



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

(11) PI 0712855-0 B1

(22) Data do Depósito: 06/06/2007

(45) Data de Concessão: 05/06/2018



(54) Título: USO DE UM POLÍMERO DE ETILENO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES PARA APLICAÇÕES EM BAIXA TEMPERATURA

(51) Int.Cl.: C09D 123/04

(30) Prioridade Unionista: 06/06/2006 EP 06011624.1

(73) Titular(es): BOREALIS TECHNOLOGY OY

(72) Inventor(es): MARTIN ANKER; LEIF LEIDEN; JARI ÄÄRILÄ

**USO DE UM POLÍMERO DE ETILENO PARA A PREPARAÇÃO DE
COMPOSIÇÕES PARA APLICAÇÕES EM BAIXA TEMPERATURA**

[001] A invenção atual se refere ao uso de um material de polietileno específico para a preparação de composições de revestimento, em particular em substratos de metal, tal como tubulações, em que a composição de revestimento fornece excelentes propriedades mecânicas em temperaturas muito baixas, em particular temperaturas tão baixas quanto -45°C.

Descrição da técnica anterior

[002] Os substratos de metal, tal como as tubulações de aço, são amplamente usados transportando vários produtos, tais como gás natural, óleo cru etc.. As tubulações de aço usadas para essas finalidades são geralmente revestidas, antes do uso, com resinas de poliolefina com a finalidade de prevenção e proteção de corrosão do ambiente externo. Tipicamente, polietilenos de baixa densidade e alta pressão, polietilenos de baixa densidade lineares, polietilenos de média densidade e copolímeros de acetato de vinila de etileno são empregados para essa finalidade. Em anos recentes, as áreas minando gás natural e óleo cru foram estendidas às regiões onde temperaturas extremamente baixas, tais como -45°C ou mais baixas, ocorrem regularmente durante períodos prolongados de inverno, tais como Alaska, Sibéria e outras regiões polares do norte. Consequentemente, as exigências para os revestimentos de poliolefina para as tubulações de aço tiveram que ser adaptados ao ambiente de baixa temperatura, comparado com os materiais de revestimento padrão usados em regiões de alta temperatura, tal como Oriente Médio.

[003] Na técnica anterior, várias abordagens foram feitas em relação à fornecimento de revestimentos de poliolefina apropriados para tubulações de aço para serem usados em ambientes de baixa temperatura. Um exemplo de tal abordagem é divulgado em JP-11-058607 A2. Esse pedido de patente japonês divulga uma tubulação de aço revestida com uma poliolefina que mostre boa resistência a impacto em baixa temperatura em -60°C . A fim conseguir essas propriedades, esse pedido de patente japonês propõe o uso de uma resina de polietileno tendo uma densidade de 0,915 a 0,935 g/cm³. Uma abordagem similar foi também feita no pedido de patente europeu EP 0679704 A1. Esse pedido também trata do melhoramento da resistência ao impacto em temperaturas baixas, tais como -45°C ou menor. A fim de conseguir esse alvo, esse pedido de patente europeu sugere o uso de uma mistura de polietileno de baixa densidade e alta pressão tendo uma densidade entre 0,915 a 0,930 g/cm³ com um copolímero de etileno- α -olefina tendo uma densidade de 0,895 a 0,920 g/cm³.

[004] A abordagem comum divulgada em ambos os pedidos discutidos acima é o uso de um material de polietileno tendo uma densidade bem baixa, opcionalmente em combinação com componentes poliméricos adicionais, tal como o copolímero de etileno- α -olefina divulgado em EP 0679704 A1.

