



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0412935-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0412935-0

(22) Data do Depósito : 22/07/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 17/02/2005

(51) Classificação Internacional : C08L 23/10; C08J 5/18; B32B 27/32

(30) Prioridade Unionista : 05/08/2003 EP 03017824.8; 26/08/2003 US 60/497,830

(54) Título : Artigos preparados por extrusão, moldagem e suas combinações e seu processo de produção, tubos mono-ou multicamadas e composição poliolefínica heterofásica

(73) Titular : BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L., Empresa Italiana. Endereço: Via Pergolesi, 25 - I-20124 Milano, Itália (IT).

(72) Inventor : PAOLA MASSARI, Engenheira. Endereço: Via E. Farolfi, 3, I-44100 Ferrara, Itália.; Camillo Cagnani, Engenheiro(a). Endereço: Via del Castelluccio, 15 - I-44100 Ferrara, Itália.; ROBERTO DE PALO, Engenheiro(a). Endereço: Via Pesci, 158 - I-44100 Ferrara, Itália.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 05/08/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 5 de Agosto de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para “**ARTIGOS PREPARADOS POR EXTRUSÃO, MOLDAGEM E SUAS COMBINAÇÕES E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, TUBOS MONO- OU MULTICAMADAS E COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA HETEROFÁSICA**”.

5 Refere-se o presente invento a artigos rígidos preparados por extrusão, moldagem e suas combinações, tais como moldagem de tubos, moldagem de folhas, moldagem de filmes, extrusão de perfis, ou moldagem a sopro. Mais particularmente, o presente invento se refere a tubos, encaixes e artigos laminados mono- ou multicamadas, tendo um bom balanço de propriedades mecânicas. O presente invento refere-se
10 adicionalmente a uma composição poliolefínica que é particularmente adequada para a fabricação dos ditos artigos moldados. A composição poliolefínica provê tubos com rigidez e resistência consideravelmente maiores que as composições poliméricas heterofásicas padrões e propriedades de impacto mantidas ou melhoradas.

Os tubos de acordo com o presente invento são particularmente
15 adequados para aplicações de tubos sem pressão, tais como tubos de água de esgoto, para uso tanto interno quanto preferencialmente externo. Em particular, devido à propriedade de alta rigidez, os ditos tubos podem encontrar uso como tubos subterrâneos para águas pluviais e tubos subterrâneos de esgotos.

Também é sabido que a maioria dos polímeros de propileno
20 adequados para tubos não tem boa processabilidade.

A patente US 6 300 420 descreve que tal desvantagem pode ser superada por uma composição misturada no reator com larga distribuição de pesos moleculares. A composição consiste de duas matrizes poliméricas com diferentes pesos moleculares e teor de comonômero (etileno) e distribuição mais homogênea do comonômero
25 no copolímero. Tais copolímeros estatísticos de propileno são particularmente adequados para aplicações pressurizadas de tubos e portanto não tem o balanço de propriedades exigido para aplicações sem pressão, tais como valores altos o bastante de resistência ao estiramento.

Os tubos sem pressão feitos de polímeros de propileno e tendo alta rigidez e resistência bem como outras propriedades desejadas já são conhecidos. Várias
30 soluções têm sido propostas no estado da técnica para obter tais propriedades. Por exemplo, os polímeros de propileno são nucleados com agentes nucleantes particulares, tais como os descritos no pedido de patente EP 1260546 e na patente US 6 503 993.

Os mesmos resultados podem ser obtidos usando uma composição polimérica particular, como descrito na patente US 6 433 087. A composição
35 compreende de 80 a 98 partes em peso de um polipropileno homopolímero isotático altamente cristalino e de 2 a 20 partes em peso de um copolímero elastomérico de propileno com de 30 a 50 partes em peso de etileno e/ou de α -olefina C4-C10. A razão de viscosidade intrínseca do polímero elastomérico para o polímero cristalino é de 0,9 a 1,5. Os tubos exibem altos valores de rigidez e de módulo de elasticidade em tensão. Os

exemplos mostram que o valor mais alto de dureza de anel alcançado é 6,8 kN/m²; o dito valor é determinado em tubos com diâmetro externo de 110 mm e espessura de parede de 3,7 mm. O valor do módulo de elasticidade em tensão calculado em um tubo com as ditas dimensões e rigidez de anel é 1935 MPa, tal valor é calculado por meio da fórmula de acordo com o método alemão AT 127 descrito abaixo.

É um objetivo do presente invento prover tubos poliolefinicos que tenham propriedades melhoradas de resistência, em particular melhores resistência ao estiramento e resistência ao impacto em baixas temperaturas, sem diminuir a rigidez. É um objetivo adicional melhorar a processabilidade de composições poliméricas para tubos.

Foi surpreendentemente descoberto que artigos de moldagem com alta resistência (a saber módulo de tensão) bem como alta rigidez e boa resistência a impacto em baixas temperaturas podem ser obtidos pelo uso de uma composição poliolefínica heterofásica, que é uma forma de realização adicional do presente invento, compreendendo um polímero elastomérico junto com um polímero cristalino tendo uma larga distribuição de pesos moleculares e em que os polímeros têm um peso molecular bastante alto.

Uma característica vantajosa do presente invento é que os tubos têm paredes mais finas que as paredes dos tubos do estado da técnica sem reduzir o desempenho de resistência dos tubos, por exemplo. Conseqüentemente, comparando tubos do mesmo comprimento, será usado menos material polimérico que o material polimérico previamente usado para tubos do estado da técnica. Em adição, o processo de moldagem irá requerer um tempo de resfriamento menor. Como resultado do peso menor do tubo e do tempo de resfriamento encurtado, a eficiência econômica será positivamente afetada.

Por causa da maior fluidez da composição polimérica usada, os artigos de acordo com o presente invento também possuem uma espessura mais homogênea.

Em adição, a processabilidade por extrusão dos artigos de acordo com o presente invento é melhorada pela maior fluidez das composições poliméricas usadas comparada com aquela dos polímeros convencionais de propileno tendo a mesma ou ainda maior taxa de fluxo de fundido. Como resultado, o processo de extrusão de acordo com o presente invento exige uma pressão ou temperatura mais baixa no cabeçote e, conseqüentemente, são necessários menos energia para executar o processo e um tempo menor para resfriar os artigos extrudados. A eficiência do processo é assim melhorada.

O presente invento provê portanto artigos preparados por extrusão, moldagem e suas combinações, ditos artigos sendo produzidos por uma

composição poliolefínica heterofásica compreendendo (percentagens em peso):

- 1) de 65 a 95% de um polímero cristalino de propileno escolhido dentre homopolímero de propileno e polímero estatístico de propileno com de 0,1 a 10% de uma α -olefina escolhida dentre etileno, uma α -olefina C_4 - C_{10} e uma mistura delas, o dito polímero sendo insolúvel em xileno à temperatura ambiente numa quantidade acima de 85% e tendo um índice de polidispersidade variando de 4 a 13, preferencialmente de 4,5 a 12, mais preferencialmente de 5 a 9, e um valor de viscosidade intrínseca acima de 2,2 dl/g, preferencialmente de 2,2 a 4,5 dl/g; e
- 2) de 5 a 35% de um polímero olefínico elastomérico de etileno com uma α -olefina C_3 - C_{10} e opcionalmente um dieno, tendo um teor de etileno variando de 15 a 85% e um valor de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) de pelo menos 1,4 g/mL, preferencialmente de 2,5 a 5 g/mL.

