



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

(11) PI 0607389-1 B1

(22) Data do Depósito: 23/02/2006

(45) Data de Concessão: 21/02/2017



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DA MESMA, E, FILME SOPRADO

(51) Int.Cl.: C08J 5/18; C08L 23/04

(30) Prioridade Unionista: 01/03/2005 DE 102005009896.7

(73) Titular(es): BASELL POLYOLEFINE GMBH

(72) Inventor(es): JOACHIM BERTHOLD; LUTZ-GERD HEINICKE; GERHARDUS MEIER

“COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DA MESMA, E, FILME SOPRADO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a uma composição de moldagem de polietileno (PE) tendo uma distribuição de massa molar multimodal, i.e., uma composição de moldagem compreendendo uma pluralidade de frações de polímero de etileno tendo massas molares distintas.

Na presente descrição e nas seguintes reivindicações, a não ser que de outra forma indicado, o termo "polímero" é usado para indicar um homopolímero, i.e., um polímero compreendendo unidades monoméricas de repetição derivadas de espécies iguais de monômeros, e um copolímero, i.e., um polímero compreendendo unidades monoméricas de repetição derivadas de pelo menos duas espécies diferentes de monômeros, em cujo caso referência vai ser feita a um copolímero binário, a um terpolímero, etc., dependendo do número de diferentes espécies de monômeros usados. A composição de moldagem de PE multimodal da presente invenção é particularmente útil para produzir filmes soprados. A presente invenção também se refere a um processo para preparar esta composição de moldagem de PE.

A presente invenção também se refere a um filme soprado produzido a partir da composição de moldagem mencionada acima por um processo de filme soprado.

TÉCNICA ANTERIOR

O polietileno é usado em uma grande escala para a produção de filmes por um processo de extrusão de filme soprado graças à resistência mecânica, processabilidade, boa resistência química e baixo peso de polietileno intrínseco. Então, por exemplo, a EP-A-0 603 935 descreve uma composição de moldagem baseada em polietileno que tem uma distribuição

de massa molar multimodal e é adequada para produzir filmes e moldes tendo boas propriedades mecânicas.

Contudo, os filmes da técnica anterior feitos de polietileno bimodal têm uma capacidade de processamento inadequada, em particular, em termos de estabilidade de bolhas durante o processamento, e uma capacidade de estiramento insuficiente. Tentativas de conseguir uma estabilidade de bolhas melhorada inevitavelmente resultaram em uma piora inaceitável das propriedades mecânicas, particularmente em termos de resistência de queda de dardo de impacto (DDI), que é determinada de acordo com ASTM D 1709, método A.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O problema técnico subjacente à presente invenção é, portanto, aquele de fornecimento de uma nova composição de moldagem de PE tendo uma processabilidade melhorada no processo de extrusão de filme soprado sem prejudicar a resistência mecânica, particularmente em termos de DDI. Mais particularmente, a resistência mecânica de filmes produzidos a partir da nova composição de moldagem de PE da presente invenção, expressada como DDI, não deve ser menor que 280 g para um filme tendo uma espessura de 20 μm .

Para o propósito da presente descrição e das reivindicações que se seguem, exceto onde de outra forma indicado, todos os números que expressam quantidades, percentagens, etc., devem ser entendidos como sendo modificados em todos os exemplos pelo termo "cerca de". Também, todas as faixas incluem qualquer combinação dos pontos máximo e mínimo descritos e incluem quaisquer faixas intermediárias aí, que podem ou não ser especificamente enumeradas aqui.

