



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

(11) PI 0614881-6 B1



(22) Data do Depósito: 17/08/2006

(45) Data de Concessão: 26/03/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO

(51) Int.Cl.: F16L 9/12; C08L 23/06.

(30) Prioridade Unionista: 15/09/2005 US 60/717,571; 25/08/2005 DE 10 2005 040 390.5.

(73) Titular(es): BASELL POLYOLEFINE GMBH.

(72) Inventor(es): HEINZ VOGT; JOACHIM BERTHOLD; HANSJÖRG NITZ; WERNER ROTHHOEFT.

(86) Pedido PCT: PCT EP2006008101 de 17/08/2006

(87) Publicação PCT: WO 2007/022908 de 01/03/2007

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/02/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO, E, TUBO. Uma composição de moldagem de polietileno, tendo uma distribuição de massa molecular multimodal e compreendendo de 45 a 55 % em peso de um homopolímero de etileno de baixo peso molecular A, de 20 a 40 % em peso de um copolímero de elevado peso molecular B, compreendendo etileno e outra olefina tendo de 4 a 8 átomos de carbono, e de 15 a 30 % em peso de um copolímero de etileno de ultra-elevado peso molecular C, pode ser preparada na presença de um catalisador de Ziegler em um processo de três estágios e é altamente adequada para produzir tubos tendo excelente propriedades mecânicas.

“COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO”

A presente invenção refere-se a uma composição de moldagem de polietileno, que tem uma distribuição de massa molecular multimodal e é particularmente adequada para produzir tubos, e a um processo para preparar esta composição de moldagem, na presença de um sistema catalisador compreendendo um catalisador e um co-catalisador de Ziegler, por meio de uma sequência de reação de multi-estágios compreendendo etapas de polimerização sucessivas.

As expressões “composição de moldagem de polietileno que tem uma distribuição de massa molecular multimodal” ou simplesmente “polietileno multimodal” referem-se a uma composição de moldagem de polietileno ou um polietileno tendo uma curva de distribuição de massa molecular de configuração multimodal, isto é, um polietileno compreendendo uma pluralidade de frações poliméricas, cada uma delas tendo peso moleculares distintos. Por exemplo, de acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, um polietileno multimodal pode ser preparado via uma seqüência de reação de multi-estágios, compreendendo etapas de polimerização sucessivas realizadas sob diferentes condições de reação predeterminadas nos respectivos reatores dispostos em série, a fim de obterem-se as respectivas frações de polietileno, tendo diferentes pesos moleculares. Um processo deste tipo pode ser realizado em um meio de suspensão: neste caso, monômeros e um regulador de massa molar, preferivelmente hidrogênio, são primeiramente polimerizados em um primeiro reator sob primeiras condições de reação, na presença de um meio de suspensão e um catalisador adequado, preferivelmente um catalisador de Ziegler, em seguida transferidos para um segundo reator e ainda polimerizados sob segundas condições de reação e, se o polietileno a ser

preparado for por exemplo trimodal, ainda transferidos para um terceiro reator e ainda polimerizados sob terceiras condições de reação, com as primeiras condições de reação diferindo das segunda e terceiras condições de reação, a fim de obterem-se três frações de polietileno, tendo diferentes pesos moleculares. Esta diferença de peso molecular das diferentes frações de polímero de etileno é normalmente avaliada através do peso molecular médio ponderal M_w .

Embora os catalisadores de Ziegler sejam particularmente adequados para as aplicações preferidas da presente invenção, é também possível utilizarem-se outros catalisadores, por exemplo, catalisadores tendo um centro de catalisador uniforme (ou catalisadores de "sítio único"), p. ex., catalisadores de metaloceno.

O polietileno é usado em uma larga escala para tubos para os quais é necessário um material tendo uma elevada intensidade mecânica, uma baixa tendência a sofrer deformação e uma elevada resistência a fendilhamento por tensão ambiental. Ao mesmo tempo, o material tem que ser capaz de ser processado prontamente e tem que ser organolepticamente satisfatório para uso como um tubo para beber água.