A razão do valor de viscosidade intrínseca do polímero cristalino (1) para aquele do polímero elastomérico (2) varia de 0,45 a 1,6.

O termo "polímero" como usado aqui também se refere a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "polímero" inclui assim o termo "copolímero" (que é usualmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes) bem como o termo "terpolímero" (que é usualmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de três tipos diferentes de monômeros, p.ex., um polímero de propileno-etileno-buteno).

Uma outra forma de realização do presente invento é uma composição heterofásica como relatado na reivindicação 7.

Numa forma preferida de realização do presente invento, a composição heterofásica compreende adicionalmente um agente de carga inorgânica numa quantidade variando de 0,5 a 60 partes em peso com relação a 100 partes em peso de dita composição poliolefínica heterofásica. Uns poucos exemplos de tais agentes de carga são carbonato de cálcio, sulfato de bário, dióxido de titânio e talco. São preferidos o talco e o carbonato de cálcio. Vários agentes de carga também podem ter um efeito nucleante, tal como o talco que também é um agente nucleante. A quantidade de agente nucleante é tipicamente de 0,5 a 5% em peso com relação à quantidade do polímero.

A estereorregularidade dos ditos polímeros cristalinos é preferencialmente do tipo isotático.

Preferencialmente, na dita composição poliolefínica, o polímero cristalino é um homopolímero isotático de propileno.

Os polímeros cristalinos são preferencialmente insolúveis em xileno à temperatura ambiente numa quantidade acima de 90%, mais preferencialmente acima de 95%.

Quando o polímero cristalino de propileno é um copolímero de propileno com uma α -olefina C_4 - C_{10} , tipicamente o teor da α -olefina C_4 - C_{10} varia de 0,1 a menos de 2% em peso.

5 Quando o polímero cristalino de propileno é um terpolímero de propileno com etileno e uma α -olefina C_4 - C_{10} , tipicamente o teor de etileno e da α -olefina C_4 - C_{10} varia de 0,1 a menos de 2% em peso.

10 Quando o comonômero é uma α -olefina C_4 - C_{10} no polímero cristalino e elastomérico, ela é linear ou ramificada e é preferencialmente escolhida dentre buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1 e octeno-1, ou suas combinações.

O polímero elastomérico pode conter um dieno, conjugado ou não, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno e etilideno-norborneno-1. O dieno, quando presente, está tipicamente numa quantidade de 0,5 a 10% em peso com relação ao peso do polímero elastomérico.

15 O polímero elastomérico tem tipicamente um teor de etileno variando de 20 a 80% em peso, preferencialmente de 35 a 60% em peso.

A dita composição polimérica tem geralmente um valor de taxa de fluxo de fundido de 0,01 a 100 g/10 min.

20 Preferencialmente, a composição heterofásica acima exhibe um valor de módulo flexional de 1600 MPa ou maior e um valor de resistência a impacto Izod a -20°C de 5 kJ/m^2 ou maior, preferencialmente 6 kJ/m^2 ou maior, e/ou um valor de resistência tênsil na deformação de 29 MPa ou maior, preferencialmente 30 MPa ou maior. Preferencialmente, a composição heterofásica tem módulo de elasticidade em tensão de pelo menos 1600 MPa.

25 Uma forma de realização preferida do presente invento se refere a artigos para sistemas de tubos sem pressão, tais como tubos sem pressão e encaixes, feitos da composição poliolefínica heterofásica mencionada acima que tipicamente tem um valor de taxa de fluxo de fundido de até 2 g/10 min. Em particular, o presente invento provê tubos mono- ou multicamadas baseados em poliolefinas, em que
30 pelo menos uma camada compreende a composição poliolefínica heterofásica mencionada acima, tendo um valor de taxa de fluxo de fundido de até 2 g/10 min.

35 Tipicamente, os artigos de acordo com o presente invento têm módulo de elasticidade em tensão maior que 2000 MPa, preferencialmente 2100 MPa ou maior, tal como de 2100 a 2400 MPa, determinado de acordo com o método relatado abaixo.

Em particular, os tubos sólidos inventados com superfícies interna e externa lisas e com um diâmetro externo $\geq 20 \text{ mm}$ a $\leq 2000 \text{ mm}$ têm valores de rigidez de anel (SN) que satisfazem a seguinte relação matemática

$$270 \text{ kN/m}^2 \times [10 / (\text{SDR}-1)]^3 \geq \text{SN} \geq 130 \text{ kN/m}^2 \times [10 / (\text{SDR}-1)]^3$$

preferencialmente para os valores numéricos de 260 e 135 kN/m² (em vez de 270 e 130 kN/m²), em que SDR representa a razão do diâmetro externo para a espessura da parede.

5 Por exemplo, no caso de um tubo com um diâmetro externo de 250 mm e uma espessura de parede de 10,7 mm, isto significa que a rigidez do anel, medida como descrito abaixo, tem um valor de aproximadamente 11,6 a 24,1 kN/m², preferencialmente de 12,1 a 23,7 kN/m².

10 A composição acima é também adequada para prover tubos de polipropileno rígido com paredes de qualquer configuração diferente daquela com superfícies interna e externa lisas. São exemplos os tubos com uma parede de tubo do tipo sanduíche, tubos com uma construção de parede oca com cavidades que se estendem longitudinalmente, tubos com uma construção de parede oca com cavidades espirais, tubos com uma superfície interna lisa e uma superfície externa compacta ou
15 oca, de formato espiral ou com nervuras anulares, independentemente da configuração das respectivas extremidades do tubo.

A composição poliolefínica heterofásica pode ser preparada de acordo com processos de polimerização bem conhecidos.

20 O processo para preparar a composição heterofásica mencionada previamente é executado por uma polimerização seqüencial compreendendo pelo menos duas etapas seqüenciais em que os componentes (1) e (2) são preparados em etapas subseqüentes separadas, operando em cada etapa, exceto na primeira, na presença do polímero formado e do catalisador usado na etapa precedente. O catalisador é adicionado somente na primeira etapa, entretanto sua atividade é tal que ele ainda
25 permanece ativo por todas as etapas subseqüentes. O componente (1) é preferencialmente preparado num único estágio de polimerização. A ordem dos estágios de polimerização não é uma característica crítica do processo, entretanto o componente (1) é preferencialmente preparado antes do componente (2).

