exemplo 0,1 a 4,0 g/10 min, 0,3 a 2,0 g/10 min, ou 0,6 a 1,5 g/10 min. Para aplicações de película, faixas de $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ preferidas são por exemplo 0,05 a 4,0 g/10 min, 0,15 a 2,0 g/10 min, ou 0,2 a 0,5 g/10 min.

De preferência, a resina base tal como definida acima possui um peso molecular de média de peso de até 350.000, adequado 90.000 a 250.000, mais preferivelmente 120.000 a 200.000.

No caso em que uma terceira fração (iii) está presente, seu peso molecular de média de peso é de preferência mais elevado do que o peso molecular de média de peso da segunda fração (ii). De preferência, a segunda fração (ii) possui uma taxa de fluxo de fusão $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ entre 0,01 a 1 g/10 minutos.

De preferência, a segunda fração (ii) possui uma densidade entre 0,880 a 0,930 g/cm³. Ainda mais preferivelmente, a densidade da segunda fração está dentro da faixa de 0,890 a 0,910 g/cm³.

A composição da invenção cobre a resina base como tais ou quaisquer misturas com componentes adicionais incluindo outros compo-

5 nentes de polímero para formação de uma mistura de polímero assim como aditivos. Desta forma por exemplo, aditivos usuais para utilização com poliolefinas, tais como pigmentos (por exemplo negro-de-fumo), estabilizantes (agentes antioxidantes), antiácidos e/ou anti-UVs, agentes antiestáticos, polímeros como veículos para aditivos ou como modificação do desempenho de por exemplo extrusabilidade e agentes de utilização (tais como agentes de auxílio de processamento) podem estar presentes na composição de polietileno. De preferência, a quantidade destes aditivos é 10% em peso ou abaixo, também preferido 8% em peso ou abaixo, da composição total. Os aditivos podem ser adicionados como tais ou em bateladas mestre tais como conhecidas no campo.

Em uma modalidade vantajosa, a presente composição compreendendo a resina base possui a faixa de SHI dada ou quaisquer das faixas de SHI preferidas tal como definido acima para a resina base.

15 Em outra modalidade vantajosa, as definições dadas acima para a resina base (incluindo quaisquer aspectos opcionais e modalidades preferíveis da resina base) aplicam-se também para a composição de polietileno, de preferência para quaisquer das composições (1) a (4), da invenção compreendendo a resina base.

20 A presente invenção também fornece um processo para preparo das composições de polietileno tal como discutido acima, compreendendo as seguintes etapas:

(a) polimerização de etileno, opcionalmente com pelo menos um comonômero de alfa-olefina, para obter uma primeira fração de homo- ou copolímero de polietileno (i), e

25 (b) polimerização de etileno com pelo menos um comonômero de alfa-olefina para obter uma segunda fração de copolímero de polietileno (ii), em que frações (i) e (ii) são misturadas para obter a resina base.

O processo pode ser usado para preparar quaisquer das quatro alternativas da presente invenção.

30 Mistura das frações (i) e (ii) pode ser efetuada através de mistura mecânica ou mistura por reator em um processo de multiestágio, de pre-

ferência preparando uma destas frações em um primeiro reator, transferindo o produto de reação para um segundo reator e preparando a outra fração na presença da fração preparada primeiro.

De preferência, a resina base é produzida em um processo de multiestágio em que as etapas de processo podem ser realizadas na seqüência (a)→(b) ou (b)→(a).

Um processo de multiestágio é definido ser um processo de polimerização no qual um polímero compreendendo duas ou mais frações é produzido através de produção de cada uma ou pelo menos duas fração(ões) de polímero em um estágio de reação separado, geralmente com condições de reação diferentes em cada estágio, na presença do produto de reação do estágio anterior que compreende um catalisador de polimerização.

Desse modo, é preferido que as frações (i) e (ii) da composição de polietileno sejam produzidas em diferentes estágios de um processo de multiestágio.

De preferência, o processo de multiestágio compreende pelo menos um estágio de fase de gás no qual, de preferência, a fração (ii) é produzida. Prefere-se também que a fração (ii) seja produzida em um subsequente estágio na presença de fração (i) que foi produzida em um estágio anterior.

Por exemplo, na produção de, diga-se, um polietileno bimodal, uma primeira fração de polímero de etileno é produzida em um primeiro reator sob certas condições com respeito a concentração de gás hidrogênio, temperatura, pressão, e assim por diante. Depois da polimerização no primeiro reator, a fração de polímero incluindo o catalisador é separada da mistura de reação e transferida a um segundo reator, onde polimerização adicional ocorre sob outras condições.

É anteriormente conhecido para produzir polímeros de olefina multimodal, em particular bimodal, tais como polietileno multimodal, em um processo de multiestágio compreendendo dois ou mais reatores conectados em série. Como exemplo desta técnica anterior, menção pode ser feita de

EP 517 868, a qual é por meio desta incorporada a título de referência em sua totalidade, incluindo todas as suas modalidades preferidas tal como descrito neste, como um processo de multiestágio preferido para a produção da composição de polietileno de acordo com a invenção.

5 De preferência, os principais estágios de polimerização do processo de multiestágio são tais como descrito em EP 517 868, isto é, a produção de frações (i) e (ii) é realizada como uma combinação de polimerização em lama para fração (i) e polimerização de fase de gás para fração (ii). A polimerização em lama é de preferência desempenhada em um assim
10 chamado reator de circuito completo. Também preferido, o estágio de polimerização em lama precede o estágio de fase de gás.

O produto final resultante consiste de uma mistura íntima dos polímeros dos dois reatores, as diferentes curvas de distribuição de peso molecular destes polímeros juntas formando uma curva de distribuição de peso molecular possuindo um máximo amplo ou pelo menos duas máximas,
15 isto é o produto final é pelo menos uma mistura de polímero bimodal.

Na modalidade preferida da polimerização em um reator de circuito completo seguido por uma fase de gás reator, a temperatura de polimerização no reator de circuito completo de preferência é de 40 a 110°C, de preferência entre 70 a 110°C e a temperatura no reator de fase de gás é
20 tipicamente de 50 a 130°C, de preferência 60 a 115°C.

Um agente de transferência de cadeia, de preferência hidrogênio, é adicionado tal como requerido, aos reatores, e de preferência 100 a 800 mols de H₂/kmols de etileno são adicionados ao reator, quando a fração de LMW é produzida neste reator, e 0 a 50 mols de H₂/kmols de etileno são
25 adicionados ao reator de fase de gás quando este reator está produzindo a fração de HMW.