As composições de moldagem de polietileno, tendo uma distribuição de massa molecular unimodal ou monomodal, isto é, compreendendo uma única fração polimérica de etileno, tendo um peso molecular predeterminado, têm desvantagens a respeito de sua processabilidade ou por causa de sua resistência a fissuramento por tensão ambiental.

Em comparação, as composições de moldagem tendo uma distribuição de massa molecular bimodal representam uma etapa técnica avançada. Elas podem ser processadas mais prontamente e, na mesma densidade que uma composição unimodal, ter uma muito melhor resistência a fissuramento por tensão ambiental e uma mais elevada intensidade mecânica.

A EP-A 739937 descreve um tubo compreendendo uma composição de moldagem baseada em polietileno, tendo uma distribuição de massa molecular bimodal e que pode ser processada prontamente e tendo, contudo, boas propriedades mecânicas.

5 É um objetivo da presente invenção fornecer uma composição de moldagem baseada em polietileno e tendo, enquanto retendo uma boa processabilidade com respeito a seu uso como matéria prima de tubo, uma mesmo melhor combinação de propriedades de resistência ao fissuramento por tensão ambiental, intensidade mecânica, especificamente durante um
10 longo período de tempo, e comportamento de processamento.

Este objetivo é alcançado por uma composição de moldagem de polietileno, tendo uma distribuição de massa molecular multimodal, compreendendo de 45 a 55 % em peso de um homopolímero de etileno de baixo peso molecular A, de 20 a 40 % em peso de um copolímero de elevado
15 peso molecular B, compreendendo etileno e outra olefina tendo de 4 a 8 átomos de carbono, e de 15 a 30 % em peso de um copolímero de etileno de ultra-elevado peso molecular C, em que todas as percentagens são baseadas no peso total da composição de moldagem.

As expressões “homopolímero de etileno de baixo peso molecular A”, “copolímero de etileno de elevado peso molecular B” e
20 “copolímero de etileno de ultra-elevado peso molecular” C referem-se a um homopolímero de etileno A, um copolímero de etileno B e um copolímero de etileno C, respectivamente, tendo diferentes peso moleculares crescentes.

A invenção refere-se ainda a um processo para a preparar esta
25 composição de moldagem em uma polimerização de suspensão em cascata e tubos compreendendo esta composição de moldagem que têm importantes propriedades de intensidade mecânica, combinadas com uma elevada dureza.

A composição de moldagem de polietileno da invenção tem uma densidade, em uma temperatura de 23 °C, na faixa de 0,945 a 0,957

g/cm³, preferivelmente de 0,945 a 0,955 g/cm³, mais preferivelmente de 0,948 a 0,955 g/cm³, e uma distribuição de massa molecular trimodal. O copolímero de elevado peso molecular B compreende proporções de mais unidades monoméricas de olefina, tendo de 4 a 8 átomos de carbono, em uma quantidade de 1 a 8 % em peso, com base no peso do copolímero de elevado peso molecular B. Exemplos de tais co-monômeros são 1-buteno, 1-penteno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno. O copolímero de etileno de ultra-elevado peso molecular C igualmente compreende um ou mais dos co-monômeros acima mencionados em uma quantidade na faixa de 1 a 8 % em peso, com base no peso do copolímero de etileno de ultra-elevado peso molecular C.

Estas quantidades preferidas de comonômeros tornam possível obter-se uma melhorada resistência à fissuração por tensão ambiental. Dentro destas faixas preferidas, a composição de moldagem de polietileno vantajosamente tem uma mais aperfeiçoada combinação de propriedades mecânicas.

Além disso, a composição de moldagem da invenção tem um índice de fluxo em fusão de acordo com ISO 1133, expresso como MFI_{190/5}, na faixa de 0,1 a 0,8 dg/min, em particular de 0,1 a 0,5 dg/min, e um número de viscosidade VN_{tot}, medido de acordo com ISO/R 1191 em decalina em uma temperatura de 135 °C, na faixa de 200 a 600 cm³/g, em particular de 250 a 550 cm³/g, particularmente preferível de 350 a 490 cm³/g.