O problema técnico mencionado acima é resolvido por uma composição de moldagem de PE tendo uma distribuição de massa molar multimodal, uma densidade em uma temperatura de 23°C na faixa de 0,953 a

0,960 g/cm³ e uma MFR_{190/5} do produto final após a extrusão na faixa de 0,10 a 0,50 dg/min, com a composição de moldagem de polietileno compreendendo:

de 30 a 60% em peso de uma primeira fração de polímero de etileno feita de um homopolímero de etileno A tendo um primeiro peso molecular,

- de 22 a 40% em peso de uma segunda fração de polímero de etileno feita de um outro homopolímero ou primeiro copolímero B de etileno e pelo menos um primeiro comonômero do grupo de olefinas tendo de 4 a 8 átomos de carbono, com o dito primeiro copolímero B tendo um segundo peso molecular maior que o dito primeiro peso molecular, e

- de 10 a 30% em peso de uma terceira fração de polímero de etileno feita de um segundo copolímero C de etileno e pelo menos um segundo comonômero, com o dito segundo copolímero C tendo um terceiro peso molecular maior que o dito segundo peso molecular,

todas as percentagens sendo baseadas no peso total da composição de moldagem.

Na presente descrição e nas seguintes reivindicações, a vazão de material fundido (MFR_{190/5}) é a vazão de material fundido medida de acordo com ISO 1133 a 190°C e sob uma carga de 5 kg. A densidade é determinada de acordo com ISO 1183.

Vantajosamente, os filme produzidos a partir da nova composição de moldagem de PE da presente invenção têm uma melhora estabilidade de bolha, uma pressão de material fundido reduzida e propriedades mecânicas adequadas quando comparadas com os filmes da técnica anterior, no sentido de que o DDI está acima de 280 g para um filme tendo uma espessura de 20 µm.

A composição de moldagem de polietileno da presente invenção tem uma densidade em uma temperatura de 23°C na faixa de 0,953

a 0,960 g/cm³, preferivelmente de 0,955 a 0,959 g/cm³, e uma distribuição de massa molar trimodal ampla.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, a composição de moldagem de polietileno compreende:

- 5 - de 42 a 52% em peso da primeira fração de polímero de etileno, i.e., do homopolímero A,
- de 27 a 38% em peso da segunda fração de polímero de etileno, i.e., de um outro homopolímero ou do primeiro copolímero B, e
- de 15 a 25% em peso da terceira fração de polímero de
- 10 etileno, i.e., do segundo copolímero C.

O segundo copolímero B preferivelmente contém, em adição ao etileno, proporções predeterminadas, preferivelmente de 0,1 a 1,0% em peso com base no peso do segundo copolímero B, de pelo menos um primeiro comonômero de olefina tendo de 4 a 8 átomos de carbono.

- 15 Exemplos de tal(is) comonômero(s) são 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno, e misturas destes.

- Em uma maneira análoga, o segundo copolímero C é preferivelmente um copolímero de etileno e de pelo menos um segundo comonômero preferivelmente selecionado do grupo de olefinas tendo de 4 a 8
- 20 átomos de carbono, mais preferivelmente da lista de comonômeros mencionada acima.

Preferivelmente, o pelo menos um segundo comonômero está presente em uma quantidade de 1 a 15% em peso, com base no peso do segundo copolímero C.

- 25 Além disso, a composição de moldagem de PE da presente invenção tem uma vazão de material fundido (MFR_{190/5}) do produto final após a extrusão de acordo com ISO 1133, na faixa de 0,10 a 0,50 g / 10 min, preferivelmente de 0,32 a 0,42 g / 10 min.

Preferivelmente, a composição de moldagem de PE da

presente invenção tem um número de viscosidade VN_3 , medido de acordo com ISO/R 1191 em decalina em uma temperatura de 135°C , na faixa de 270 a $400\text{ cm}^3/\text{g}$, particularmente de 320 a $400\text{ cm}^3/\text{g}$.

Se, como fornecido por uma forma de realização preferida da presente invenção descrita mais em detalhes no seguinte, a composição de moldagem de PE for preparada por meio de um processo de polimerização em cascata compreendendo pelo menos três estágios de polimerização sucessivos compreendendo um primeiro estágio, um segundo estágio e um terceiro estágio, a trimodalidade da composição da presente invenção pode ser descrita em termos de números de viscosidade VN_i , medidos de acordo com ISO/R 1191, das frações de polímero de etileno formadas nos diferentes estágios de polimerização subseqüentes.