30 A polimerização pode ocorrer em fase líquida, gasosa ou em fase líquido-gasosa.

Por exemplo, é possível executar o estágio de polimerização de propileno usando propileno líquido como diluente, e o estágio de copolimerização seguinte em fase gasosa, sem estágios intermediários exceto para a desgaseificação parcial do propileno.

35 Exemplos de reatores adequados são reatores agitados operados continuamente, reatores cíclicos, reatores de leito fluidizado ou reatores de leito pulverulento agitados horizontalmente ou verticalmente. Naturalmente, a reação também pode ser executada numa pluralidade de reatores conectados em série.

É possível executar a polimerização numa cascata de reatores de fase gasosa agitados que são conectados em série e em que o leito de reação pulverulento é mantido em movimento por meio de um agitador vertical. O leito de reação geralmente compreende o polímero que é polimerizado no respectivo reator.

5 A polimerização de propileno para formar o componente (1) pode ser feita na presença de etileno e/ou de uma ou mais α -olefina(s), tal como por exemplo buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1 e octeno-1, ou suas combinações.

10 Como mencionado previamente, a copolimerização de etileno com propileno (preferida) e/ou outra α -olefina C_4 - C_{10} para formar o componente (2) pode ocorrer na presença de um dieno mencionado acima.

O tempo de reação, a pressão e a temperatura relativos às etapas de polimerização não são críticos, entretanto é melhor que a temperatura esteja de 20 a 150°C, em particular de 50 a 100°C. A pressão pode ser a atmosférica ou maior.

15 A regulagem do peso molecular é executada usando reguladores conhecidos, em particular hidrogênio.

Alternativamente, a composição poliolefínica heterofásica usada para preparar os tubos de acordo com o presente invento pode ser produzida por processos de polimerização em fase gasosa executados em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas. O dito tipo de processo é ilustrado no pedido de patente EP 782 587.

20 Em detalhes, o dito processo compreende alimentar um ou mais monômeros a ditas zonas de polimerização na presença de um catalisador sob condições de reação e coletar o produto polimérico a partir de ditas zonas de polimerização. Em dito processo, as partículas de polímero em crescimento fluem para cima através de uma (primeira) de ditas zonas de polimerização (elevadora) sob condições de fluidização rápida, deixam dita zona elevadora e entram em uma outra (segunda) zona de polimerização (abaixadora) através da qual fluem para baixo numa forma densificada sob a ação da gravidade, deixam dita zona abaixadora e são reintroduzidas na zona elevadora, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre as zonas elevadora e abaixadora.

25 Na zona abaixadora são alcançados altos valores de densidade do sólido, que se aproximam da densidade aparente do polímero. Um ganho positivo em pressão pode assim ser obtido ao longo da direção do fluxo, de modo que torna-se possível reintroduzir o polímero na zona elevadora sem o auxílio de meios mecânicos especiais. Desta forma, é estabelecida uma circulação "cíclica", que é definida pelo balanço de pressões entre as duas zonas de polimerização e pela perda de calor introduzida no sistema.

Geralmente, a condição de fluidização rápida na zona elevadora é estabelecida alimentando-se uma mistura gasosa compreendendo os monômeros relevantes à dita zona elevadora. É preferível que a alimentação da mistura gasosa seja efetuada abaixo do ponto de reintrodução do polímero na zona elevadora pelo uso, onde apropriado, de meios distribuidores de gás. A velocidade do gás de transporte na zona elevadora é maior que a velocidade de transporte sob as condições de operação, e é preferencialmente de 2 a 15 m/s.

Geralmente, o polímero e a mistura gasosa que deixam a zona elevadora são transportados para uma zona de separação de sólido/gás. A separação de sólido/gás pode ser efetuada usando-se meios de separação convencionais. A partir da zona de separação, o polímero entra na zona abaixadora. A mistura gasosa que deixa a zona de separação é comprimida, resfriada e transferida, se apropriado com a adição de monômeros de composição e/ou de reguladores de peso molecular, à zona elevadora. A transferência pode ser efetuada por meio de uma linha de reciclagem para a mistura gasosa.

O controle do polímero que circula entre as duas zonas de polimerização pode ser efetuado pela medição da quantidade de polímero que deixa a zona abaixadora usando meios adequados para controlar o fluxo de sólidos, tais como válvulas mecânicas.

Os parâmetros operacionais, tais como a temperatura, são aqueles que são usuais nos processos de polimerização de olefinas em fase gasosa, por exemplo entre 50 e 120°C.

A pressão de operação pode variar entre 0,5 e 10 MPa, preferencialmente entre 1,5 e 6 MPa.

Vantajosamente, pelo menos um gás inerte é mantido nas zonas de polimerização, em quantidades tais que a soma das pressões parciais dos gases inertes esteja preferencialmente entre 5 e 80% da pressão total do gás. O gás inerte pode ser nitrogênio ou propano, por exemplo.

Preferencialmente, os vários componentes catalíticos são alimentados à zona elevadora em qualquer ponto de dita zona. Entretanto, eles também podem ser alimentados em qualquer ponto da zona abaixadora. O catalisador pode estar em qualquer estado físico, portanto podem ser usados catalisadores no estado sólido ou líquido.

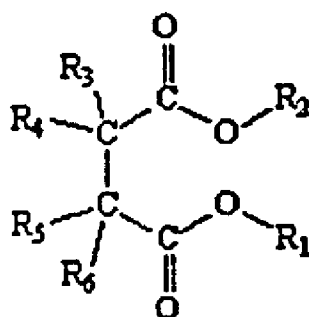
Os catalisadores preferidos a serem usados no processo de polimerização do presente invento são catalisadores Ziegler-Natta compreendendo um componente catalítico sólido incluindo um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação titânio-halogênio, e um composto doador de elétrons, ambos suportados num haleto de magnésio na forma ativa como suporte preferido, opcionalmente com sílica

como co-suporte.

Os catalisadores tendo as características mencionadas acima são bem conhecidos da literatura de patentes; são particularmente vantajosos os componentes catalíticos sólidos usados nos catalisadores descritos na patente US 4 399 054, patentes EP 45977 e 395083.

Os componentes catalíticos sólidos usados em ditos catalisadores compreendem, como compostos doadores de elétrons (compostos doadores de elétrons internos), compostos escolhidos dentre o grupo que consiste de éteres, cetonas, lactonas, compostos contendo átomos de N, P e/ou S, e ésteres de ácidos mono- e dicarboxílicos. São compostos doadores de elétrons particularmente adequados os ésteres do ácido ftálico, tais como ftalato de diisobutila, dioctila, difenila e de benzilbutila, e os ésteres de ácidos succínicos.

Compostos doadores de elétrons internos particularmente adequados são escolhidos dentre os succinatos descritos no pedido de patente internacional WO 00/63261. Preferencialmente, os succinatos têm a fórmula (I) abaixo:



em que os radicais R_1 e R_2 , iguais ou diferentes entre si, são grupos C_1 - C_{20} , lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais de R_3 a R_6 , iguais ou diferentes entre si, são hidrogênio ou grupos C_1 - C_{20} , lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais de R_3 a R_6 que estão ligados ao mesmo átomo de carbono podem ser unidos para formar um ciclo; com a condição de que quando de R_3 a R_5 são ao mesmo tempo hidrogênio, R_6 é um radical escolhido dentre grupos alquila primária ramificada, secundária ou terciária, alquila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila tendo de 3 a 20 átomos de carbono, ou um grupo alquila linear tendo pelo menos quatro átomos de carbono, opcionalmente contendo heteroátomos.