A trimodalidade, como uma medida da posição dos centros de gravidade das três individuais distribuições de massa molar, pode ser descrita por meio dos números de viscosidade VN, de acordo com ISO/R 1191, dos polímeros formados nos sucessivos estágios de polimerização. Aqui, deve ser dada atenção às seguintes larguras de faixa dos polímeros formados nos estágios de reação individuais:

O número de viscosidade VN₁, medido no polímero após o primeiro estágio de polimerização, é idêntico ao número de viscosidade VN_A

do polietileno de baixo peso molecular A e é, de acordo com a presente invenção, na faixa de 50 a 120 cm³/g, em particular de 60 a 100 cm³/g.

O número de viscosidade VN₂, medido no polímero após o segundo estágio de polimerização, não corresponde a VN_B do polietileno de peso molecular relativamente elevado B, formado no segundo estágio de polimerização, porém é, em vez disso, o número de viscosidade da mistura do polímero A mais polímero B. De acordo com a invenção, VN₂ é na faixa de 200 a 400 cm³/g, em particular de 250 a 350 cm³/g.

O número de viscosidade VN₃, medido no polímero após o terceiro estágio de polimerização, não corresponde a VN_C para o copolímero de ultra-elevado peso molecular C formado no terceiro estágio de polimerização, que pode, igualmente, somente ser determinado matematicamente, porém é, em vez disso, o número de viscosidade da mistura de polímero A, polímero B mais polímero C. De acordo com a invenção, VN₃ é na faixa de 200 a 600 cm³/g, em particular de 250 a 550 cm³/g, particularmente preferível de 350 a 490 cm³/g.

O polietileno pode ser obtido por polimerização dos monômeros em suspensão em temperaturas na faixa de 70 a 100 °C, preferivelmente de 75 a 90 °C, em uma pressão na faixa de 2 a 10 bar e na presença de um catalisador de Ziegler altamente ativo, que é composto de um composto de metal de transição e um composto de organoalumínio. A polimerização pode ser realizada em três estágios, isto é, em três sucessivos estágios, por meio do que a massa molecular de cada etapa é regulada por meio de um regulador de massa molar, preferivelmente pela presença de hidrogênio.

Em particular, o processo de polimerização é preferivelmente realizado com a mais elevada concentração de hidrogênio sendo colocada no primeiro reator. Nos subseqüentes outros reatores, a concentração de hidrogênio é preferivelmente reduzida gradualmente, de modo que a

concentração de hidrogênio usada no terceiro reator é mais baixa com respeito à concentração de hidrogênio usada no segundo reator. Preferivelmente, no segundo reator e no terceiro reator, uma concentração de co-monômero predeterminada é usada, preferivelmente aumentando do segundo reator para o terceiro reator. Como dito acima, nos estágios em que uma fração de copolímero é preparada, preferivelmente no segundo reator e no terceiro reator, etileno é assim usado como monômero e uma olefina, tendo de 4 a 8 átomos de carbono, é preferivelmente usada como co-monômero.

A distribuição de massa molecular da composição de moldagem de polietileno da presente invenção é preferivelmente trimodal. Desta maneira, é possível obter-se a acima mencionada combinação de propriedades, sem excessivamente complicar o processo de produção ao prover-se três reatores em série, desse modo vantajosamente mantendo-se as dimensões da planta em um tamanho um tanto limitado. Assim, a fim de preparar uma composição de moldagem de polietileno trimodal, a polimerização de etileno é preferivelmente realizada em um processo contínuo, realizado em três reatores conectados em série, em que diferentes condições de reação são respectivamente ajustadas nos três reatores. Preferivelmente, a polimerização é realizada em suspensão: no primeiro reator, um catalisador adequado, por exemplo, catalisador de Ziegler, é preferivelmente alimentado junto com o meio de suspensão, co-catalisador, etileno e hidrogênio.