De preferência, o comonômero é adicionado à relação de mole de fração de baixo peso molecular (i) de alfa-olefina para etileno sendo na faixa de 0,1:1 para 1:1. Mais preferido é 0,3:1 para 0,8:1. A fração de alto
30 peso molecular (ii) é um copolímero de etileno. Comonômeros preferidos são aqueles já mencionados acima para a primeira fração. De preferência, a

relação de mole de alfa olefina para etileno é na faixa de 0,1:1 para 1:1. Mais preferido é 0,3:1 para 0,8:1.

5 Como catalisadores de polimerização, em princípio qualquer catalisador o qual é adequado para produção da presente resina base da invenção pode ser usado, incluindo Ziegler-Natta, sítio único (incluindo cata-
lisadores de metalloceno e não metalloceno) ou catalisadores de cromo, de preferência catalisadores de Ziegler-Natta ou metalloceno.

10 A resina base da composição de polietileno de acordo com a invenção de preferência é produzida usando um catalisador de Ziegler-Natta compreendendo um composto de metal do grupo 4 (da Tabela Periódica, nomenclatura IUPAC de química inorgânica, 1989), de preferência um com-
posto de Ti, e um composto de magnésio contendo halogênio.

15 Em uma modalidade preferível, o catalisador é um catalisador sustentado por não sílica, isto é, os componentes ativos não são sustenta-
dos por um suporte de sílica externa. De preferência, o material de suporte do catalisador é um material de suporte com base em Mg.

20 Exemplos de tais catalisadores de Ziegler-Natta preferidos são descritos em EP 0 810 235. O conteúdo deste documento em sua totalidade é incorporado aqui por referência, em particular com referência às modali-
dades gerais e todas as preferidas dos catalisadores descritos neste, assim como os métodos para a produção dos catalisadores.

25 Em outra modalidade, o catalisador de Ziegler-Natta usado é um catalisador sustentado por sílica por exemplo descrito em EP 0688794 A1. O conteúdo deste documento em sua totalidade é incorporado aqui através
de referência, em particular com referência às modalidades gerais e todas as preferidas dos catalisadores descritas neste, assim como os métodos para a produção dos catalisadores.

30 De preferência, o processo de multiestágio da presente invenção também compreende uma etapa de polimerização (c), em qualquer ordem, para a preparação da fração de homo- ou copolímero de etileno (iii). De preferência a etapa (c) é realizada primeiro, de preferência na presença de um catalisador de Ziegler-Natta, seguida por etapas de reação (a) e (b), e

a divisão entre etapa (c) e etapas de reação (a) e (b) é de 0,1:99,9 a 10:90. Alternativamente, tal como mencionado acima, a mistura mecânica pode também ser usada para mistura da fração (iii).

Mais preferivelmente, a divisão entre etapa de polimerização (c) e etapas de reação (a) e (b) é de 0,5 : 99,5 a 7 : 93.

O polímero é de preferência um homopolímero de etileno, de preferência um polietileno de alta densidade (HDPE). No entanto, é também possível usar um copolímero de etileno, de preferência obtido através de copolimerização de etileno com pelo menos um comonômero de alfa-olefina de C₃ a C₂₀. Comonômeros de alfa-olefina de C₃ a C₂₀ preferidos são aqueles já mencionados acima com referência à primeira e segunda fração de resina base.

Na etapa de polimerização (c), de preferência a totalidade do catalisador é carregada em um reator de circuito completo e a polimerização é desempenhada como uma polimerização em lama.

Para a etapa de polimerização (c), a relação de alimentação de H₂ (em g/h) para alimentação de C₂ (em g/h) é de preferência na faixa de 0 a 0,005.

Para o processo compreendendo uma etapa de pré-polimerização (c), é novamente preferido usar os catalisadores de Ziegler-Natta descritos acima.

No caso de um processo multimodal, o produto obtido na última etapa, por exemplo etapa (b), é uma mistura dos produtos obtidos das etapas anteriores. As definições dadas acima para as frações, por exemplo para fração (ii) pode neste caso ser calculado usando os métodos de cálculo descritos na literatura.

A presente invenção também fornece um artigo compreendendo a composição de polietileno tal como descrito acima. De preferência, o artigo é um arame ou cabo compreendendo pelo menos uma camada que compreende a composição de polietileno da invenção. A camada é de preferência uma camada de envoltório. De acordo com outra modalidade preferida, o artigo é uma película compreendendo pelo menos uma camada que

compreende a composição de polietileno da invenção.

5 A composição para a camada de bainha externa do cabo de preferência é produzida em um processo compreendendo uma etapa de composição, em que a composição da resina base, isto é, a mistura, que é tipicamente obtida como um pó de resina base do reator, é extrusada em um extrusor e em seguida peletizada em péletes de polímero de uma maneira conhecida na técnica, e finalmente também processada, por exemplo extrusada de uma maneira conhecida para formar uma camada de arame ou cabo.

10 Opcionalmente, aditivos ou outros componentes de polímero podem ser adicionados à composição durante a etapa de composição, por exemplo durante a etapa de extrusão para formação das péletes e/ou durante a etapa de extrusão para formação de uma camada, tal como uma camada de cabo ou película.

15 Os cabos da invenção além da camada de bainha externa compreendem pelo menos um ou mais elementos de condução de energia elétrica ou informação.

20 De preferência, a composição de polietileno é usada como a composição de bainha de cabo para produção de camadas de bainha externa para cabos, incluindo cabos de energia elétrica assim como cabos de comunicação. Dentre os cabos de energia elétrica, menção pode ser feita de cabos de alta voltagem, cabos de média voltagem, e cabos de baixa voltagem. Dentre os cabos de comunicação, menção pode ser feita de cabos em par, cabos coaxiais e cabos ópticos.

25 **Métodos de Definições e Determinação**

Os termos e métodos de determinação para as propriedades medidas usadas para definição da invenção aplicam-se geralmente tanto para a parte de descrição acima quanto para os exemplos e reivindicações abaixo, a não ser que de outra forma especificado:

30 a) Peso molecular/distribuição de peso molecular

As médias de peso molecular e distribuição de peso molecular foram medidas em um instrumento Waters Alliance GPCV2000 SEC com

viscômetro *on-line* em 140 graus Celsius usando 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) estabilizado com 2,6-diterc-butil-4-metilfenol (BHT) como um eluente. Um grupo de dois leitos mistos e uma coluna de Gel TSK a 10^7 Å de Tosoh-Haas foi usada e o sistema foi calibrado com padrões de poliestireno de 5 NMWD (de Polymer laboratories). As análises foram realizadas seguindo os princípios de métodos de teste padrão ISO 16014-2:2003 e ISO 16014-4:2003.

b) Densidade

A densidade é medida de acordo com ISO 1183D.