[005] JP-11-106682 A2 e JP-09-143400 A2 ambos divulgam as composições de resina apropriadas para o revestimento em pó, compreendendo uma mistura de polímeros de etileno, incluindo polímeros de etileno ácido modificados, polietilenos de várias densidades e componentes elastoméricos. A EP 1555292 A1 divulga uma composição de

polímero apropriada para o revestimento de extrusão, por exemplo, para preparar materiais multicamadas, em que a composição compreende um polietileno de alta densidade multimodal e um polietileno de baixa densidade. WO 97/03139 finalmente divulga uma composição de revestimento para revestimentos para uma faixa de temperatura de serviço elevada, por exemplo, para revestir substratos rígidos, tal como tubulações. A composição de revestimento compreende um polímero de etileno tendo uma densidade entre 0,915 e 0,955 g/cm³. Esse pedido enfatiza em particular a adequabilidade de tal composição para temperaturas de serviço altas, isto é, ambientes de alta temperatura, tal como o Oriente Médio.

[006] A EP 0679704 divulga métodos para revestir um aço com uma composição de resina, em que a composição de resina compreende um polietileno de baixa densidade e alta pressão com uma densidade até 0,930 e um copolímero de olefina de etileno com uma densidade de até 0,920. O revestimento é descrito como fornecendo dureza elevada e resistência à corrosão, resistência à abrasão, resistência química e processabilidade excelentes. A US 6645588 B1 divulga uma composição de revestimento compreendendo um polímero de etileno multimodal fornecendo boa processabilidade de revestimento e resistência à rachadura por estresse ambiental. O polímero de etileno pode conter até 20% por peso de comonômero e pode ter uma densidade de 0,915 a 0,955. O WO 2006/053741 divulga uma composição de moldagem de polietileno para o revestimento de tubulações de aço compreendendo um homopolímero de etileno de baixo peso molecular e um copolímero de peso molecular elevado e ainda um copolímero de peso ultra elevado. A densidade da

composição pode ser de até 0,95 e os copolímeros compreendidos preferivelmente como comonômero e α -olefina em combinação com o etileno. O WO 2004/067654 descreve uma composição de revestimento, compreendendo um polímero de etileno multimodal em que a composição pode cobrir uma faixa de densidade ampla de 0,915 a 0,955. JP 08300561 A divulga um cubo de aço revestido de polietileno em que o revestimento pode consistir de diversas camadas de composições de polietileno diferentes.

Objeto da presente invenção

[007] Como esboçado acima, a extensão para regiões de baixa temperatura requer a fornecimento de composições de revestimento melhoradas adaptadas para suportar condições especiais e severas, em particular durante tempos de inverno. Consequentemente, é um objeto da presente invenção fornecer composições de revestimento melhoradas para substratos rígidos, em particular tubulações de aço, capazes de fornecer a proteção suficiente do substrato revestido contra as influências ambientais. Desse modo, a tubulação de aço revestida é protegida com segurança das substâncias corrosivas, tal como água, de modo que a vida útil da tubulação revestida possa ser prolongada e as exigências de segurança cumpridas.

Breve descrição da presente invenção

[008] A presente invenção resolve o objeto acima-esboçado com o uso como definido na reivindicação 1. As modalidades preferidas são esboçadas nas reivindicações 2 a 10 e no seguinte relatório descritivo. As composições de revestimento preparadas de acordo com o ensinamento da presente invenção permitem uma proteção satisfatória das

tubulações de aço em temperaturas muito baixas, em particular composições de revestimento preparadas de acordo com o ensinamento técnico da presente invenção fornecem revestimentos com um suficiente alongamento para ruptura em -45°C .

Descrição detalhada da invenção

[009] A presente invenção permite o fornecimento de materiais de revestimento para substratos rígidos, tal como as tubulações de aço satisfazendo aos critérios acima-esboçados, pelo uso de um polímero de etileno tendo uma densidade de 0,937 a 0,945 g/cm³, em que o polímero de etileno é um polímero de etileno contendo 80 a 100% por peso de unidades de repetição de etileno e de 0 a 20% por peso de unidades de repetição de α -olefina.