Aqui, os números de viscosidade diferentes vão ser indicados como explicado a seguir.

O número de viscosidade VN_1 vai ser usado para indicar o número de viscosidade medido no polímero após o primeiro estágio de polimerização. O número de viscosidade VN_1 é idêntico ao número de viscosidade VN_A do homopolímero A.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o número de viscosidade VN_1 está na faixa de 60 a $110\text{ cm}^3/\text{g}$, mais preferivelmente de 70 a $110\text{ cm}^3/\text{g}$.

O número de viscosidade VN_2 vai ser usado para indicar o número de viscosidade medido no polímero após o segundo estágio de polimerização. O número de viscosidade VN_2 é, portanto, o número de viscosidade da mistura de homopolímero A mais outro homopolímero ou primeiro copolímero B. O número de viscosidade do outro homopolímero ou do primeiro copolímero B formado no segundo estágio de polimerização pode ser de outra forma somente determinado matematicamente.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente

invenção, o número de viscosidade VN_2 está na faixa de 250 a 400 cm^3/g , preferivelmente de 300 a 370 cm^3/g .

O número de viscosidade VN_3 vai ser usado para indicar o número de viscosidade medido no polímero após o terceiro estágio de polimerização. O número de viscosidade VN_3 é, portanto, o número de viscosidade da mistura de homopolímero A mais outro homopolímero ou primeiro copolímero B mais o segundo copolímero C. O número de viscosidade do segundo copolímero C formado no terceiro estágio de polimerização pode ser, ao invés, determinado somente matematicamente.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o número de viscosidade VN_3 está na faixa de 270 a 400 cm^3/g , preferivelmente de 320 a 440 cm^3/g .

A composição de moldagem de PE da presente invenção pode também compreender aditivos adicionais. Tais aditivos podem ser, por exemplo, estabilizantes de calor, antioxidantes, estabilizantes de UV, estabilizantes de luz, desativadores de metal, compostos de destruição de peróxido, co-estabilizantes básicos em quantidades de 0 a 10% em peso, preferivelmente de 0 a 5% em peso, mas também cargas, materiais de reforço, plastificantes, lubrificantes, emulsificantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, retardantes de chama, antiestáticos, agentes de sopro ou combinações destes em quantidades totais de 0 a 50% em peso, com base no peso total da composição.

A presente invenção também se refere a um processo para a preparação de uma composição de moldagem de polietileno como descrita acima, compreendendo a etapa de polimerização de etileno, com o dito pelo menos um primeiro comonômero e o dito pelo menos um segundo comonômero em suspensão em uma temperatura preferivelmente na faixa de 20 a 120°C, mais preferivelmente de 70 a 90°C, ainda mais preferivelmente, de 80 a 90°C, e em uma pressão preferivelmente na faixa de 2 a 10 bar e,

preferivelmente, na presença de um catalisador de Ziegler.

O processo para a preparação de uma composição de moldagem de PE é preferivelmente realizado na presença de um sistema catalítico compreendendo um catalisador de Ziegler altamente ativo compreendendo um composto de metal de transição e um co-catalisador, preferivelmente um composto de organo-alumínio, por meio de uma sequência de reação multiestágio compreendendo pelo menos três polimerizações sucessivas.

Preferivelmente, a polimerização é realizada em estágios de polimerização sucessivos múltiplos compreendendo um primeiro estágio, um segundo estágio, e um terceiro estágio realizado em múltiplos reatores correspondentes compreendendo um primeiro reator, um segundo reator e um terceiro reator dispostos em série.

A polimerização é preferivelmente realizada em uma polimerização de suspensão em cascata, como descrito na EP-A-1 228 101.

A massa molar em cada estágio de polimerização é preferivelmente ajustada por meio de um agente de transferência de cadeia, preferivelmente hidrogênio, e, preferivelmente, em uma maneira tal que os valores preferidos mencionados acima de números de viscosidade sejam obtidos após cada estágio de polimerização.

A composição de moldagem de PE da presente invenção é particularmente adequada para a produção de filmes soprados pelo processo de extrusão de filme soprado. Uma forma possível para se realizar tal processo é detalhada a seguir.