10 c) Taxa de Fluxo de Fusão/Relação de Taxa de Fluxo

A taxa de fluxo de fusão (MFR) é determinada de acordo com ISO 1133 e é indicada em g/10 min. A MFR é uma indicação da fluidez, e em consequência da processabilidade, do polímero. Mais elevada a taxa de fluxo de fusão, mais baixo a viscosidade do polímero. A MFR é determinada 15 em 190°C e pode ser determinada em diferentes cargas tais como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) ou 21,6 kg (MFR₂₁).

A FRR (relação de taxa de fluxo) em quantidade é uma indicação de distribuição de peso molecular e denota a relação de taxas de fluxo em diferentes cargas. Desta forma, FRR_{21/2} denota o valor de M- 20 FR₂₁/MFR₂.

d) Parâmetros reológicos

Parâmetros reológicos tais como Índice de Afinação por Cisalhamento SHI e Viscosidade são determinados através do uso de um reômetro, de preferência um Reômetro Rheometrics Phisica MCR 300, em a- 25 mostras modeladas por compressão sob atmosfera de nitrogênio em 190°C usando placas de diâmetro de 25 mm e placa e geometria de placa com uma abertura de 1,2 mm. Os experimentos de cisalhamento oscilatório foram feitos dentro da faixa de viscosidade linear de tensão em frequências de 0,05 a 300 rad/s (ISO 6721-1). Cinco pontos de medição por década são 30 feitos.

Os valores de módulo de armazenagem (G'), módulo de perda (G'') módulo de complexo (G^*) e viscosidade de complexo (η^*) foram obti-

dos como uma função de frequência (ω). η_{100} é usado como abreviação para a viscosidade de complexo na frequência de 100 rad/s.

As condições de definição e medição são também descritas em detalhes na linha 29 da página 8 até linha 25 da página 11 de WO 5 00/22040.

Índice de afinação por cisalhamento (SHI), que está correlacionando-se com MWD e é independente de Mw, foi calculado de acordo com Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions " Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. 10 Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360 a 362, e "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy , Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).

Por exemplo, valor de SHI (1/100) é obtido através de cálculo 15 das viscosidades de complexo $\eta(1)$ e $\eta(100)$ em uma tensão de cisalhamento constante de 1 kPa e 100 kPa, respectivamente. O índice de afinação por cisalhamento SHI(1/100) é definido como a relação das duas viscosidades $\eta(1)$ e $\eta(100)$. Correspondentemente, o SHI (2,7/210) é definido como a relação das duas viscosidades $\eta(2,7)$ e $\eta(210)$.

20 e) Resistência ao craqueamento de tensão ambiental (ESCR)

ESCR foi avaliada de acordo com CTL: ISO 6259, com um entalhe aplicado de acordo com ASTM F1473. Usando CTL com diferente tensão constante de 2, 3 e 4 MPa. Uma solução de Igepal a 10% foi usada como meio.

25 f) Amostras de cabo para a avaliação são extrusadas tal como segue.

Condutor	Condutor de Al sólido de 3,0 mm
Espessura da parede	1,0 mm
Temperatura, matriz	+210°C
Distância entre matriz e banho de água	35 cm
Temperatura, banho de água	+23°C
Velocidade da linha	75m/min
Tipo de matriz	Semi-tubo

Condutor	Condutor de Al sólido de 3,0 mm
Niple	3,65mm
Matriz	5,9mm
Desenho de parafuso	Elise

g) Encolhimento

O encolhimento em porcentagem é medido depois de 24h em temperatura constante (+23°C) assim como depois de 24h em uma temperatura de +100°C. Amostras de cabo medindo aproximadamente 40cm são medidas. Convenientemente, as amostras são desse modo marcadas para que a medição depois do condicionamento possa ser realizada no mesmo ponto na amostra de cabo.

A amostra deve ser constatada encolher durante a medição, marcas de cerca de 40 cm primeiramente devem ser feitas. Em seguida o comprimento é cortado e re-medido. Amostras duplas são tomadas de cada cabo que deve ser analisado. As amostras são colocadas no ambiente com temperatura constante durante 24h, depois do que elas são medidas, e valores de encolhimento em porcentagem são calculados. Todas as amostras são em seguida colocadas em um leito de talco em 100°C durante 24h. As amostras são medidas, e o encolhimento total em porcentagem é calculado com base no comprimento inicial.

h) Absorção de carga

A absorção de carga foi medida em placas, extinguidas em água fria de acordo com o método tal como descrito abaixo sob "Compatibilidade com compostos de carga".

i) Propriedades mecânicas

Alongamento na ruptura e resistência à tensão na ruptura foram medidos de acordo com 22542/ISO 527-2/1A,B, ou em placas ou em cabos possuindo um envoltório de 1 mm de espessura aplicada em um condutor de alumínio de 3 mm de diâmetro.

j) Deformação por aquecimento

Isto foi testado de acordo com EN 60811-3-1:1995. Isto foi testado em cabos de núcleo de 3 mm e camada de envoltório de 1 mm ex-

trusada diretamente no condutor. Esta propriedade é diretamente proporcional à densidade. Neste teste usa-se banho de água fria durante extrusão, por esse motivo reproduzindo o pior caso. Quando os plásticos fundidos recebem água gelada, a densidade é mais baixa do que se a cristalização ocorre durante resfriamento lento, vide tabela para resultados. O entalhe em 115°C depois de 4h é registrado e relatado como quantos% o ovo está penetrando a espessura de amostra.

5
10
15
k) **Temperatura de fusão T_m , temperatura de cristalização T_{cr} , e o grau de cristalinidade:** medidos com calorimetria de varredura diferencial (DSC) Mettler TA820 em amostras de $3 \pm 0,5$ mg. Tanto curvas de cristalização quanto de fusão foram obtidas durante varreduras de resfriamento e aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre -10 a 200°C . Temperaturas de fusão e cristalização foram consideradas como os picos de endotermas e exotermas. O grau de cristalinidade foi calculado por comparação com aquecimento de fusão de um polietileno perfeitamente cristalino, isto é, 290 J/g .

l) **Conteúdo de comonômero (% em peso)** pode ser determinado de uma maneira conhecida com base na determinação de espectroscopia de infravermelho de transformação Fourier (FTIR) calibrada com C13-RMN.

Composições testadas

20 Os seguintes procedimento de polimerização e catalisador foram usados em todos os exemplos da invenção a não ser que de outra forma especificado.

25 Todos os exemplos foram produzidos em reação de multiestágio de usina piloto compreendendo um primeiro estágio opcional em lama em um reator de circuito completo de 50 dm^3 como a etapa de polimerização (c) para produção da terceira fração (iii), então seguida por transferência da lama para um reator de circuito completo de 500 dm^3 em cuja etapa de polimerização (a) foi realizada em lama para produzir a primeira fração (i) e uma etapa de polimerização (b) em um reator de fase de gás na presença
30 do produto do segundo reator de circuito completo contendo opcionalmente o produto da etapa (c) para produzir o comonômero contendo a segunda fração (ii).