R_1 e R_2 são preferencialmente grupos C_1 - C_8 alquila, cicloalquila, arila, arilalquila e alquilarila. São particularmente preferidos os compostos em que R_1 e R_2 são escolhidos dentre alquilas primárias e em particular alquilas primárias ramificadas. Exemplos de grupos R_1 e R_2 adequados são metila, etila, n-propila, n-butila,

isobutila, neopentila, 2-etilhexila. São particularmente preferidos os grupos etila, isobutila e neopentila.

Um dos grupos preferidos de compostos descritos pela fórmula (I) é aquele em que os radicais de R_3 a R_5 são hidrogênio e R_6 é um radical ramificado alquila, cicloalquila, arila, arilalquila e alquilarila tendo de 3 a 10 átomos de carbono. São particularmente preferidos os compostos em que R_6 é um grupo alquila primária ramificada ou um grupo cicloalquila tendo de 3 a 10 átomos de carbono. Exemplos específicos são descritos nos pedidos de patente mencionados acima.

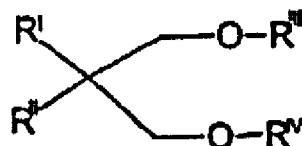
Além disso, também são particularmente preferidos os compostos em que pelo menos dois radicais diferentes de hidrogênio são ligados a átomos de carbono diferentes, ou seja, R_3 e R_5 , ou R_4 e R_6 . Exemplos preferidos de tais succinatos a serem usados nos componentes catalíticos mencionados acima são:

2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietila, 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato de dietila, 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato de dietila, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dietila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dietila, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dietila, 2,3-dibenzilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietila, 2,3-di-t-butilsuccinato de dietila, 2,3-diisobutilsuccinato de dietila, 2,3-dineopentilsuccinato de dietila, 2,3-diisopentilsuccinato de dietila, 2,3-(1-trifluorometiletil)succinato de dietila, 2,3-(9-fluorenil)succinato de dietila, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dietila, 2-t-butil-3-isopropilsuccinato de dietila, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dietila, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dietila, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de dietila, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de diisobutila, 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato de diisobutila, 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de diisobutila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de diisobutila, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de diisobutila, 2,3-dibenzilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de diisobutila, 2,3-di-t-butilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisobutilsuccinato de diisobutila, 2,3-dineopentilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopentilsuccinato de diisobutila, 2,3-(1,1,1-trifluoro-2-propil)succinato de diisobutila, 2,3-n-propilsuccinato de diisobutila, 2,3-(9-fluorenil)succinato de diisobutila, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de diisobutila, 2-t-butil-3-isopropilsuccinato de diisobutila, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutila, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutila, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de diisobutila, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de diisobutila, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dineopentila, 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato de

dineopentila, 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-bis(2-
 etilbutil)succinato de dineopentila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dineopentila, 2,3-
 diisopropil-2-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de
 dineopentila, 2,3-dibenzilsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopropilsuccinato de
 5 dineopentila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dineopentila, 2,3-di-t-butilsuccinato de
 dineopentila, 2,3-diisobutilsuccinato de dineopentila, 2,3-dineopentilsuccinato de
 dineopentila, 2,3-diisopentilsuccinato de dineopentila, 2,3-(1,1,1-trifluoro-2-
 propil)succinato de dineopentila, 2,3-n-propilsuccinato de dineopentila, 2,3-(9-
 fluorenil)succinato de dineopentila, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dineopentila, 2-t-
 10 butil-3-isopropilsuccinato de dineopentila, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de
 dineopentila, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentila, 2-n-propil-3-
 (ciclohexilmetil)succinato de dineopentila, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de
 dineopentila, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dineopentila, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de
 dineopentila, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de dineopentila, 2,3-dietil-2,3-
 15 diisopropilsuccinato de dineopentila.

São particularmente preferidos o 2,3-dibenzilsuccinato de
 dietila, 2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietila, 2,3-
 diisobutilsuccinato de dietila, 2,3-(1-trifluorometil-etil)succinato de dietila, 2,3-
 dibenzilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-
 20 bis(ciclohexilmetil)succinato de diisobutila, 2,3-n-propilsuccinato de diisobutila, 2,3-dietil-
 2-isopropilsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-
 diciclohexil-2-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-dibenzilsuccinato de dineopentila, 2,3-
 diisopropilsuccinato de dineopentila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dineopentila, 2,3-
 diisobutilsuccinato de dineopentila, 2,3-n-propilsuccinato de dineopentila, 2-isopropil-3-
 25 ciclohexilsuccinato de dineopentila.

Outros doadores de eletros particularmente adequados são
 os 1,3-diéteres de fórmula:



em que os radicais R^I e R^{II} são iguais ou diferentes e são radicais alquila C_1 - C_{18} ,
 cicloalquila C_3 - C_{18} ou arila C_7 - C_{18} ; R^{III} e R^{IV} são iguais ou diferentes e são radicais alquila
 30 C_1 - C_4 ; ou são os 1,3-diéteres em que o átomo de carbono na posição 2 pertence a uma
 estrutura cíclica ou policíclica composta de 5, 6 ou 7 átomos de carbono e contendo duas
 ou três insaturações.

Ésteres deste tipo são descritos nos pedidos de patente

européia publicados 361493 e 728769.

Exemplos representativos de ditos diéteres são como segue:
2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-
ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano e 9,9-bis
5 (metoximetil) fluoreno.

A preparação dos componentes catalíticos mencionados
acima é executada de acordo com vários métodos. Por exemplo, um aduto de
 $MgCl_2 \cdot nROH$ (em particular na forma de partículas esferoidais) em que n é geralmente de
entre 1 a 3 e ROH é etanol, butanol ou isobutanol, é reagido com um excesso de $TiCl_4$
10 contendo o composto doador de elétrons. A temperatura de reação é geralmente de 80 a
120°C. O sólido é então isolado e reagido mais uma vez com $TiCl_4$, na presença ou
ausência do composto doador de elétrons, após o que ele é separado e lavado com
alíquotas de hidrocarboneto até que todos os íons de cloro tenham desaparecido. No
componente catalítico sólido, o composto de titânio, expresso como Ti, está geralmente
15 presente numa quantidade de 0,5 a 10% em peso. A quantidade de composto doador de
elétrons fixada no componente catalítico sólido geralmente é de 5 a 20% em moles com
relação ao dihaleto de magnésio. Os compostos de titânio que podem ser usados para a
preparação do componente catalítico sólido são os haletos e halo-alcoolatos de titânio. O
composto preferido é o tetracloreto de titânio.