A composição de moldagem de polietileno é preferivelmente primeiramente plastificada em temperaturas na faixa de 200 a 250°C em uma extrusora. Subseqüentemente, o polietileno plastificado é extrusado no estado fundido através de uma matriz anular, de forma que forme uma bolha tendo uma forma substancialmente tubular. A bolha é resfriada, preferivelmente por

meio de ar comprimido, e subseqüentemente retraída por meio de rolos e transformada em um filme.

A composição de moldagem da presente invenção pode ser processada particularmente bem pelo processo de sopro de filme porque esta
5 composição assegura uma capacidade de estiramento melhorada e uma estabilidade de bolha de filme adequada mesmo sob as condições de processamento típicas de plantas industriais de grande escala. Em outras palavras, graças à capacidade de estiramento, particularmente filmes finos tendo uma espessura regular e constante podem ser produzidos. Graças à
10 estabilidade de bolha, a bolha de filme proveniente da matriz anular permanece estável mesmo em altas velocidades de liberação e não mostra nenhuma tendência para alterar sua geometria na direção axial nem na direção radial. Preferivelmente, a bolha tem uma linha de congelamento que delimita o material fundido do material solidificado oscilando não mais que ± 2 cm na
15 direção axial durante o teste de choque (realizado como detalhado no seguinte Exemplo 3) em uma velocidade de remoção máxima.

A presente invenção também se refere a um filme que compreende uma composição de moldagem de PE como descrita acima e tendo uma espessura na faixa de 8 a 200 μm , preferivelmente de 10 a 100 μm .
20 Preferivelmente, o DDI de um filme tendo uma espessura de 20 μm maior que 280 g.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

A presente invenção vai ser também descrita por meio das
25 seguintes formas de realização preferidas sem restringir o escopo da presente invenção.

Exemplo 1: polimerização (invenção)

Etileno foi polimerizado em um processo contínuo realizado em um modo em cascata em três reatores reciprocamente dispostos em série.

Um catalisador de Ziegler preparado pelo método da EP-A 401 776, Exemplo 1, foi usado, tendo uma capacidade de resposta extremamente alta a hidrogênio e uma atividade suficiente para realizar a polimerização em cascata, pois este catalisador foi capaz de manter a atividade durante um período longo, de 1 a 8 horas.

O catalisador tinha em particular a seguinte composição analítica:

Ti	6,2% em peso
Mg	70,8% em peso
Cl	23,0% em peso

O catalisador foi pré-ativado por meio de uma quantidade suficiente de trietilalumínio e então alimentado em um primeiro reator em uma quantidade de 4,8 mmol/h.

O meio de suspensão suficiente, em particular, hexano, etileno e hidrogênio foram adicionalmente alimentados no primeiro reator. A quantidade de etileno (= 46 kg/h) e a quantidade de hidrogênio (= 55 g/h) foram ajustadas em uma maneira tal que uma percentagem de 16,8% em volume de etileno e uma percentagem de 68% em volume de hidrogênio fossem medidas no espaço de gás (temperatura de gás para a medição analítica = $5 \pm 1^{\circ}\text{C}$) do primeiro reator. O restante foi uma mistura de nitrogênio e um meio de suspensão vaporizado.

A polimerização no primeiro reator foi realizada em uma temperatura de 84°C e sob uma pressão de 8,8 bar, correspondente a 0,88 MPa.

A suspensão do primeiro reator foi então transportada para um segundo reator disposto em série com e à jusante do primeiro reator. A percentagem de hidrogênio no espaço de gás (temperatura do gás para uma medição analítica = $5 \pm 1^{\circ}\text{C}$) no segundo reator foi reduzida para 8,6% em volume por meio de uma despressurização de H_2 intermediária. Uma

quantidade de 30,7 kg/h de etileno juntamente com uma quantidade muito pequena de um primeiro comonômero, isto é, 1-butenos, foi introduzida no segundo reator. 62,5% em volume de etileno, 8,6% em volume de hidrogênio e 0,4% em volume de 1-butenos foram medidos no espaço de gás do segundo reator; o restante era uma mistura de nitrogênio e meio de suspensão vaporizado.