[010] A presente invenção fornece também uma composição de revestimento para aplicações em baixa temperatura compreendendo um polímero de etileno compreendendo de 80 a 100% por peso de unidades de repetição de etileno e de 0 a 20% por peso de unidades de repetição de α -olefina, com uma densidade entre 0,937 e 0,945 g/cm³. As modalidades preferidas como descritas abaixo para o uso como definido aqui aplicam-se também com relação à composição de revestimento fornecida pela presente invenção.

[011] O uso do material como identificado acima e como explicado abaixo permite o fornecimento de composições de revestimento que exibem um alongamento para ruptura em -45°C de pelo menos 150%, determinado de acordo com o método de teste padrão GOST 11262 (método de teste tensil de plásticos/padrão CMEA 1199-78/edição oficial versão em inglês aprovado por Inter-standard/USSR State Committee for

Standard/edição revisada em Novembro de 1986 com emenda nºR1 aprovada em Setembro de 1985/Standard Publishing House 1986). O alongamento para ruptura é medido com as amostras de osso de cachorro com uma velocidade de puxão de 50 mm/min em -45°C. O alongamento para ruptura em -45°C é mais preferivelmente pelo menos 200%, mais preferivelmente pelo menos 220%, mais preferivelmente 250%, mais preferivelmente pelo menos 275% e mais preferivelmente mais do que 300%.

[012] O polímero de etileno a ser empregado de acordo com a presente invenção mostra uma densidade de 0,937 a 0,945 g/cm³, mais preferivelmente a densidade encontra-se dentro de uma faixa de 0,938 a 0,943 g/cm³ e mais preferivelmente o polímero de etileno mostra uma densidade de 0,939 a 0,941 g/cm³ (determinada de acordo com a ISO 1183 D), e em modalidades de 0,939 a 0,940 g/cm³.

[013] O polímero de etileno a ser empregado de acordo com a presente invenção exhibe preferivelmente uma taxa de fluxo de fusão (MFR₂) de 0,2 a 1,0 g/10 min, mais preferivelmente 0,35 a 0,90 g/10 min e ainda mais preferivelmente 0,4 a 0,8 g/10 min (determinada de acordo com ISO 1133, condição D), e em modalidades de 0,45 a 0,8 g/10 min.

[014] O polímero de etileno ainda compreende 80 a 100% por peso de unidades de repetição de etileno e de 0 a 20% por peso de unidades de repetição de α -olefina. As unidades de repetição de α -olefina são preferivelmente selecionadas de α -olefinas C₃-C₁₀, mais preferivelmente α -olefinas C₄-C₆, e mais preferivelmente C₄ α -olefina, isto é 1-butenos. Preferivelmente, o teor de comonômero equivale a 2 a 10% de peso, mais preferivelmente de 3 a 5% de peso, e ainda mais

preferivelmente de 3,5 a 4,5% de peso. Como esboçado acima, o mais preferido comonômero de α -olefina é 1-buteno, de modo que um polímero de etileno preferido particular a ser empregado de acordo com a presente invenção é um polímero de etileno compreendendo somente as unidades de repetição de comonômero derivadas de 1-buteno em uma quantidade como indicada acima na discussão geral do teor de comonômero, isto é, até 20% por peso, preferivelmente 2 a 10, mais preferivelmente 3 a 5 e mais preferivelmente 3,5 a 4,5% por peso. O polímero de etileno mais preferido é, assim, um polímero de etileno compreendendo aproximadamente 4% por peso de unidades de repetição derivadas de 1-buteno.