As condições de reação são dadas nas tabelas abaixo.

Exemplos 1 a 5

5 Duas composições de polietileno de acordo com a presente invenção (Ex1 e Ex2) e três composições de polietileno comparativas foram preparadas (Ex. comp. 1 a 3) tal como descrito. As etapas de polimerização (a) e (b) onde efetuadas para obter exemplos bimodais, isto é, a etapa (c) não foi incluída nos exemplos 1 a 5.

10 O catalisador usado em Ex.1 a 2 e Ex. comp. 1 a 2 era um catalisador do tipo Ziegler-Natta o qual corresponde ao mesmo usado em EP 6887794, Exemplo 3. Trietilalumínio (TEA) foi usado como o cocatalisador.

Todas as composições são bimodais. Informação adicional sobre cada composição é dada abaixo:

Tabela 1: Propriedades de Ex.1-2 e Ex. comp. 1-2

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2
A composição final com aditivos dados abaixo				
Densidade (kg/cm ³)	921,8	924,4	923	923
MFR2 (g/10 min)	0,87	0,81	0,4	0,2
MFR21 (g/10 min)	87	96	40	22
FRR21/2	100	118	100	110
A etapa (a): Condições de alça e o produto de etapa (a)				
Temperatura (°C)	85	85		
Pressão (Pa)	60 x105 (60 bar)	60 x 105 (60 bar)		
Relação de H2/C2 (mol/kmol)	282	275	330	350
Relação de C4/C2 (mol/kmol)	147	142	670	630
MFR2 (g/10 min)	520	520	300	300
Densidade (kg/cm ³)	952	951	951	945
Divisão	50	54	43	42

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2
A etapa (b): Condições de Fase de Gás e produto obtido depois de etapa (b)				
Temperatura (°C)	80	80		
Pressão (Pa)	20 X 10 ⁵ (20 bar)	20 (20 bar)		
Relação de H ₂ /C ₂ (mol/kmol)	8	8	10	3
Relação de C ₄ /C ₂ (mol/kmol)	747	695	650	600
MFR ₂ (g/10 min)	0,85	0,7 - 1		
Densidade (kg/cm ³)	892	893	901	907
Divisão	50	46	57	58
SHI (2,7/210)	52	62		

Como aditivos, 2400 ppm de Irganox B225 e 1500 ppm de este-
arato de cálcio foram usados.

Tabela 2: Peso molecular e distribuição de peso molecular de Exemplos 1 -

5 2

	Ex.1	Ex.2	Comp. Ex.1
Pm			170000
Mw	149000	139000	
Mn	9040	8070	10000
Mz	845000	796000	900000
MWD	16,5	17,3	17

No Ex.1 e 2, a taxa de fluxo de fusão MFR₂₁,6kg/190°C é signi-
ficantemente mais elevada do que nos exemplos comparativos. Além disso,
tal como indicado por FRR_{21/2} e MWD valores, os exemplos inventivos pos-
suem uma ampla distribuição de peso molecular.

10

Ex. comp. 3 é um polietileno de densidade baixa linear (LLDPE)
incluindo polietileno de baixa densidade de 15% em peso para melhorar a
processabilidade. Propriedades da mistura são dadas na Tabela 3:

Tabela 3: Propriedades de Ex. Comp. 3

	Comp. Ex. 3
Densidade (g/cm ³)	0,920
MFR2 (g/10 min)	0,8
MFR21 (g/10 min)	79
FRR21/2	65
SHI (2,7/210)	50

No seguinte, propriedades de processamento relevantes e propriedades mecânicas destas composições serão fornecidas e descritas.

Processabilidade

5 Tal como já descrito acima, a processabilidade de um material de envoltório inclui diversos parâmetros por exemplo acabamento de superfície, rendimento, pressão de fusão, e energia motor de extrusor. É importante que a janela de processamento seja larga uma vez que há muitas aplicações diferentes para um material de envoltório.

10 Para avaliar a processabilidade, as composições foram extrusadas em uma linha de cabo. Envoltório de espessura de 1 mm foi aplicada em um condutor de alumínio de 3mm de diâmetro. Para tensionar o material em termos de desempenho de encolhimento, a aplicação de temperatura não foi ideal. O condutor não foi pré-aquecido, a temperatura de fusão foi 210°C e a temperatura de banho de resfriamento foi 23°C. A velocidade da
15 linha foi 75 m/min.

Acabamento de superfície

O acabamento de superfície foi avaliado por inspeção visual e manual.

20 Experiência anterior é que, quanto mais baixo a MFR, melhor é o acabamento de superfície. No entanto, todos os cabos produzidos mostraram uma superfície muito lisa a qual é bastante surpreendente considerando os valores de MFR21 alta escolhidos para Ex.1 a 2.

Rendimento e pressão de fusão

25 Na Tabela 4, dados do teste de extrusão de linha de cabo são mostrados.

Tabela 4: Teste de extrusão de linha de cabo

	Ex.1	Ex.2	Ex. comp. 2	Ex. comp. 1	Ex. comp. 3
Pressão do filtro (Bar)	243	235	332	300	255
RPM	61	61	65	59	58
Energia elétrica do extrusor (amps)	55	55	67	65	62

Os resultados da Tabela 4 claramente indicam que as composições inventivas podem ser extrusadas em energia elétrica de extrusor e pressão mais baixa.

- 5 O efeito de MFR21,6kg/190°C na pressão de extrusor é também mostrado na Fig. 1. Devido à MFR21 mais baixa, o Ex. Comp. 1 a 2 necessitou de uma pressão de extrusor muito elevada para ter o mesmo rendimento. Através de mistura de LDPE e LLDPE (isto é, Ex. comp. 3), é possível
- 10 possuir uma pressão de extrusor comparável àquela de Ex.1 a 2. No entanto, adição de LDPE adversamente afeta propriedades mecânicas, deformação por aquecimento e comportamento de encolhimento, tal como será mostrado abaixo.

Resistência de craqueamento de tensão ambiental (ESCR)

- 15 O craqueamento de tensão ambiental foi avaliado usando CTL com diferente tensão constante. Uma solução de igepal a 10% foi usada como meio. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados de ESCR

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. comp. 1	Ex. comp. 2	Ex. comp. 3
CTL 2MPa (h)					
CTL 3MPa (h)	>3500	>3500	>3500	>3500	55,25
CTL 4MPa (h)	>3500	>3500	>3500	>3500	30,35
Teste de sino ESCR (F0h)	>2000	>2000	>2000		>2000

Propriedades mecânicas

- 20 Alongamento na ruptura e resistência à tensão são resumidos na Tabela 6. Os resultados demonstram que os exemplos inventivos possuem boas propriedades mecânicas. Em outras palavras, a processabilidade foi melhorada enquanto mantendo propriedades mecânicas em um alto ní-

vel.