Preferivelmente, qualquer co-monômero não é introduzido no primeiro reator. A suspensão do primeiro reator é então transferida para um segundo reator em que etileno, hidrogênio e, preferivelmente, também alguma quantidade predeterminada de co-monômero, por exemplo, 1-buteno, é adicionada. A quantidade de hidrogênio alimentada no segundo reator é preferivelmente reduzida em comparação com a quantidade de hidrogênio alimentada no primeiro reator. A suspensão do segundo reator é transferida

para o terceiro reator. No terceiro reator, etileno, hidrogênio e, preferivelmente, uma quantidade predeterminada de co-monômero, por exemplo, 1-buteno, preferivelmente em uma quantidade mais elevada do que a quantidade de co-monômero usado no segundo reator, são introduzidas. A
5 quantidade de hidrogênio no terceiro reator é reduzida em comparação com a quantidade de hidrogênio no segundo reator. Da suspensão de polímero deixando o terceiro reator o meio de suspensão é separado e o pó de polímero resultante é secado e então preferivelmente pelotizado.

O polietileno é obtida por polimerização dos monômeros, por exemplo, em suspensão, preferivelmente em temperaturas na faixa de 70 a 90
10 °C, preferivelmente de 80 a 90 °C, em uma pressão preferida na faixa de 2 a 20 bar, preferivelmente de 2 a 10 bar. A polimerização é preferivelmente realizada na presença de um catalisador adequado, por exemplo, um catalisador de Ziegler, preferivelmente suficientemente ativo para assegurar
15 uma predeterminada produtividade do processo de multi-estágios e preferivelmente sensível a hidrogênio. O catalisador de Ziegler é preferivelmente composto de um composto de metal de transição e um composto de organoalumínio.

A trimodalidade preferida, isto é, a configuração trimodal preferida, da curva de distribuição de massa molecular, pode ser descrita em termos da posição dos centros de gravidade das três distribuições de massa molecular individuais, por meio dos números de viscosidade VN de acordo com ISO/R 1191 dos polímeros obtidos após cada estágio de polimerização.

O homopolímero de etileno de baixo peso molecular A é
25 preferivelmente formado na primeira etapa de polimerização: nesta forma de realização preferida, o número de viscosidade VN_1 , medido no polímero obtido após a primeira etapa de polimerização, é o número de viscosidade do homopolímero de etileno de baixo peso molecular A e é preferivelmente na faixa de 50 a 150 cm^3/g , mais preferivelmente de 60 a 120 cm^3/g , em

particular de 65 a 100 cm³/g.

De acordo com formas de realização alternativas, o copolímero de etileno de elevado peso molecular B ou o copolímero de ultra-elevado peso molecular C pode ser formado na primeira etapa de polimerização.

5 O copolímero de etileno de elevado peso molecular B é preferivelmente formado no segundo estágio de polimerização.

De acordo com uma forma de realização particularmente preferida, em que o homopolímero de etileno de baixo peso molecular A é formado no primeiro estágio de polimerização e o copolímero de etileno de ultra-elevado peso molecular B é formado no segundo estágio de polimerização, o número de viscosidade VN₂ medido no polímero obtido após o segundo estágio de polimerização é o número de viscosidade da mistura do homopolímero de etileno de baixo peso molecular A e do copolímero de etileno de elevado peso molecular B. VN₂ é preferivelmente na faixa de 70 a 180 cm³/g, mais preferivelmente de 90 a 170 cm³/g, em particular de 100 a 160 cm³/g.

10

15

Nesta forma de realização preferida, partindo-se destes valores medidos de VN₁ e VN₂, o número de viscosidade VN_B do copolímero de etileno de elevado peso molecular B pode ser, por exemplo, calculado pela seguinte fórmula empírica:

20

$$VN_B = \frac{VN_2 - w_1 \cdot VN_1}{1 - w_1}$$

em que w₁ é a proporção em peso do homopolímero de etileno de baixo peso molecular, formado no primeiro estágio de polimerização, medida em % em peso, com base no peso total do polietileno tendo uma distribuição de peso molecular bimodal formada nos primeiros dois estágios.

25

O copolímero de etileno de ultra-elevado peso molecular C é preferivelmente formado no terceiro estágio de polimerização: nesta forma de

realização preferida, bem como nas formas de realização alternativas, em que uma diferente ordem de polimerização é provida, o número de viscosidade VN_3 , medido no polímero obtido após o terceiro estágio de polimerização, é o número de viscosidade da mistura do homopolímero de etileno de baixo peso molecular A, do copolímero de etileno de elevado peso molecular B e do copolímero de etileno de ultra-elevado peso molecular C. VN_3 está preferivelmente dentro das faixas preferidas já definidas acima, isto é, de 150 a 300 cm^3/g , preferivelmente de 150 a 280 cm^3/g , mais preferivelmente na faixa de 180 a 260 cm^3/g , em particular na faixa de 180 a 240 cm^3/g .