A polimerização no segundo reator foi realizada em uma temperatura de 84°C e sob uma pressão de 2,7 bar, correspondente a 0,27 MPa.

A suspensão do segundo reator foi transportada através de uma outra despressurização intermediária operada sem saída de gás para um terceiro reator disposto em série com e à jusante do segundo reator. A concentração de hidrogênio foi ajustada para 14,6% em volume no espaço de gás pela introdução de hidrogênio. Além de 19,2 kg/h de etileno, 240 g/h de um segundo comonômero igual ao primeiro comonômero introduzido no segundo estágio, isto é, 1-butenos, e 6,9 g/h de hidrogênio foram adicionalmente introduzidos no terceiro reator.

Uma percentagem de etileno de 66% em volume, uma percentagem de hidrogênio de 14,6% em volume e uma percentagem de 1-butenos de 1% em volume foram medidas no espaço de gás do terceiro reator (temperatura de gás para a medição analítica = $5 \pm 1^\circ\text{C}$); o restante foi uma mistura de nitrogênio e meio de suspensão vaporizado.

A polimerização no terceiro reator foi realizada em uma temperatura de 84°C e sob uma pressão de 3,1 bar, correspondente a 0,3 MPa.

O meio de suspensão foi separado da suspensão de polímero deixando o terceiro reator e o pó foi seco e passado para pelletização.

A composição de moldagem de polietileno preparada como descrito acima tinha uma densidade de 0,957 g/cm³, números de viscosidade VN₁, VN₂, e VN₃, proporções w_A, w_B e w_C do homopolímero A, do primeiro

copolímero B e, respectivamente, do segundo copolímero C e vazões de material fundido MFR_1 , MFR_2 , e MFR_3 , que são relatadas na Tabela 1 abaixo.

TABELA 1

Exemplo	1
w_A (% em peso)	48
w_B (% em peso)	32
w_C (% em peso)	20
VN_1 (cm ³ /g)	81
VN_2 (cm ³ /g)	337
VN_3 (cm ³ /g)	365
$MFR_{1(190^\circ C/1,2kg)}$ (g/10 min)	85
$MFR_{2(190^\circ C/5kg)}$ (g/10 min)	1,1
$MFR_{3(190^\circ C/5kg)}$ (g/10 min)	0,65
$MFR_{\text{pelotas}(190^\circ C/5kg)}$ (g/10 min)	0,39

As abreviações para as propriedades físicas na Tabela 1 têm os seguintes significados:

w_A , w_B e w_C = proporção do homopolímero A, do primeiro copolímero B e, respectivamente, do segundo copolímero C na composição de moldagem total = divisão do reator, determinada pela quantidade de etileno alimentado no respectivo reator;

VN_1 , VN_2 , e VN_3 = número de viscosidade do polímero que deixa o primeiro, o segundo e, respectivamente, o terceiro reator, medido de acordo com ISO/R 1191 em decalina em uma temperatura de 135°C;

MFR_1 , MFR_2 , e MFR_3 = vazão de material fundido do polímero que deixa os primeiro, segundo e, respectivamente, terceiro reator, medida de acordo com ISO 1133 com indicação da temperatura e da carga;

MFR_{pelotas} = vazão de material fundido do produto final após a extrusão.

Exemplo 2: preparação de filme (invenção)

A partir da composição de moldagem assim preparada, um filme foi produzido da seguinte forma:

Um filme tendo uma espessura de 20 μm foi produzido em uma planta de sopro de filme Alpine compreendendo uma extrusora com um

diâmetro d_1 de 50 mm e um comprimento de $21 \times d_1$ ($=1,05$ m) e uma matriz anular tendo um diâmetro d_2 de 120 mm e uma largura de folga de 1 mm. O filme foi produzido em uma relação de sopro de 4:1 e um comprimento de pescoço de $7,5 \times d_2$ ($= 90$ cm). A temperatura de material fundido da composição de moldagem na extrusora foi 205-210°C. As propriedades do filme são mostradas na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 3: preparação de filme (comparação)

Um filme de 20 μ m foi produzido usando um material bruto de filme Hi-Zex, que é comercialmente disponibilizado sob a designação FS 1560, na mesma planta e sob as mesmas condições descritas no Exemplo 2, com a exceção de que a temperatura de material fundido da composição de moldagem na extrusora fosse 205-215°C.