20 As reações descritas acima resultam na formação de um
haleto de magnésio na forma ativa. Outras reações são conhecidas na literatura, que
levam à formação de haleto de magnésio na forma ativa a partir de compostos de
magnésio diferentes de haletos, tais como carboxilatos de magnésio.

Os catalisadores Ziegler-Natta também compreendem
25 também um co-catalisador, i.e. um composto organoalumínio, tal como um composto
alquil-alumínio. Um composto doador de elétrons externo é opcionalmente adicionado ao
composto organoalumínio.

Os compostos alquil-Al usados como cocatalisadores
compreendem os trialquil-Al, tais como trietil-Al, triisobutil-Al, tri-n-butil-Al e compostos
30 alquil-Al lineares ou cíclicos contendo dois ou mais átomos de Al ligados um ao outro pro
meio de átomos de O ou N, ou grupos SO_4 ou SO_3 .

O composto alquil-Al é geralmente usado numa quantidade
tal que a razão Al/Ti seja de 1 a 1000.

Os compostos doadores de elétrons que podem ser usados
35 como doadores externos incluem ésteres de ácidos aromáticos tais como benzoatos de
alquila, e em particular compostos de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR, em
que R é um radical hidrocarboneto. Exemplos de compostos de silício são (t-
butil) $_2Si(OCH_3)_2$, (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$, (ciclohexil)(metil)Si(OCH $_3$) $_2$ e (fenil) $_2Si(OCH_3)_2$.

Os 1,3-diéteres tendo as fórmulas descritas acima também podem ser usados vantajosamente.

Se o doador interno for um destes ésteres, os doadores externos podem ser omitidos.

5 Antes do processo de polimerização, os catalisadores podem ser pré-contatados com pequenas quantidades de olefinas (prepolimerização), melhorando assim tanto o desempenho do catalisador como a morfologia dos polímeros. A prepolimerização é executada mantendo o catalisador em suspensão em um solvente hidrocarboneto (p.ex., hexano ou heptano) e polimerizando a uma temperatura desde a
10 temperatura ambiente até 60°C por um tempo suficiente para produzir quantidades de polímero de 0,5 a 3 vezes o peso do componente catalítico sólido. Ela também pode ser executada em propileno líquido, nas condições de temperatura indicadas acima, produzindo quantidades de polímero que podem atingir até 1000 g por grama de componente catalítico.

15 Outros catalisadores que podem ser usados no processo de acordo com o presente invento são catalisadores do tipo metalocênico, como descrito nas patentes US 5 324 800 e EP-A-0 129 368; são particularmente vantajosos os metalocenos bis-indenila ligados em ponte, por exemplo como descrito na patente US 5 145 819 e EP-A-0 485 823. Uma outra classe de catalisadores adequados é a dos
20 assim chamados catalisadores de geometria restringida, como descrito nos documentos EP-A-0 416 815, EP-A-0 420 436, EP-A-0 671 404, EP-A-0 643 066 e WO 91/04257.

Os canos, encaixes, perfis, filmes e folhas de acordo com o presente invento são produzidos de forma conhecida *per se*, por (co)extrusão ou moldagem, respectivamente, por exemplo.

25 A extrusão dos artigos pode ser feita com diferentes tipos de extrusoras para poliolefinas, p.ex., extrusoras de rosca simples ou dupla.

Uma forma de realização adicional do presente invento é um processo em que a dita composição polimérica heterofásica é moldada em ditos artigos.

30 Devido à alta fluidez da composição polimérica usada, o processo de extrusão exige pressão ou temperatura mais baixas no cabeçote que aquelas exigidas quando são usados polímeros convencionais mesmo se eles tiverem uma taxa de fluxo de fundido maior. Por exemplo, o valor de pressão pode ser reduzido em cerca de 10%.

35 Quando os tubos são multicamadas, pelo menos uma camada é feita da composição polimérica de propileno descrita acima. As camadas adicionais são preferencialmente feitas de um polímero amorfo ou cristalino (tal como homopolímero e co- ou terpolímero) de olefinas R-CH=CH₂, em que R é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C₁-C₆. São particularmente preferidos os seguintes

polímeros:

- 1) homopolímeros isotáticos ou principalmente isotáticos de propileno;
- 2) co- e terpolímeros estatísticos de propileno com etileno e/ou α -olefinas, tais como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, em que o teor total de comonômero varia de 0,05 a 20% em peso, ou mistura de ditos polímeros com homopolímeros isotáticos ou principalmente isotáticos de propileno;
- 3) misturas heterofásicas de polímeros compreendendo (a) um homopolímero de propileno e/ou um dos co- e terpolímeros do item (2), e uma porção elastomérica (b) compreendendo co- e terpolímeros de etileno com propileno e/ou uma α -olefina C_4-C_8 , opcionalmente contendo quantidades menores de um dieno, o mesmo descrito para o polímero (2)(a); e
- 4) polímeros amorfos tais como polímeros fluoretados, por exemplo poli(difluoreto de vinilo) (PVDF).

Em tubos multicamadas, as camadas do tubo podem ter espessuras iguais ou diferentes.

Com o uso da composição poliolefínica do presente invento podem ser feitos tubos e encaixes mais finos para sistemas de esgoto subterrâneos usando, p.ex., tubos da série S 13.3 em vez de S 11.2 para obter uma rigidez igual ou maior que 8 kN/m^2 . A série S e as espessuras de parede correspondentes são descritas na regra EM 1852/A1.

Os seguintes exemplos são dados para ilustrar mas não limitar o presente invento.

Os seguintes métodos analíticos são usados para determinar a extratibilidade do composto doador de elétrons e caracterizar as composições poliméricas e os tubos obtidos a partir delas.

Taxa de fluxo de fundido: determinada de acordo com o método ISO 1133 (5 kg, 230°C , a menos que especificado).

Viscosidade intrínseca $[\eta]$: determinada em tetrahidronaftaleno a 135°C .

Teor de etileno: determinado por espectroscopia I.R.

Frações solúvel e insolúvel em xileno a 25°C : 2,5 g de polímero são dissolvidos em 250 mL de xileno a 135°C sob agitação. Após 20 minutos a solução é deixada a resfriar até 25°C , ainda sob agitação, e então é deixada a decantar por 30 minutos. O precipitado é filtrado com papel de filtro, a solução é evaporada em fluxo de nitrogênio, e o resíduo é secado sob vácuo a 80°C até atingir peso constante. Assim, calcula-se a percentagem em peso de polímero solúvel e insolúvel em xileno à temperatura ambiente.

Índice de polidispersidade (P.I.): medida da distribuição de pesos moleculares no polímero. Para determinar o valor de P.I., o módulo de separação em baixos valores de módulo, p.ex. 500 Pa, é determinado a uma temperatura de 200°C usando um reômetro

de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por Rheometrics (USA), operando numa frequência de oscilação que aumenta de 0,01 rad/s a 100 rad/s. A partir do valor do módulo de separação, pode-se derivar o P.I. por meio da equação:

$$P.I. = 54,6 * (\text{módulo de separação})^{-1,76}$$

5 em que o módulo de separação (MS) é definido como

$$MS = (\text{frequência em } G' = 500 \text{ Pa}) / (\text{frequência em } G'' = 500 \text{ Pa})$$

em que G' é o módulo de armazenagem e G'' é o módulo de perda.