10

Nesta forma de realização preferida, começando-se destes valores medidos de VN_2 e VN_1 , o número de viscosidade VN_C do copolímero de ultra-elevado peso molecular C, formado no terceiro estágio de polimerização, pode ser, por exemplo, calculado pela seguinte fórmula empírica:

$$VN_C = \frac{VN_3 - w_2 \cdot VN_2}{1 - w_2}$$

15

em que w_2 é a proporção em peso do polietileno tendo uma distribuição de peso molecular bimodal formada nas duas primeiras etapas, medida em % em peso, com base no peso total do polietileno tendo uma distribuição de peso molecular trimodal formada em todas três etapas.

20

Embora a maneira de calcular os números de viscosidade de cada fração de polímero de etileno da composição de moldagem de polietileno tenha sido fornecida com referência a um caso preferido, em que o homopolímero de etileno de baixo peso molecular A, o copolímero de elevado peso molecular B e, respectivamente, o copolímero de ultra-elevado peso molecular C são obtidos nesta ordem, este método de cálculo pode ser aplicado também a diferentes ordens de polimerização. Em qualquer caso, de fato, independentemente da ordem de produção das três frações de polímero

25

de etileno, o número de viscosidade da primeira fração de polímero de etileno é igual ao número de viscosidade VN_1 medido no polímero de etileno obtido após o primeiro estágio de polimerização, o número de viscosidade da segunda fração de polímero de etileno pode ser calculada partindo-se da

5 proporção em peso w_1 da primeira fração de polímero de etileno formada na primeiro estágio de polimerização, medido em % em peso, com base no peso total do polietileno tendo uma distribuição de peso molecular bimodal formada nas primeiras duas etapas e pelos números de viscosidade VN_1 e VN_2 medidos nos polímeros obtidos após o segundo e, respectivamente, o terceiro

⊕ estágio de polimerização, enquanto o número de viscosidade da terceira fração de polímero de etileno pode ser calculado pela proporção em peso w_2 do polietileno tendo uma distribuição de peso molecular bimodal formada nas duas primeiras etapas, medida em % em peso, com base no peso total do polietileno tendo uma distribuição de peso molecular trimodal formada em

15 todas três etapas e pelos números de viscosidade VN_2 e VN_3 medidos nos polímeros obtidos após a segunda e, respectivamente, a terceira etapas de polimerização.

A composição de moldagem de polietileno da invenção pode ainda compreender aditivos adicionais além do polietileno. Tais aditivos são,

⇒ por exemplo, estabilizadores térmicos, antioxidantes, absorvedores UV, estabilizadores de luz, desativadores metálicos, compostos de destruição de peróxido, co-estabilizadores básicos em quantidades de 0 a 10 % em peso, preferivelmente de 0 a 5 % em peso, mas também negro de fumo, cargas, pigmentos, retardadores de chama ou combinação destes em quantidades

25 totais de 0 a 50 % em peso, com base no peso total da mistura.

A composição de moldagem da invenção é particularmente adequada para a produção de tubos.

A composição de moldagem da invenção pode ser processada particularmente bem pelo processo de extrusão para produzir tubos e tem uma

dureza ao impacto entalhado (ISO) na faixa de 8 a 14 kJ/m² e uma resistência ao fissuramento por tensão ambiental (escr) de > 500 h.

A dureza a impacto entalhado_{ISO} é medida de acordo com ISO 179-1/1eA/DIN 53453 a -30 °C. As dimensões do espécime são 10 x 4 x 80 mm, com um entalhe-V tendo um ângulo de 45°, uma profundidade de 2 mm e um raio na base do entalhe de 0,25 mm sendo feito no espécime.