Tabela 6: Dados sobre propriedades mecânicas

	Ex.1	Ex.2	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 1	Ex. comp. 3
Alongamento na ruptura (%)	711	703	661	804	829
Resistência a tensão na ruptura (MPa)	26,1	25,8	30,5	31,8	22,0

Encolhimento

Os valores de encolhimento são listados na Tabela 7.

5 Tabela 7: Comportamento de encolhimento

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 1	Ex. comp. 3
Encolhimento 24h 23°C (%)	0,04	0,04	0,05	0,00	0,24
Encolhimento 24h 100°C (%)	0,08	0,13	0,19	0,18	0,92

Os dados de Tabela 7 indicam que as composições da presente invenção mostram baixo encolhimento. Em particular, é evidente que o melhoramento na processabilidade de Ex. comp. 3 (por exemplo pressão de extrusão baixa) adversamente afeta comportamento de encolhimento.

10 Teste de película

Películas foram sopradas em uma linha de película de escala pequena (Ankutek, build 1997) em 90 rpm com 0,8 mm de abertura de matriz sob condições de std. LLDPE, o diâmetro de matriz foi 50 mm, a Altura de Linha de Congelamento 8 vezes o diâmetro de matriz, a velocidade do parafuso era 90 rpm e a relação de sopro (BUR) foi 1:3. As películas produzidas tinham uma espessura de 40 microns.

Tabela: Pressão de fusão de linha de película de Ex. 1, Ex. 2 e Ex. comp.. 2.

Resina	Ex. 1	Ex. 2	Ex. comp. 2.
Pressão de fusão [Pa]	227 x 10 ⁵ (227 bar)	208 x 10 ⁵ (208 bar)	285 x 10 ⁵ (285 bar)
Divisão [%]	50	54	57
MFR5 [g/10min]	3,6	~3,7	2,0
Queda do dardo [g]	250	210	250

Resina	Ex. 1	Ex. 2	Ex. comp. 2.
Resistência ao Dilaceramento de Elmendorf [MPa]	3,5	2,7	3,0

Resistência ao dilaceramento (determinada como dilaceramento de Elmendorf (N))

A resistência ao dilaceramento é medida usando o método ISO 6383/2. A força requerida para propagar dilaceração através de um espécime de película é medida usando um dispositivo de pêndulo. Os balanços do pêndulo sob gravidade através de um arco, dilacerando o espécime da fenda pré-cortada. O espécime é fixado em um lado pelo pêndulo e no outro lado por um grampo estacionário. A resistência ao dilaceramento é a força requerida para dilacerar o espécime.

Queda do dardo

O dardo é avaliado usando método ISO 7765-1. Um dardo com uma cabeça hemisférica de 38 mm de diâmetro é deixado cair de uma altura de 0,66 m sobre uma película grampeada sobre um buraco. Se o espécime falhar, o peso do dardo é reduzido e se ele não falhar, o peso é aumentado. Pelo menos 20 espécimes necessitam ser testados. Um peso resultante de falha de 50% do espécime é calculado.

Compatibilidade com compostos de carga

A aplicação principal para envoltórios de LD e LLD é em cabos de telecomunicação. Em muitos telecabos, cobre ou fibra óptica, compostos de carga são usados para protegê-los de intrusão de água. Um Insojell 3332 com base em geléia de petróleo, é comumente usado em cabos de cobre. Este composto de carga é normalmente o composto de carga que produz a absorção mais alta.

Dois testes são desempenhados, aumento de peso e a influência nas propriedades mecânicas.

Espessura de 2 mm de Dumbbells de placas prensadas foram colocadas em Insojell 3332 durante 7 dias. As amostras foram colocadas em bastões de alumínio para permitir livre acesso à geléia de petróleo de todos os lados. O envelhecimento foi feito em 60°C. Para os resultados veja tabela

9.

Tabela 9: Influência de geléia de petróleo

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. comp. 2	Ex. comp. 1	Ex. comp. 3
Aumento de peso (%)	14,5	12,2	10,5	9,0	7,9
Resistência tênsil na ruptura (MPa)	20,7	21,4	25,4	25,7	16,4
Mudança em resistência à tensão (%)	-8,0	5	-23,3	-20,5	-11,4
Alongamento na ruptura (%)	717	778	639	736	756
Mudança em alongamento (%)	-19,2	-14,8	-22,0	-13,9	-10,7

Exemplos 6 a 13

5 Nestes exemplos, três composições de polietileno de acordo com a presente invenção (Exs. 3 a 5) e cinco materiais de referência (Exs. comp. 4 a 8) foram preparados em uma usina piloto tal como descrito acima. No caso de exemplos 3 a 5, uma etapa de polimerização (c) em um primeiro reator de circuito completo foi incluída para preparar a terceira fração (iii). Como um catalisador para os exemplos 3 a 5, um catalisador de Lynx 200
10 TM comercial tal como fabricado e fornecido por Engelhard Corporation, Pasadena, USA.

Desta forma, a composição final de Ex.3 a 5 incluiu três frações de polímero (i), (ii) e (iii).

15 Para os Exs. comps. 4 a 8, o mesmo catalisador foi usado tal como para os exemplos 1 a 5 acima. Para preparo de Ex. comp. 4 a 8, nenhuma etapa de polimerização (c) foi incluída. Desta forma, Exs. comps. 4 a 8 era bimodal.

20 Ex. comp. 4 era o mesmo tal como exemplo 5 comparativo mas combinado com LDPE a 15%. Ex. comp. 5 corresponde ao Ex. comp. 1. Ex. comp. 6 é tal como Ex. comp. 5 mas combinada com negro-de-fumo. Todos os Ex. comp.5, 7 e 8 eram naturais, isto é, nenhum negro-de-fumo ou LDPE foi adicionado. Informação adicional sobre estas composições é fornecida na Tabela 10.