[015] O polímero de etileno pode, além disso, ser selecionado de polímeros de etileno unimodais ou multimodais, e de acordo com a presente invenção é em particular preferido quando o polímero de etileno for um polímero multimodal, em particular um polímero bimodal. Tais polímeros de etileno multimodais podem ser descritos como misturas de diferentes polímeros de etileno tendo pesos moleculares médios, distribuições de peso molecular e/ou teores de comonômero diferindo. Tais polímeros de etileno multimodais podem ser preparados por processos de mistura, incluindo mistura de fusão de misturas de polímeros de etileno com os dispositivos apropriados, tal como extrusoras, ou polímeros de etileno multimodais podem ser preparados na forma da chamada misturas de reator, isto é, o polímero de etileno multimodal é o produto de um processo de polimerização em multi-etapas em que os polímeros de etileno são polimerizados em etapas distintas, sempre na presença de polímeros de etileno polimerizados na

etapa(s) precedente(s).

[016] De acordo com a presente invenção, é em particular preferido empregar tais misturas de reator, isto é, o polímero de etileno preferido a ser empregado de acordo com a presente invenção, é um multimodal, preferivelmente polímero de etileno bimodal preparado por um processo de polimerização sequencial como brevemente identificado acima. Referência nesse aspecto pode ser feita ao WO 97/03139, a divulgação que é incorporada aqui por referência.

[017] Como esboçado acima, o polímero de etileno a ser usado de acordo com a presente invenção é preferivelmente pelo menos bimodal com respeito à distribuição de peso molecular. De acordo com a presente invenção, essa modalidade pode ser realizada incluindo dois polímeros de etileno diferentes, diferindo pelo menos com respeito ao MFR.

[018] Tal modalidade é uma modalidade preferida da presente invenção. Tal modalidade pode ser exemplificada por uma mistura de um componente de peso molecular mais baixo com um componente de peso molecular mais elevado. O componente de peso molecular mais baixo (LMW) tem um MFR mais elevado do que o componente de peso molecular mais elevado (HMW). A quantidade do componente de LMW está tipicamente entre 30 a 70% de peso, preferivelmente de 40 a 60% de peso da quantidade total de polímero de etileno. A quantidade do componente de HMW está tipicamente entre 30 a 70% de peso, preferivelmente 40 a 60% de peso da quantidade total de polímero de etileno.

[019] A composição de polímero feita no reator define

uma modalidade diferente, comparada com as misturas (misturas mecânicas), em que um polímero é primeiramente produzido e então misturado mecanicamente com um segundo polímero. A preparação de uma composição de polímero feita no reator assegura a preparação de uma mistura homogênea dos componentes, por exemplo, o primeiro polímero e o segundo polímero homogeneamente distribuídos na composição.

[020] Como esboçado acima, a composição de polímero feita no reator é uma modalidade preferida da presente invenção, embora também as misturas mecânicas são previstas pela presente invenção. Tais misturas mecânicas são preparadas misturando (combinando) as duas frações uma com a outra, normalmente adicionando também alguns aditivos.

[021] As considerações similares também aplicam-se com respeito ao fornecimento de polímeros de etileno bimodais ou multimodais, em particular os polímeros compreendendo dois componentes de polímeros de etileno diferentes com valores de MFR diferindo. Enquanto tais componentes multimodais, preferivelmente bimodais podem também ser preparados por processos de mistura mecânicos, prefere-se de acordo com a presente invenção fornecer tais composições multimodais ou bimodais na forma de composições feitas em reator, significando que o segundo (ou qualquer) componente é preparado na presença do primeiro componente (ou de quaisquer componentes precedentes).

[022] Um processo apropriado para preparar polímeros feitos em reator é esboçado abaixo.

[023] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o polímero de etileno compreende dois componentes de polímero de etileno diferentes,