A resistência ao fissuramento por tensão ambiental (ESCR) da composição de moldagem da invenção é determinada por um método de medição interna e é informada em h. Este método de laboratório é descrita por M. Fleißner em *Kunststoffe* 77 (1987), p. 45 sgs. e corresponde a ISO/CD 16770, que entrou em vigor desde então. A publicação mostra que há uma relação entre a determinação do lento crescimento de fissuração no teste de deformação em barras de teste circunferencialmente entalhadas e na ramificação quebradiça do teste de pressão de longo termo, de acordo com ISO 1167. Um encurtamento do tempo para falha é conseguido encurtando-se o tempo de início de fissuramento por meio do entalhe (1,6 mm/navalha) em solução aquosa Arkopal com concentração de 2%, como meio de promoção de fissuramento por tensão ambiental, em uma temperatura de 80 °C e uma tensão de tração de 4 MPa. Os espécimes são produzidos serrando-se três espécimes de teste tendo dimensões de 10 x 10 x 90 mm de uma placa prensada tendo uma espessura de 10 mm. Os espécimes de teste são entalhados em torno da circunferência no meio por meio de uma navalha em um aparelho de entalhar construído em casa para esta finalidade (vide figura 5 da publicação). A profundidade do entalhe é de 16 mm.

25

Exemplo 1

A polimerização de etileno foi realizada em um processo contínuo em três reatores conectados em série. Um catalisador de Ziegler, que tinha sido preparado pelo método do WO 91/18934, Exemplo 2, e tem o número de operação 2.2 no documento WO, foi introduzido dentro do

primeiro reator em um a quantidade de 15,6 mmol/h, junto com suficiente meio de suspensão (hexano), trietilalumínio como co-catalisador, em uma quantidade de 240 mmol/h, etileno e hidrogênio. A quantidade de etileno (= 68,9 kg/h) e a quantidade de hidrogênio (= 62 g/h) foram ajustadas de modo que um teor de 24 % em volume de etileno e um teor de 66,5 % em volume de hidrogênio foram medidos no espaço de gás do primeiro reator; o resto era uma mistura de nitrogênio e meio de suspensão vaporizado.

A polimerização dentro do primeiro reator foi realizada em uma temperatura de 84 °C.

A suspensão do primeiro reator foi então transferida para um segundo reator, em que o teor de hidrogênio no espaço de gás tinha sido reduzido para 0,7 % em volume e dentro do qual uma quantidade de 43,2 kg/h de etileno, junto com uma quantidade de 1470 g/h de 1-buteno, foram alimentadas. A redução na quantidade de hidrogênio foi conseguida por meio de uma despressurização intermediária de H₂. 73,5 % em volume de etileno, 0,7 % em volume de hidrogênio e 4,8 % em volume de 1-buteno foram medidos no espaço de gás do segundo reator; o resto era uma mistura de nitrogênio e meio de suspensão vaporizado.

A polimerização do segundo reator foi realizada em uma temperatura de 85 °C.

A suspensão do segundo reator foi transferida via uma outra despressurização intermediária de H₂, por meio da qual a quantidade de hidrogênio no espaço gasoso do terceiro reator foi ajustada a 0 % em volume, para o terceiro reator.

Uma quantidade de 24,3 kg/h de etileno, junto com uma quantidade de 475 g/h de 1-buteno foi alimentada dentro do terceiro reator. Um teor de etileno de 72 % em volume, um teor de hidrogênio de 0 % em volume e um teor de 1-buteno de 5,3 % em volume foram medidos no espaço de gás do terceiro reator; o resto foi uma mistura de nitrogênio e meio de

suspensão vaporizado.

A polimerização do terceiro reator foi realizada em uma temperatura de 84 °C.

5 A atividade de longo-termo do catalisador de polimerização, necessário para o modo de cascata da operação descrita acima foi obtida por meio de um catalisador de Ziegler especialmente desenvolvido, tendo a composição indicada no documento WO mencionado no princípio. Uma medida da usabilidade deste catalisador é sua resposta extremamente elevada ao hidrogênio e sua elevada atividade, que permanece constante durante um

10 longo período de 1 a 8 horas.

O meio de suspensão foi separado da suspensão polimérica deixando o terceiro reator, o pó foi secado e passado para a pelletização.