Tabela 10: Condições de processo e propriedades para Exs. 3 a 5

amostra		Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Condições de etapa (c) De polimerização e Produto obtido depois de etapa (c)				
temperatura	°C	60	60	60
pressão	Pa	61×10^5 (61 bar)	61×10^5 (60 bar)	61×10^5 (61 bar)
catalisador alimentação	g/h	1,4	1,4	2,3
cocatalisador alimentação	g/h	5,0	5,0	5,0
alimentação de C ₂	kg/h	1,9	1,7	2,0
alimentação de H ₂	g/h		0,6	
alimentação de C ₃	kg/h	36,8	35,7	38,7
divisão	% em peso	2,7	2,5	3,0
Condições de etapa (a) De polimerização e Produto obtido depois de etapa (a)				
temperatura	°C	80	80	80
pressão	Pa	56×10^5 (56 bar)	56×10^5 (56 bar)	56×10^5 (56 bar)
concentração de C ₂	% em mol	3,9	4,5	4,3
relação de H ₂ /C ₂	mol/kmol	399	360	390
relação de C ₄ /C ₂	mol/kmol	469	388	421
produção taxa	kg/h	32	31	30
divisão	% em peso	50,9	51,6	51,5
MFR2	g/(10 min)	350	300	350
MFR21	g/(10 min)			
densidade	kg/cum	944	947	946
comonômero		1-buteno	1-buteno	1-buteno
Condições de etapa (b) De polimerização e produto (b) obtido depois de etapa (b)				
temperatura	°C	80	80	80
pressão	bar	20	20	20
concentração de C ₂	% em mol	11	12	11
relação de H ₂ /C ₂	mol/kmol	34	29	31

amostra		Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
relação de C ₄ /C ₂	mol/kmol	403	455	450
relação de C ₆ /C ₂	mol/kmol			
relação de alimentação de C ₄ /C ₆	g/kg	270	324	321
taxa de produção	kg/h	30,5	29,3	28,8
divisão	% em peso	49,1	48,4	48,5
MFR2	g/(10 min)	0,8	0,9	1,0
MFR21	g/ (10 min)	87	94	106
FRR21/2	-	104	106	106
densidade	kg/m ³	926	927	925
densidade calculada (fração de HMW)	kg/m ³	907	906	903
comonômero		1-buteno	1-buteno	1-buteno
O composto final depois de composição				
MFR2	g/(10 min)	0,8	0,9	1,0
MFR5	g/(10 min)	3,40	3,90	4,50
MFR21	g/(10 min)	90,0	102,0	111,0
FRR21/2	-	114	115	111
MWD	-	31,6	32,0	32,3
densidade	kg/m ³	926,3	928,3	926,8
irganox B225	ppm	2640	2650	2690
estearato de Ca	ppm	1580	1580	1590

Tabela 11: Propriedades de materiais de referência

	Ex. comp. 4	Ex. comp. 5	Ex. comp. 6	Ex. comp. 7	Ex. comp. 8
Composição final		natural	+2,5% em peso de negro-de-fumo	natural	natural
Densidade (kg/cm ³)	925	923	931*	920	921,5
MFR2 (g/10 min)	0,4	0,4	0,7	0,8	0,7
MFR21 (g/10 min)		40	79	79	46
FRR21/2		100	65	65	68
Etapa (a): circuito completo					

	Ex. comp. 4	Ex. comp. 5	Ex. comp. 6	Ex. comp. 7	Ex. comp. 8
Temperatura					85
Pressão					57
relação de H ₂ /C ₂		330			202
relação de C ₄ /C ₂		670			609
MFR2 (g/10 min)		300			290
Densidade (kg/cm ³)		951			950
Divisão		43			43,5
Etapa (b):					
Temperatura					80
Pressão					20
relação de H ₂ /C ₂		10			4,4
relação de C ₄ /C ₂		650			619
MFR2 (g/10 min)					0,7
Densidade (kg/cm ³)		901			897
Divisão		57			56,5

Na Tabela 12, peso molecular e distribuição de peso molecular de Exs 3 a 5 e Exs. comp. 5 e 8 são resumidos. Da Tabela 12, é evidente que a presença de uma terceira fração (iii) nas composições inventivas significativamente amplie a distribuição de peso molecular, se comparado aos materiais de referência.

Tabela 12: Peso molecular e distribuição de peso molecular

	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. comp. 8	Ex. comp. 5
Mw	136000	143000	136000	143000	185000
Mn	4330	4480	4220	10100	15000
Mz	808000	940000	901000	612000	
MWD	31,6	32	32,3	14,2	12,3

Na Tabela 13, o índice de afinação por cisalhamento SHI(2,7/210) de Exs. 3 a 5 e Exs. comps. 8 é dado.

Tabela 13: Índice de afinação por cisalhamento

Produto	SHI(2.7/210)
Ex.3	65
Ex.4	60
Ex.5	58
Ex. comp. 4	41
Ex. comp. 5	35
Ex. comp. 6	50
Ex. comp. 8	25

Tal como mostrado na Tabela 13, as composições inventivas possuem alto índice de afinação por cisalhamento, significativamente excedendo o valor do material de referência. Tal como já discutido acima, altos valores de SHI indicam uma ampla distribuição de peso molecular.

As composições foram submetidas a testes para processabilidade e propriedades mecânicas. Os resultados são mostrados e discutidos abaixo.

Acabamento de superfície

Acabamento de superfície foi avaliado por inspeção visual e manual. Dois diferentes fenômenos foram observados, primeiramente, o acabamento de superfície como tal mas também a forma do insulação. Em velocidade da linha elevada, uma forma de onda ocorreu em alguns dos materiais. O primeiro é devido à resistência à fusão e o segundo é mais devido a bombeamento de extrusor e possivelmente deve ser corrigido por temperatura de fusão aumentada. No entanto ele indica uma janela de processamento mais estreita. A experiência anterior é de que, mais baixo o MFR, melhor é o acabamento de superfície. Ainda que as composições inventivas possuam MFR muito elevada, elas fornecem resultados excelentes nestas velocidades da linha.

Tabela 14: Avaliação de propriedades de superfície

	Velocidade da linha	Ex.3	Ex.4	Ex. 5v A2047	Ex. comp. 8	Ex. comp. 6	Ex. comp. 5	Ex. comp. 4
uniformidade de superfície 0 a 4 (4 é melhor)	15	3	3	4	4	3	3	4
	35	4	4	4	4	4	4	4
	70	4	4	4	4	4	4	4
	140	4	4	4	4	4	4	4
Ondulação 1-4 (4 é melhor)	15	4	4	4	4	4	4	4
	35	4	4	4	4	4	4	4
	70	4	4	4	4	4	4	4
	140	4	4	4	3	3	2	2
Durante todo o desempenho comparado a Exs. comp. 6		=/+	=/+	+/+	+/=		=/-	+/-

Pressão de fusão

Apenas como Exs 1 a 2, os exemplos inventivos 3 a 5 possuem pressão de fusão baixa em uma velocidade da linha específica. Com Exs. 5 Comp. 6 a 7 (isto é misturas de LLDPE e LDPE), uma tensão de fusão baixa pode ser obtida também. No entanto, tal como será mostrado abaixo, nestes materiais tensão de fusão baixa adversamente afeta resistência tênsil, deformação por aquecimento e comportamento de encolhimento.

Nos Exs. comps. 4, 5 e 8, tensão de fusão é significativamente elevada.

Tensão de fusão tal como uma função de velocidade da linha é mostrada na Fig. 2.