preferivelmente diferindo em particular com respeito ao MFR. Tal que uma mistura de dois componentes de polímero de etileno preferivelmente pode ser produzida de acordo com a presente invenção em um processo multi-estágio usando um ou mais reatores de polimerização, que podem ser os mesmos ou diferentes, por exemplo, pelo menos pasta-pasta, fase gasosa-fase gasosa ou qualquer combinação de polimerização de pasta e fase gasosa. Cada estágio pode ser efetuado em paralelo ou sequencialmente usando o mesmo ou métodos de polimerização diferentes. Vantajosamente, a mistura acima mencionada de dois componentes de polímero de etileno diferentes é preparada em uma sequência compreendendo pelo menos uma polimerização de pasta e pelo menos uma polimerização de fase gasosa. Apropriadamente, a polimerização de pasta é a primeira etapa de polimerização, seguida por uma polimerização de fase gasosa. Essa ordem, entretanto, pode também ser invertida. No caso de tal reação de polimerização sequencial, cada componente pode ser produzido em qualquer ordem realizando a polimerização em cada etapa, exceto a primeira etapa, na presença do componente de polímero formado na etapa precedente. Preferivelmente, o catalisador usado na etapa precedente está também presente na etapa de polimerização subsequente. Alternativamente, é também possível adicionar quantidades adicionais do catalisador idêntico ou de um catalisador diferente em uma etapa de polimerização subsequente.

[024] Uma possibilidade apropriada de formar um componente de polímero de etileno multimodal é uma sequência de polimerização compreendendo uma primeira etapa de polimerização em um reator de pasta, preferivelmente um

reator de meia-volta, seguido por uma etapa de polimerização em um reator de fase gasosa, em que o segundo componente de polímero de etileno é preparado na presença do primeiro componente já preparado de polímero de etileno (preparado no reator de pasta).

[025] Um processo multi-estágio preferido é o processo de pasta-fase gasosa acima identificado, tal como desenvolvido por Borealis e conhecido como tecnologia Borstar®. Nesse caso, a referência é feita aos pedidos europeus 887 379 A1 e EP 517 868 A1, incorporados aqui por referência.

[026] No caso de composições multimodais, pelo menos com respeito à distribuição de peso molecular ou MFR, a composição compreende um componente de baixo peso molecular (LMW) e um componente de peso molecular mais elevado (HMW). Os componentes de LMW e o componente de HMW são feitos em etapas diferentes em qualquer ordem. Preferivelmente, tipicamente quando um catalisador de Ziegler-Natta é usado, a fração de LMW é produzida na primeira etapa e a fração de HMW é produzida na etapa subsequente, na presença da fração de HMW.

[027] Um exemplo de um método de polimerização sequencial apropriado para preparar composições multimodais, incluindo bimodais como exemplificado acima, é um processo que emprega primeiramente um reator de pasta, por exemplo, um reator de meia-volta, seguido por uma segunda polimerização em um reator de fase gasosa. Tal sequência de reação fornece uma mistura de reator de componentes de polímero de etileno diferentes para os quais os valores de MFR podem ser ajustados como, em princípio,

conhecido pela pessoa hábil durante as etapas de polimerização sequenciais. É naturalmente possível e previsto também pela presente invenção para realizar a primeira reação em um reator de fase gasosa enquanto a segunda polimerização é realizada em um reator de pasta, por exemplo, um reator de meia-volta. O processo como discutido acima, compreendendo pelo menos duas etapas de polimerização, é vantajoso em vista do fato que fornece facilmente etapas de reação controláveis permitindo a preparação de uma mistura de reator desejada de componentes de polímero de etileno. As etapas de polimerização podem ser ajustadas, por exemplo, por apropriadamente selecionar a alimentação de monômero, alimentação de hidrogênio, temperatura, pressão, tipo e quantidade de catalisador, a fim de ajustar apropriadamente as propriedades dos produtos de polimerização obtidos, incluindo em particular MFR, MW, MWD e teor de comonômero.

[028] Tal processo pode ser realizado usando qualquer catalisador apropriado para a preparação de polímeros de etileno, incluindo o único catalisador de sítio, catalisador de Ziegler-Natta bem como qualquer outro catalisador apropriado, incluindo metallocenos, não-metallocenos, catalisador a base de cromo etc.. Preferivelmente, o processo como discutido acima é realizado usando um catalisador de Ziegler-Natta.