15 Um tubo tendo as dimensões de 110 x 10 mm foi produzido do material pelletizado em uma unidade de extrusão de tubo de Battenfeld em uma produção de 200 kg/h e uma temperatura de fusão de 212 °C. Os tubos produzidos desta maneira tinham superfícies completamente lisas.

Os números de viscosidade e as proporções W_A , W_B e W_C do polímero A, B e C, para a composição de moldagem de polietileno preparada como descrito no Exemplo 1, são informados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Exemplo	1
W_A [% em peso]	50
W_B [% em peso]	32
W_C [% em peso]	18
VN_1 [cm^3 / g]	80
VN_2 [cm^3 / g]	305
VN_{tot} [cm^3 / g]	450
FNCT [h]	3100
MFR [g / 10 min]	0,32
Densidade [g / cm^3]	0,947
Teste de deformação por tração (5 MPa / 23 °C), alongamento em [%]	1,72
AZN [kJ / m^2]	13,7

As abreviações para as propriedades físicas nas Tabelas 1 e 2 têm os seguintes significados;

- FNCT = resistência ao craqueamento por tensão ambiental (Teste de Deformação de Entalhe Total) medida pelo método de medição interna, descrito por M. Fleißner em [h], condições: 80 °C, 2,5 MPa, água / 2 % de Arkopal.

5 - AZN = dureza_{iso} ao impacto entalhado de acordo com ISO 179-1/1eA/DIN 53453 a - 30 °C, informada na unidade kJ/m².

- Teste de deformação por tração de acordo com DIN EN ISO 899 a 23 °C e uma tensão de tração de 5 MPa; a figura informada é o alongamento em % após 96 h.

✦

Exemplo comparativo

A polimerização de etileno foi realizada em um processo contínuo em dois reatores conectados em série. O mesmo catalisador de Ziegler como no Exemplo 1, que tinha sido preparado pelo método do WO 91/18934, Exemplo 1, e tinha os números de operações 2.2 no documento
15 WO, foi alimentado dentro do primeiro reator em uma quantidade de 15,6 mmol/h, junto com suficiente meio de suspensão (hexano), trietilalumínio como cocatalisador em uma quantidade de 240 mmol/h, etileno e hidrogênio. A quantidade de etileno (= 68,9 kg/h) e a quantidade de hidrogênio (= 62 g/h) foram ajustadas de modo que um teor de 25 % em volume de etileno e um
▷ teor de 66,5 % em volume de hidrogênio foram medidos no espaço gasoso do primeiro reator; o resto era uma mistura de nitrogênio e meio de suspensão vaporizado.

A polimerização do primeiro reator foi realizada em uma temperatura de 84 °C.

25

A suspensão do primeiro reator foi então transferida para um segundo reator, em que o teor de hidrogênio do espaço gasoso tinha sido reduzido para 0,7 % em volume e para dentro do qual uma quantidade de 76,1 kg/h de etileno, junto com uma quantidade de 2300 g/h de 1-buteno, foram alimentadas. A redução da quantidade de hidrogênio foi conseguida por meio

de uma despressurização intermediária H₂. 78 % em volume de etileno, 0,7 % em volume de hidrogênio e 6 % em volume de 1-buteno foram medidos no espaço gasoso do segundo reator; o resto era uma mistura de nitrogênio e meio de suspensão vaporizado.

5 A polimerização dentro do segundo reator foi realizada em uma temperatura de 84 °C.

A atividade de longo termo do catalisador de polimerização, requerida para o modo de cascata da operação descrita acima, foi apropriadamente conseguida por meio do catalisador de Ziegler tendo a composição indicada no documento WO mencionado anteriormente. Outra vantagem deste catalisador é sua resposta extremamente elevada ao hidrogênio e sua elevada atividade, que permanece constante durante um longo período de 1 a 8 horas.

O meio de suspensão foi separado da suspensão polimérica deixando o segundo reator, o pó foi secado e passado para a pelotização.

Um tubo tendo as dimensões de 110 x 10 mm foi produzido do material pelotizado em uma unidade de extrusão de tubo de Battenfeld. As superfícies de tubo eram completamente lisas.