Propriedades mecânicas

Propriedades mecânicas são resumidas nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Propriedades mecânicas medidas em placas

Placas	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex. comp. 8	Ex. comp. 4	Ex. comp. 5	Ex. comp. 6
Alongamento na ruptura (%)	904	907	937	837	808	824,9	810
Resistência à tensão na ruptura (MPa)	26,3	28,7	28,5	33,1	31,7	32,5	19,5

Os dados da Tabela 15 mostram que os exemplos inventivos possuem boas propriedades mecânicas. Em particular, quando comparando Exs. 3 a 5 com Exs. comp. 6 é evidente que apenas os exemplos inventivos possuem um equilíbrio melhorado entre processabilidade (por exemplo pressão de baixa fusão) e propriedades mecânicas.

Tabela 16: Propriedades mecânicas medidas em cabos

Cabos	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. comp. 8	Ex. comp. 4	Ex. comp. 5	Ex. comp. 6
Alongamento na ruptura (%)	597	631	620	576	500	551	527
Resistência à tensão na ruptura (MPa)	17,1	17,6	17,3	18,8	17,9	17	17,6

Encolhimento

Encolhimento de 24 h foi medido em 23°C e 100°C. Os resultados são resumidos na Tabela 17. Os exemplos inventivos mostram bom desempenho de encolhimento.

Tabela 17: Comportamento de encolhimento

	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex. comp. 4	Ex. comp. 5	Ex. comp. 6	Ex. comp. 8
Encolhimento 24h 23°C (%)	0,15	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0
Encolhimento 24h 100°C (%)	0,34	0,08	0,15	0,45	0,07	0,4	0,01

Compatibilidade com compostos de carga

Dois testes de compatibilidade foram desempenhados: aumento de peso e a influência nas propriedades mecânicas.

- 5 Espessura de 2 mm de Dumbbells de placas prensadas foram colocadas em Insojell 3332 durante 7 dias. As amostras foram colocadas em bastões de alumínio para permitir livre acesso à geléia de petróleo de todos os lados. O envelhecimento foi feito em 70°C. Os resultados são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados de testes de compatibilidade

Absorção de geléia	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex. comp. 8	Ex. comp. 4	Ex. comp. 5	Ex. comp. 6
Mudança em							
Alongamento na ruptura (%)	-5,6	-2,9	-3,7	-12,2	-9	-8,8	-0,8
tensão na ruptura (%)	-11,4	-10,3	-17,5	-19,0	-15,6	-13,6	-9,1
Aumento de peso de absorção (%)	5,61	5,48	5,84	8,24	7,14	7,26	6,79

- 10 Os materiais preparados em um processo de multiestágio sequencial (isto é, Ex.3 a 5 e Ex. comp. 4, 5 e 8) possuem uma mudança mais pronunciada nas propriedades mecânicas do que a mistura de LLD-PE/LDPE. Com referência ao aumento de peso de absorção, os exemplos inventivos possuem os valores mais reduzidos. Desta forma, considerando ambos os efeitos (isto é, mudança nas propriedades mecânicas assim como mudança no peso), os materiais inventivos oferecem o melhor compromisso.

Deformação por aquecimento

	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Comp. 8	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6
Deformação por aquecimento 4h em 115° (%)	14,9	13,1	10,6	10,9	15,4	14,6	65

15 Temperatura de cristalização

Na Tabela 19, temperaturas de cristalização de Ex.3 a 5 e Ex. comp. 5 são listadas.

Tabela 19: Temperatura de cristalização

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex. comp. 5
Temperatura de cristalização (°C)	112,7	112,9	113,3	111,6

O aumento na temperatura de cristalização é benéfico para o processamento, por exemplo para aplicações de película, uma vez que a fração de peso molecular alto (iii) age como um nucleator aumentando a cristalização. Isto é vantajoso para as propriedades de resfriamento depois de processamento do artigo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polietileno, compreendendo uma resina base que compreende

(i) uma primeira fração a qual é um homo- ou copolímero de etileno, e

5 (ii) uma segunda fração a qual é um copolímero de etileno,

em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), e a resina base possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$ e um índice de afinação por cisalhamento $\text{SHI}_{2,7/210}$ de pelo menos 25.

10 2. Composição de polietileno de acordo com a reivindicação 1, em que a resina base possui uma relação de taxa de fluxo FRR21/2 de pelo menos 45.

3. Composição de polietileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a resina base também compreende uma terceira fração (iii) que é um homo- ou copolímero de etileno possuindo um peso molecular de média de peso o qual é mais elevado do que o peso molecular de média de peso da primeira fração (i) e é diferente do peso molecular de média de peso da segunda fração (ii).

20 4. Composição de polietileno, compreendendo uma resina base que compreende

(i) uma primeira fração a qual é um homo- ou copolímero de etileno,

(ii) uma segunda fração a qual é um copolímero de etileno, e

(iii) uma terceira fração a qual é um homo- ou copolímero de etileno,

25 em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), a terceira fração (iii) possui um peso molecular de média de peso o qual é mais elevado do que o peso molecular de média de peso da primeira fração (i) e é diferente do peso molecular de média de peso da segunda fração (ii), a resina base possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$ e uma relação de taxa de fluxo FRR21/2

30 de pelo menos 45.

5. Composição de polietileno de acordo com a reivindicação 4, em que a resina base possui um índice de afinação por cisalhamento

SHI_{2,7/210} de pelo menos 25.

6. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações precedentes, em que a resina base possui uma taxa de fluxo de fusão MFR_{21,6kg/190°C} maior do que 40 g/10 min.

5 7. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações precedentes, em que a fração (i) possui uma densidade maior do que 0,931 g/cm³.

8. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações precedentes, em que a resina base possui uma distribuição de peso molecular Pm/Mn maior do que 15.

9. Composição de polietileno, compreendendo uma resina base que compreende

(i) uma primeira fração a qual é um homo- ou copolímero de etileno, e

(ii) uma segunda fração a qual é um copolímero de etileno,

15 em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), a resina base possui uma densidade menor do que 0,940 g/cm³ e uma taxa de fluxo de fusão MFR_{21,6kg/190°C} maior do que 40 g/10 min, e a fração (i) possui uma densidade maior do que 0,931 g/cm³.

20 10. Composição de polietileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a resina base possui uma distribuição de peso molecular Pm/Mn maior do que 15.

11. Composição de polietileno, compreendendo uma resina base que compreende

25 (i) uma primeira fração que é um homo- ou copolímero de etileno, e

(ii) uma segunda fração que é um copolímero de etileno,

em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), a resina base possui uma densidade menor do que 0,940 g/cm³ e a resina base possui uma distribuição de peso molecular Pm/Mn maior do que 15.

30

12. Composição de polietileno de acordo com a reivindicação 11, em que a fração (i) possui uma densidade maior do que 0,931 g/cm³.