Módulo flexional elástico: de acordo com o método ISO 178.

Alongamento na deformação: de acordo com o método ISO/R 527.

10 Tensão na deformação e módulo de elasticidade na tensão (ou módulo de tensão): de acordo com o método ISO 527.

Resistência a impacto IZOD entalhado: Determinado de acordo com o método ISO 180/1A.

Rigidez do anel: de acordo com o método ISO 9969 a 23°C.

15 Módulo de elasticidade em tensão do tubo (ME): calculado pela seguinte fórmula no método alemão AT 127:

$$ME = SN \times 12 \times 8 \times t^{-3} \times [(d_{ex}-t) / 2]^3$$

em que SN é a rigidez do anel, d_{ex} é o diâmetro externo do tubo e t é a espessura da parede do tubo.

20

Exemplo 1

Preparação do componente catalítico sólido

28,4 g de $MgCl_2$ anidro e 49,5 g de etanol anidro, 100 mL de óleo de vaselina ROL OB/30 e 100 mL de óleo de silicone (viscosidade: 350 mm²/s) são introduzidos, sob atmosfera inerte, em um frasco imerso num banho termo-estabilizado a 120°C e sob agitação até que o $MgCl_2$ seja dissolvido completamente. Com isso, é formado um aduto com etanol em mistura com os óleos. A mistura quente é então transferida, ainda sob uma atmosfera inerte, a um recipiente de 1500 mL dotado de uma jaqueta de aquecimento e contendo 150 mL de óleo de vaselina e 150 mL de óleo de silicone. A mistura é mantida a 120°C e mantida sob agitação. A mistura é agitada por 3 minutos a 3000 rpm. Depois disso, a mistura é descarregada em um recipiente de 2 litros contendo 1000 mL de n-heptano anidro que é mantido sob agitação e resfriado de modo que a temperatura final não exceda 0°C.

30 As microesferas de $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ assim obtidas são parcialmente desalcoolidas. O álcool é removido do aduto em temperaturas que aumentam gradualmente de 50 a 100°C em corrente de nitrogênio até que o álcool esteja reduzido a 1,8 moles por mol de $MgCl_2$. Então, o aduto é filtrado, secado sob vácuo à temperatura ambiente e ativado como descrito no exemplo 1 da patente US 4 399 054.

35 Tais microesferas produzem um componente catalítico sólido

contendo 1,95% em peso de Ti.

Em um frasco de fundo redondo de 500 mL com quatro gargalos, purgado com nitrogênio, são introduzidos 250 mL de $TiCl_4$ a 0°C. Sob agitação, são introduzidos 10,0 g do $MgCl_2 \cdot 1,8C_2H_5OH$ microesferoidal acima. Então, é adicionada uma mistura de ambas as formas racêmica e meso de 2,3-(diisopropil)succinato de dietila (DIEDIPS) como doador interno.

A temperatura é elevada a 110°C e mantida por 60 minutos. Então, a agitação é interrompida, o produto sólido é deixado a decantar e o líquido sobrenadante é sifonado.

250 mL de $TiCl_4$ fresco são adicionados. A mistura é reagida a 120°C por 30 minutos e, então, o líquido sobrenadante é sifonado.

Então, a agitação é interrompida, o produto sólido é deixado a decantar e o líquido sobrenadante é sifonado.

250 mL de $TiCl_4$ fresco são novamente adicionados. A mistura é reagida a 120°C por 30 minutos e, então, o líquido sobrenadante é sifonado.

O sólido é lavado seis vezes com hexano anidro (100 mL cada vez) a 60°C.

O teor de doador interno no componente catalítico sólido é de 11,1% em peso.

Polimerização

As composições poliméricas são preparadas pela polimerização de propileno e etileno sob condições contínuas numa instalação compreendendo um aparelho de polimerização em fase gasosa.

O componente catalítico descrito acima é usado com dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS) como componente doador de elétrons externo e com trietilalumínio (TEAL). A razão em peso de TEAL/componente catalítico é 5; a razão em peso de TEAL/DCPMS é 4. O catalisador é enviado ao aparelho de polimerização em fase gasosa. Este último compreendia dois reatores cilíndricos interconectados, elevador (1) e abaixador (2). As condições de fluidização rápida foram estabelecidas no reator (1) pela reciclagem do gás a partir do separador gás-sólido.

A forma de diferenciar a composição do gás nas duas pernas do reator é a barreira de alimentação. Esta corrente é o propileno alimentado na parte superior maior do abaixador.

Outras condições de operação e as características dos polímeros produzidos são indicadas na tabela I.

No final da polimerização, o pó polimérico resultante é descarregado, estabilizado com um pacote estabilizante convencional, secado num forno em uma corrente de nitrogênio a 60°C, e então introduzido juntamente com talco em

quantidade de 2% em peso com relação à porção do polímero em uma extrusora Werner 53 para granulação.

Na tabela II são relatadas as propriedades das composições poliméricas determinadas nas composições granuladas.

5

A rigidez de anel do tubo, de acordo com a norma ISO 9969, e um valor de cálculo para o módulo de elasticidade em um diâmetro nominal de 110,14 mm e uma espessura de parede de 3,2 mm são determinados e calculados e os resultados são indicados na tabela II.

TABELA I

| | |
|--|------|
| Exemplo | 1 |
| Temperatura, °C | 80 |
| 1° Componente - homopolímero de propileno | |
| Fração ¹⁾ , % em peso | 92 |
| MFR (230°C, 5 kg), g/10 min. | 1,6 |
| Índice de Polidispersidade | 6,2 |
| Fração solúvel em xileno a 25°C, % em peso | 1,6 |
| $[\eta]([\eta]_1)$, dl/g | 3,2 |
| 2° Componente - borracha de copolímero de propileno-etileno | |
| Temperatura (reator de leito fluido), °C | 70 |
| $C_2/(C_2 + C_3)$, mol/mol | 0,28 |
| Fração ¹⁾ , % em peso | 8 |
| Teor de etileno, % em peso | 42 |
| Fração solúvel em xileno a 25°C, % em peso | 91 |
| $[\eta]$ da fração solúvel em xileno a 25°C ($[\eta]_2$), dl/g | 3,6 |
| Composição polimérica total | |
| Teor de etileno, % em peso | 3,3 |
| Fração solúvel em xileno a 25°C, % em peso | 8,3 |
| Razão $[\eta]_1/[\eta]_2$ | 0,86 |

10

¹⁾ Quantidade de polímero preparada no reator correspondente, com relação ao peso total do polímero.