Os números de viscosidade e as proporções W_A, W_B e W_C dos polímeros A e B, para a composição de moldagem de polietileno bimodal, do exemplo comparativo, são informados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

W _A [% em peso]	47,5
W _B [% em peso]	52,5
VN _f [cm ³ / g]	80
VN ₂ [cm ³ / g]	370
FNCT (4 MPa / 80 °C) [h]	1270
Teste de deformação por tração (5 MPa / 23 °C)	1,67
MFR (190 / 5) [g / 10 min]	0,32
ACN (- 30 °C) [kJ / m ²]	12,3
Densidade [g/cm ³]	0,948

A comparação com o Exemplo 1 torna claro que o PE bimodal

do exemplo comparativo tem propriedades mecânicas significativamente mais pobres, expressas como FNCT (= resistência ao craqueamento por tensão ambiental) e ACN (= dureza ao impacto entalhado), apesar do mesmo catalisador, apesar de uma densidade ligeiramente mais elevada e apesar do mesmo MFR. Isto foi muito surpreendente e pode ser bem atribuível a uma mudança na microestrutura polimérica da matéria prima de acordo com a invenção, tendo uma distribuição de massa molar trimodal.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de moldagem de polietileno, caracterizada pelo fato de ter uma densidade em uma temperatura de 23 °C na faixa de 0,945 a 0,957 g/cm³, um índice de fluxo em fusão de acordo com ISO 1133, expresso como MFI_{190/5}, na faixa de 0,1 a 0,8 dg/min, uma distribuição de massa molecular multimodal para produzir tubos, que compreende de 45 a 55 % em peso de um homopolímero de etileno de baixo peso molecular A, de 20 a 40 % em peso de um copolímero B de elevado peso molecular, compreendendo etileno e outra olefina tendo de 4 a 8 átomos de carbono e de 15 a 30 % em peso de um copolímero C de etileno de peso molecular ultra-elevado, em que todas as percentagens são baseadas no peso total da composição de moldagem, o copolímero B de elevado peso molecular compreende de 1 a 8 % em peso, com base no peso do copolímero B de elevado peso molecular, de outras unidades monoméricas de olefina tendo de 4 a 8 átomos de carbono, o copolímero C de etileno de peso molecular ultra-elevado compreende de 1 a 8 % em peso, com base no peso do copolímero C de etileno de peso molecular ultra-elevado, de um ou mais comonômeros tendo de 4 a 8 átomos de carbono, em que a composição de moldagem de polietileno possui um número de viscosidade VN₁ do homopolímero de etileno de baixo peso molecular A na faixa de 50 a 120 cm³/g, um número de viscosidade VN₂ da mistura do homopolímero de etileno de baixo peso molecular A e do copolímero de elevado peso molecular B na faixa de 200 a 400 cm³/g, um número de viscosidade VN_{tot} na faixa de 200 a 600 cm³/g, todos medidos de acordo com ISO/R 1191 em decalina em uma temperatura de 135 °C, uma resistência ao craqueamento por tensão ambiental maior do que 1500 h, preferivelmente maior do que 2000 h, particularmente preferível maior do que 2500 h e tem uma dureza ao impacto entalhado de acordo com DIN 53453 a -30°C maior do que 12,5 kJ/m².

2. Composição de moldagem de polietileno de acordo com a

reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um índice de fluxo em fusão de acordo com ISO 1133, expresso como $MFI_{190/5}$, na faixa de 0,1 a 0,5 dg/min.

3. Composição de moldagem de polietileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de ter um número de viscosidade VN_{tot} , medido de acordo com ISO/R 1191 em decalina em uma temperatura de 135 °C, na faixa de 250 a 550 cm^3/g , particularmente preferível de 350 a 490 cm^3/g .

4. Processo para preparar uma composição de moldagem de polietileno como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, dito processo caracterizado pelo fato de compreender realizar a polimerização dos monômeros em suspensão em temperaturas na faixa de 70 a 100 °C, preferivelmente de 75 a 90 °C, sob uma pressão na faixa de 2 a 10 bar e na presença de um catalisador de Ziegler altamente ativo, que é composto de um composto de metal de transição e um composto de organoalumínio, e realizar a polimerização em três estágios em três reatores conectados em série, com a massa molar do polietileno preparada no respectivo estágio sendo ajustada em cada caso por meio de hidrogênio.