As propriedades de filme são mostradas na Tabela 2 abaixo.

TABELA 2

	Exemplo 2 (invenção)	Exemplo 3 (comparação)
liberação: 58 m/min	+	+
teste de choque	+	+
liberação: 63 m/min	+	+
teste de choque	+	-
liberação: 70 m/min	+	-
teste de choque	+	-
liberação: 77 m/min	+	-
teste de choque	+	-
liberação: 87 m/min	+	-
teste de choque	+	-
DDI (g)	290	310
manchas	nenhuma mancha	alta contagem de manchas
Pressão do material fundido (bar)	330	340

Mais particularmente, a estabilidade de bolha de filme foi determinada pelo seguinte procedimento, incluindo um teste preliminar e um teste de choque como detalhado abaixo.

No teste preliminar, a velocidade de liberação foi ajustada em velocidades de liberação crescentes predeterminadas, isto é, 58, 63, 70, 77 e 87 m/min (= velocidade de rolamento máxima). Após a velocidade de

liberação respectiva ter sido alcançada e o comprimento de pescoço ter sido ajustado para 90 cm pelo ajuste do soprador de ar de resfriamento, a oscilação axial da bolha de filme foi observada.

5 O teste foi considerado acabado e passado em uma dada velocidade se a oscilação axial da bolha sendo forma estivesse na faixa de ± 2 cm durante um período de observação de 1 minuto.

O teste de choque foi subsequente realizado no mesmo ajuste de velocidade de liberação que no teste preliminar.

10 No teste de choque, a bolha foi feita oscilar axialmente. Isto foi realizado pela abertura completa da íris do soprador de ar de resfriamento por um período de cerca de 7 s. A íris foi então colocada na posição inicial. A abertura e o fechamento da íris foram monitorados através da pressão do ar de resfriamento. Na temperatura ambiente maior que 25°C, contudo, a abertura da íris mencionada acima sozinha não é suficiente para colocar a bolha de
15 filme em oscilação. Com isso, em temperaturas maiores que 25°C, a íris foi primeiramente aberta e então fechada completamente por um máximo de 3 s, após o que ela foi recolocada na posição inicial, sempre se monitorando por meio da pressão de ar. O teste de choque foi considerado passado em uma velocidade de liberação dada se as oscilações da bolha de filme tivesse
20 diminuído para ± 2 cm dentro de 2 minutos.

Isto foi feito para cada uma das velocidades de liberação crescentes mencionada acima. Se o teste de choque ou o teste preliminar não passasse em uma velocidade de liberação particular, o grau de estabilidade correspondente à velocidade de liberação inferior prévia foi conferido.

25 A resistência de queda de dardo de impacto dos filmes foi determinada de acordo com o método A padrão de ASTM D 1709.

A avaliação de manchas foi realizada visualmente.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de moldagem de polietileno para filmes soprados, caracterizada pelo fato de ter uma distribuição de massa molar multimodal, uma densidade em uma temperatura de 23°C medida de acordo com ISO 1183 na faixa de 0,953 a 0,960 g/cm³ e uma MFR_{190/5} medida de acordo com ISO 1133 do produto final após a extrusão na faixa de 0,10 a 0,50 dg/min, dita composição de moldagem de polietileno compreendendo:

- de 42 a 52% em peso de uma primeira fração de polímero de etileno feita de um homopolímero de etileno A tendo um primeiro peso molecular e o homopolímero A tendo um número de viscosidade VN₁ na faixa de 60 a 110 cm³/g,