Notas: C_2 : etileno C_3 : propileno

TABELA II

| | |
|---|-------|
| Propriedades da composição após 7 dias | Ex. 1 |
| MFR (230°C, 5 kg), g/10 min. | 1,19 |
| Módulo flexional, MPa | 1886 |
| Resistência a impacto IZOD a 0°C, kJ/m ² | 22,8 |
| Resistência a impacto IZOD a -20°C, kJ/m ² | 9,9 |

| | |
|---------------------------------------|------|
| Tensão na deformação, MPa | 33,9 |
| Módulo de elasticidade na tensão, MPa | 1811 |
| Propriedades relativas ao tubo | |
| Rigidez de anel, kN/m ² | 4,94 |
| Módulo de elasticidade na tensão, MPa | 2219 |

Exemplo 2

Preparação do primeiro componente catalítico sólido

48 g de MgCl₂ anidro, 77 g de C₂H₅OH anidro e 830 mL de querosene são alimentados, em gás inerte e à temperatura ambiente, em uma autoclave de 2 L com um agitador de turbina e um tubo de extração. O conteúdo é aquecido a 120°C sob agitação formando assim o aduto entre MgCl₂ e o álcool que funde e permanece misturado com o agente dispersante. A pressão de nitrogênio dentro da autoclave é mantida em 1,5 MPa. O tubo de extração da autoclave é aquecido externamente a 120°C com uma jaqueta de aquecimento, tem um diâmetro interno de 1 mm, e tem 3 metros de comprimento de uma extremidade da jaqueta de aquecimento até a outra. Então, a mistura é levada a fluir através do tubo a uma velocidade de cerca de 7 m/s.

Na saída do tubo a dispersão é recolhida em um frasco de 5 L, sob agitação, contendo 2,5 L de querosene, e sendo externamente resfriado por meio de uma jaqueta mantida a uma temperatura inicial de -40°C.

A temperatura final da dispersão é de 0°C.

O produto sólido esférico que constitui a fase dispersada da emulsão é separado por meio de decantação e filtração, e então lavado com heptano e secado. Todas as ditas operações são executadas em uma atmosfera de gás inerte.

São obtidos 130 g de MgCl₂•3C₂H₅OH na forma de partículas sólidas esféricas com um diâmetro máximo menor que ou igual a 50 µm. Então, as microesferas de MgCl₂•3C₂H₅OH assim obtidas, são parcialmente desalcoholizadas como descrito no exemplo 1 para obter MgCl₂•1,1C₂H₅OH.

Num reator cilíndrico de vidro de 500 mL equipado com uma barreira filtrante são introduzidos a 0°C 225 mL de TiCl₄ e, enquanto sob agitação em um período de 15 min., 10,1 g (54 mmol) de MgCl₂•2,1C₂H₅OH obtidos como descrito acima.

No final da adição, a temperatura é trazida a 40°C e é introduzido ftalato de diisobutila.

A temperatura é aumentada até 100°C no curso de 1 hora, e a agitação continua por mais 2 horas. O TiCl₄ é então removido por filtração, 200 mL de TiCl₄ são adicionados enquanto sob agitação a 120°C por mais uma hora. Finalmente, o conteúdo é filtrado e lavado a 60°C com n-heptano até que todos os íons de cloro tenham

desaparecido do filtrado. O componente catalítico obtido desta forma contém 3,3% em peso de Ti e 10,8% em peso de ftalato de diisobutila.

Preparação do segundo componente catalítico sólido

5 O segundo catalisador é preparado como o primeiro componente catalítico sólido exceto que é obtido $MgCl_2 \cdot 2,4C_2H_5OH$ microesferoidal e o componente catalítico contém 17,4% em peso de ftalato de diisobutila.

Sistema catalítico e tratamento de polimerização

10 Antes de ser introduzida nos reatores de polimerização, uma mistura dos componentes catalíticos sólidos descritos acima numa razão em peso de 1 para 1 é contactada a 12°C por 24 minutos com trietilalumínio e dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS) em quantidades tais que a razão em peso de TEAL para o componente catalítico sólido seja igual a 11 e a razão em peso de TEAL e DCPMS seja de 5,45.

15 O sistema catalítico é então submetido à prepolimerização mantendo-o em suspensão em propileno líquido a 20°C por cerca de 5 minutos antes de introduzi-lo no primeiro reator de polimerização.

Polimerização

20 A polimerização é conduzida de forma contínua numa série de três reatores equipados com dispositivos para transferir o produto de um reator para outro imediatamente próximo a ele. O componente (1) é preparado no primeiro e segundo reatores, enquanto o componente (2) é preparado no terceiro.

O hidrogênio é usado como regulador de pesos moleculares.

A fase gasosa (propileno, etileno e hidrogênio) é continuamente analisada por cromatografia gasosa.

25 No final da polimerização, o pó é descarregado e secado sob um fluxo de nitrogênio.

Então, numa extrusora Cortiplast, a composição polimérica em pó assim obtida é misturada, fundida e granulada com talco em quantidades de 2% em peso com relação à porção do polímero e com um pacote estabilizante convencional.

30 Na extrusora, a temperatura da composição polimérica fundida é de 230°C e a pressão no cabeçote é de 19 a 20 MPa.

As condições principais de polimerização e os dados analíticos relativos aos polímeros produzidos nos três reatores são relatados na tabela III.

35 As características e as propriedades mecânicas e físicas das composições poliméricas do exemplo 2 e do tubo preparado a partir delas são relatados na tabela IV.

A rigidez de anel do tubo, de acordo com a norma ISO 9969, e um valor de cálculo para o módulo de elasticidade em um diâmetro nominal de 250 mm

e uma espessura de parede de 10,7 mm são determinados e calculados e os resultados são indicados na tabela IV.

Exemplo comparativo 1

Um copolímero de propileno contém cerca de 4,5% em peso de etileno e tem um valor de $[\eta]$ de 3,58 dl/g, um valor de MFR (230°C, 2,16 kg) de 0,29 g/10 min. (correspondendo a 0,3 g/10 min. a 230°C e 5 kg) e é insolúvel em xileno à temperatura ambiente numa quantidade de 89,1%.

Dito copolímero de propileno convencional, comercial, correspondendo ao estado da técnica no campo de tubos rígidos, é extrudado numa extrusora Cortiplast como no exemplo 3. Na extrusora, a temperatura é de 227°C e a pressão no cabeçote é de 21 MPa.

O alto valor de pressão no cabeçote da extrusora mostra que a processabilidade do polímero convencional é inferior àquela da composição de acordo com o presente invento, sendo similares os valores de MFR.