13. Composição de polietileno de acordo com a reivindicação 11 ou 12, em que a resina base possui uma taxa de fluxo de fusão $MFR_{21,6kg/190^{\circ}C}$ maior do que 40 g/10 min.

5 14. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações 9 a 13, em que a resina base possui um índice de afinação por cisalhamento $SHI_{2,7/210}$ de pelo menos 25.

10 15. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações 9 a 14, em que a resina base também compreende uma terceira fração (iii) que é uma fração de homo- ou copolímero de etileno possuindo um peso molecular de média de peso que é mais elevado do que o peso molecular de média de peso da primeira fração (i) e é diferente do peso molecular de média de peso da segunda fração (ii).

15 16. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações 9 a 15, em que a resina base possui uma relação de taxa de fluxo $FRR_{21/2}$ de pelo menos 45.

17. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações precedentes, em que a resina base possui uma relação de taxa de fluxo $FRR_{21/2}$ maior do que 70.

20 18. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações precedentes, em que a fração (i) possui uma densidade de mais do que $0,935 \text{ g/cm}^3$.

19. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações precedentes, em que a terceira fração (iii) possui um peso molecular de média de peso mais elevado do que a segunda fração (ii).

25 20. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações precedentes, em que a mistura de fração (iii) com fração (i) possui uma taxa de fluxo de fusão $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ dentro da faixa de 20 a 700 g/10 min.

30 21. Composição de polietileno de acordo com uma das reivindicações precedentes, em que a segunda fração (ii) possui uma taxa de fluxo de fusão $MFR_{2,16kg/190^{\circ}C}$ maior do que 0,01 g/10 min.

22. Processo para preparo da composição de polietileno como

definida em uma das reivindicações 1 a 21, compreendendo as seguintes etapas:

(a) polimerização de etileno, opcionalmente com pelo menos um comonômero de alfa-olefina, para obter uma primeira fração de homo- ou copolímero de etileno (i), e

(b) polimerização de etileno com pelo menos um comonômero de alfa-olefina para obter um segundo copolímero de polietileno fração (ii), em que as frações (i) e (ii) são misturadas para obter a resina base.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, o processo sendo um processo de multiestágio em que as etapas de processo são realizadas na seqüência (a)→(b) ou (b)→(a).

24. Processo de acordo com a reivindicação 22 ou reivindicação 23, em que as etapas de processo (a) e (b) são realizadas na presença de um catalisador de Ziegler-Natta.

25. Processo de acordo com a reivindicação 23 ou 24, em que a etapa de processo (a) é realizada primeiramente em um reator de lama, seguido por etapa de processo (b) em um reator de fase de gás para obter uma mistura por reator de frações (i) e (ii).

26. Processo de acordo com a reivindicação 25, também compreendendo uma etapa de processo (c) para a preparação da fração de homo- ou copolímero de etileno (iii), em que etapa (c) é realizada primeiramente na presença de um catalisador de Ziegler-Natta, seguida por etapas de reação (a) e (b), e a divisão entre etapa (c) e etapas de reação (a) e (b) é de 0,1:99,9 a 10:90.

27. Artigo, compreendendo uma composição de polietileno como definida em uma das reivindicações 1 a 21.

28. Artigo de acordo com a reivindicação 27, em que o artigo é um arame ou cabo compreendendo pelo menos uma camada a qual compreende a composição definida em quaisquer das reivindicações anteriores, de preferência a camada é uma camada de envoltório.

29. Artigo de acordo com a reivindicação 27, em que o artigo é uma película.

30. Uso da composição tal como definida em quaisquer das reivindicações anteriores para produção de uma camada para um arame ou cabo, de preferência para produção de uma camada de envoltório.

5 31. Método para produção de um arame ou cabo, compreendendo um elemento de condução de energia elétrica ou informação de elemento de núcleo e uma ou mais camadas formadas através de extrusão, em que pelo menos uma camada é formada de uma composição de polímero compreendendo as composições de polietileno tal como definida em quaisquer das reivindicações (1 a 21).

Pressão de extrusor como uma função de MFR 21

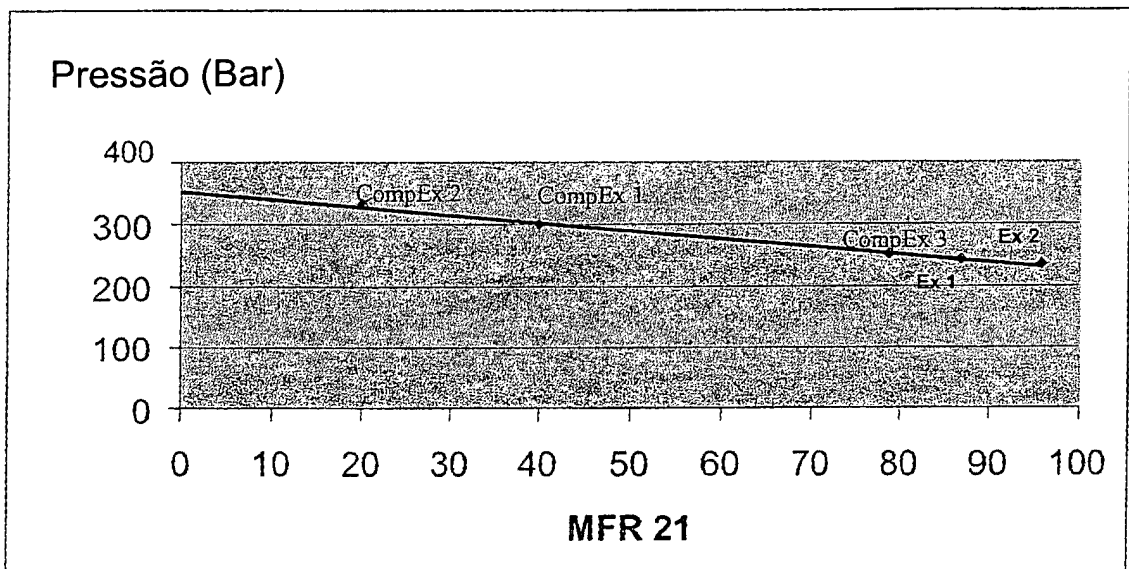


FIG 1

PI 0613159-0

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE PROCESSABILIDADE MELHORADA**".

A presente invenção refere-se a uma composição de polietileno, compreendendo uma resina base que compreende

5 (i) uma primeira fração que é um homo- ou copolímero de etileno, e
(ii) uma segunda fração que é um copolímero de etileno,
em que a primeira fração (i) possui um peso molecular de média de peso mais baixo do que a segunda fração (ii), e a resina base possui uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$ e um índice de afinação por cisalhamento

10 $\text{SHI}_{2,7/210}$ de pelo menos 25.