- de 27 a 38% em peso de uma segunda fração de polímero de etileno feita de um outro homopolímero ou primeiro copolímero B de etileno e pelo menos um primeiro comonômero do grupo de olefinas tendo de 4 a 8 átomos de carbono, e em que a mistura de homopolímero A mais homopolímero ou copolímero B tem um número de viscosidade VN₂ na faixa de 250 a 400 cm³/g, dito homopolímero ou primeiro copolímero B tendo um segundo peso molecular maior do que dito primeiro peso molecular,

- de 15 a 25% em peso de uma terceira fração de polímero de etileno feita de um segundo copolímero C de etileno e pelo menos um segundo comonômero, com o dito segundo copolímero C tendo um terceiro peso molecular maior do que o dito segundo peso molecular,

todas as percentagens sendo baseadas no peso total da composição de moldagem.

2. Composição de moldagem de polietileno de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende:

- de 42 a 52% em peso da primeira fração de polímero de etileno,

- de 27 a 38% em peso da segunda fração de polímero de

etileno, com o primeiro copolímero B contendo de 0,1 a 1,0% em peso, com base no peso do copolímero B, do dito pelo menos um primeiro comonômero, e

- de 15 a 25% em peso da terceira fração de polímero de etileno, com o segundo copolímero C contendo de 1 a 15% em peso, com base no peso do segundo copolímero C, do dito pelo menos um segundo comonômero.

3. Composição de moldagem de polietileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o dito primeiro comonômero e o dito segundo comonômero são independentemente selecionados do grupo que compreende 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno, e misturas destes.

4. Composição de moldagem de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a densidade é de 0,955 a 0,959 g/cm³ e a MFR_{190/5} do produto final após a extrusão está na faixa de 0,32 a 0,42 g / 10 min.

5. Composição de moldagem de polietileno de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o número de viscosidade VN₃, medido de acordo com ISO/R 1191 em decalina a uma temperatura de 135°C, está na faixa de 270 a 400 cm³/g.

6. Processo para a preparação de uma composição de moldagem de polietileno, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de polimerizar etileno, dito pelo menos um primeiro comonômero e dito pelo menos um segundo comonômero em suspensão em temperaturas na faixa de 20 a 120°C, em uma pressão na faixa de 2 a 10 bar e na presença de um catalisador de Ziegler compreendendo um composto de metal de transição e um composto de organo-alumínio.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado

pelo fato de que a dita etapa de polimerização é realizada em múltiplos estágios de polimerização sucessivos compreendendo um primeiro estágio, um segundo estágio, e um terceiro estágio realizado em múltiplos reatores correspondentes compreendendo um primeiro reator, um segundo reator e um terceiro reator dispostos em série, a massa molar da composição de moldagem de polietileno preparada em cada estágio sendo ajustada em cada caso por meio de hidrogênio.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a concentração de hidrogênio no primeiro estágio de polimerização é ajustada em uma maneira tal que o homopolímero A tenha um número de viscosidade VN_1 medido de acordo com ISO/R 1191 na faixa de 70 a 110 cm^3/g .

9. Processo de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que a concentração de hidrogênio no segundo estágio de polimerização é ajustada em uma maneira tal que a mistura de homopolímero A mais homopolímero ou copolímero B tenha um número de viscosidade VN_2 medido de acordo com ISO/R 1191 na faixa de 250 a 400 cm^3/g .

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de que a concentração de hidrogênio no terceiro estágio de polimerização é ajustada em uma maneira tal que a mistura de homopolímero A mais primeiro homopolímero ou copolímero B mais segundo copolímero C tenha um número de viscosidade VN_3 medido de acordo com ISO/R 1191 na faixa de 270 a 400 cm^3/g .

11. Filme soprado, caracterizado pelo fato de que compreende uma composição de moldagem de polietileno, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, tendo uma espessura na faixa de 8 a 200 μm , e uma queda de dardo de impacto DDI medida de acordo com ASTM D 1709 método A maior que 280 g, medido em um filme tendo uma espessura de 20 μm .