TABELA III

| Exemplo | 2 |
|---|-------|
| 1º Reator - homopolímero de propileno | |
| Temperatura, °C | 72 |
| Pressão, bar | 42 |
| Densidade da lama, kg/m ³ | 508 |
| Volume ¹⁾ de H ₂ , ppm | 304 |
| Fração ²⁾ , % em peso | 56 |
| MFR (10 kg, 230°C), g/10 min. | 0,24 |
| 2º Reator - homopolímero de propileno | |
| Temperatura, °C | 70 |
| Pressão, bar | 42 |
| Densidade da lama, kg/m ³ | 528 |
| Volume ¹⁾ de H ₂ , ppm | 918 |
| Fração ²⁾ , % em peso | 34 |
| MFR (5 kg, 230°C), g/10 min. | 0,68 |
| Fração insolúvel em xileno a 25°C ³⁾ , % em peso | 98,6 |
| Índice de Polidispersidade ³⁾ | 6,7 |
| $[\eta]$ ³⁾ ($[\eta]_1$), dl/g | 3,6 |
| 3º Reator - borracha de copolímero de propileno-etileno | |
| Temperatura, °C | 75 |
| Pressão, bar | 17 |
| H ₂ /C ₂ , mol/mol | 0,032 |

| | |
|--|------|
| $C_2 / (C_2 + C_3)$, mol/mol | 0,35 |
| Fração ¹⁾ , % em peso | 10 |
| Teor de etileno, % em peso | 46 |
| $[\eta]$ da fração solúvel em xileno a 25°C ($[\eta]_2$), dl/g | 3,3 |
| Composição polimérica total | |
| MFR, g/10 min. | 0,81 |
| Teor de etileno, % em peso | 4,7 |
| Fração solúvel em xileno a 25°C, % em peso | 10,1 |
| Razão $[\eta]_1 / [\eta]_2$ | 1,09 |

¹⁾ Concentração de hidrogênio no monômero líquido; ²⁾ Quantidade de polímero preparada no reator correspondente, com relação ao peso total do polímero; ³⁾ Com relação ao polímero total produzido nos dois primeiros reatores.

Notas: C_2 : etileno C_3 : propileno

5

TABELA IV

| | |
|---|------------------|
| Propriedades do polímero após 7 dias | Ex. 2 |
| Módulo flexional, MPa | 1755 |
| Resistência a impacto IZOD a 0°C, kJ/m ² | NB ¹⁾ |
| Resistência a impacto IZOD a -10°C, kJ/m ² | 11,2 |
| Resistência a impacto IZOD a -20°C, kJ/m ² | 6,1 |
| Tensão na deformação, MPa | 33 |
| Propriedades relativas ao tubo | |
| Rigidez de anel, kN/m ² | 16 |
| Módulo de elasticidade na tensão, MPa | 2148 |

¹⁾ Não quebrado

Os exemplos 1 e 2 mostram que os tubos de acordo com o presente invento possuem valores de módulo de elasticidade em tensão maiores que 2000 MPa, contrário àqueles dos tubos do estado da técnica.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigos preparados por extrusão, moldagem e suas combinações, caracterizados pelo fato de que compreendem uma composição poliolefínica heterofásica tendo um valor de taxa de fluxo de fundido de até 2g/10min (ISO 1133, 5kg, 230°C) compreendendo (percentagens em peso):

5 1) de 65 a 95% de um polímero cristalino de propileno escolhido de homopolímero de propileno, o dito polímero sendo insolúvel em xileno a temperatura ambiente numa quantidade acima de 85% e tendo um índice de polidispersidade, medido por método reológico, variando de 4,5 a 13, e um
10 valor de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) (determinado em tetraidronaftaleno a 135°C) acima de 2,2 dl/g; e

2) de 5 a 35% de um polímero olefínico elastomérico de etileno com uma α -olefina C3-C10 e opcionalmente um dieno, tendo um teor de etileno variando de 15 a 85% e um valor de viscosidade intrínseca ($[\eta]$)
15 (determinado em tetraidronaftaleno a 135°C) de pelo menos 1,4 dl/g; em que a razão do valor de viscosidade intrínseca do polímero cristalino (1) para o polímero elastomérico (2) varia de 0,45 a 1,6.

2. Artigos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato que o polímero cristalino de propileno tem um índice de polidispersidade, medido por método reológico, de 5 a 9.

3. Tubos mono- ou multicamadas, caracterizados pelo fato de que pelo menos uma camada compreende uma composição como definida na reivindicação 1 ou 2.

4. Tubos de acordo com a reivindicação 3, caracterizados pelo fato que o tubo é um tubo de água suja, um tubo subterrâneo de águas pluviais ou um tubo subterrâneo de esgoto.

5. Composição poliolefínica heterofásica, caracterizada pelo fato de que tem um valor de taxa de fluxo de fundido de até 2 g/10 min (ISO 1133, 5kg, 230°C) e compreende (percentagens em peso):

30 1) de 65 a 95% de um polímero cristalino de propileno escolhido de homopolímero de propileno, o dito polímero sendo insolúvel em xileno a temperatura ambiente numa quantidade acima de 85% e tendo um índice de polidispersidade, medido por método reológico, variando de 4,5 a 13, e um valor de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) (determinado em tetraidronaftaleno a
35 135°C) acima de 2,2 dl/g; e

2) de 5 a 35% de um polímero olefínico elastomérico de etileno com propileno, tendo um teor de etileno variando de 15 a 85% e um valor de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) (determinado em tetraidronaftaleno a

135°C) de pelo menos 1,4 dl/g;

em que a razão do valor de viscosidade intrínseca do polímero cristalino (1) para o polímero elastomérico (2) varia de 0,45 a 1,6.

5 6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato que o polímero cristalino de propileno tem um índice de polidispersidade, medido por método reológico, de 5 a 9.

7. Processo para produzir o artigo como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição como definida na reivindicação 5 é extrudada ou moldada ou ambos.

RESUMO

Pedido de Invenção: “ARTIGOS PREPARADOS POR EXTRUSÃO, MOLDAGEM E SUAS COMBINAÇÕES E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, TUBOS MONO- OU MULTICAMADAS E COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA HETEROFÁSICA”.

A presente invenção refere-se a artigos preparados por extrusão, moldagem e suas combinações compreendendo uma composição poliolefínica heterofásica tendo um valor de taxa de fluxo de fundido de até 2g/10min (ISO 1133, 5kg, 230°C) compreendendo (percentagens em peso): (1) de 65 a 95% de um polímero cristalino de propileno escolhido de homopolímero de propileno, o dito polímero sendo insolúvel em xileno a temperatura ambiente numa quantidade acima de 85% e tendo um índice de polidispersidade, medido por método reológico, variando de 4,5 a 13, e um valor de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) (determinado em tetraidronaftaleno a 135°C) acima de 2,2 dl/g; e (2) de 5 a 35% de um polímero olefínico elastomérico de etileno com uma α -olefina C3-C10 e opcionalmente um dieno, tendo um teor de etileno variando de 15 a 85% e um valor de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) (determinado em tetraidronaftaleno a 135°C) de pelo menos 1,4 dl/g; em que a razão do valor de viscosidade intrínseca do polímero cristalino (1) para o polímero elastomérico (2) varia de 0,45 a 1,6, bem como refere-se ao seu processo de produção, tubos mono- ou multicamadas e composição poliolefínica heterofásica.