[029] Exemplos de catalisadores apropriados para preparar polímeros de etileno para ser empregado na presente invenção são divulgados na EP 0 688 794 A1, incorporados aqui por referência. Uma alternativa a tais processos multi-estágio, multi-reator é a preparação de um

componente de polímero multimodal em um reator como conhecido à pessoa hábil. A fim de produzir uma composição multimodal de polímero, a pessoa hábil, em particular pode controlar a reação mudando as condições de polimerização, usando tipos diferentes de catalisador e usando alimentações de hidrogênio diferentes.

[030] Com relação ao processo de fase de pasta-gás preferido acima mencionado, a seguinte informação geral pode ser fornecida com relação às condições de processo.

[031] Temperatura a partir de 70°C a 110°C, preferivelmente entre 90°C e 100°C, em, com uma pressão na faixa de 5000 a 9000 kPa, preferivelmente 6000 a 9000 kPa, com a opção de adicionar o hidrogênio a fim controlar o peso molecular. O produto de reação da polimerização de pasta, que preferivelmente é realizado em um reator de alça, é então transferido ao reator de fase gasosa subsequente, em que a temperatura está preferivelmente dentro de faixa de 60°C a 1150C, mais preferivelmente de 60°C a 100°C, em uma pressão na faixa de 500 a 5000 kPa, preferivelmente 1500 a 3500 kPa, outra vez com a opção de adicionar o hidrogênio a fim de controlar o peso molecular.

[032] O tempo de residência pode variar nas zonas de reator identificadas acima. Nas modalidades, o tempo de residência na reação de pasta, por exemplo, o reator de alça, está na faixa de 0,5 a 5 horas, por exemplo 0,5 a 2 horas, enquanto o tempo de residência no reator de fase gasosa geralmente será de 0,5 a 5 horas.

[033] De acordo com a presente invenção, o polímero de etileno a ser empregado para preparar uma composição de revestimento apropriada, em particular em temperaturas

muito baixas, pode ser combinado com os aditivos usuais adicionais empregados para tais composições de revestimento, tal como estabilizadores (por exemplo, antioxidantes, estabilizadores de UV- e processo) bem como, preenchedores e agentes de reforço, como conhecido à pessoa hábil. Tais componentes adicionais para que a composição de revestimento seja preparada de acordo com o ensino técnico da presente invenção podem ser empregados em quantidades apropriadas como conhecidos à pessoa hábil, dependendo em particular da aplicação de uso final pretendida.

[034] Os aditivos mencionados acima podem ser combinados com o polímero de etileno em uma maneira usual, em particular por processos de mistura mecânica.

[035] Como esboçado acima, a composição de revestimento que pode ser preparada de acordo com o ensino da presente invenção é apropriada para revestir substratos rígidos, feito dos materiais inorgânicos ou orgânicos, tais como metais, ligas de metal, cerâmicas, materiais poliméricos etc. Os substratos podem, em princípio, serem formados em qualquer formato desejado, incluindo folhas, artigos moldados, tais como os perfis etc., bem como substratos ocos, incluindo tubos, tubulações e mangueiras. Preferivelmente, o substrato rígido é feito de um metal, tal como ferro, aço, metais nobres, ligas de metal, composição de metal etc. e o substrato está em particular preferivelmente na forma de uma tubulação, em particular uma tubulação de ferro ou aço. Em particular, o substrato rígido a ser revestida é uma tubulação a ser usada para transportar gás natural e/ou óleo cru e/ou produtos derivados dos mesmos. Devido às propriedades de baixa

temperatura melhoradas, a composição de revestimento preparada de acordo com o ensino da presente invenção permite uma boa proteção de tais tubulações das influências ambientais, em particular substâncias corrosivas, incluindo água, de modo que o tempo de serviço bem como a segurança dos encanamentos etc. possam ser melhorados ao praticar a presente invenção.

[036] As composições de revestimento preparadas de acordo com o ensino da presente invenção são em particular apropriadas como cobertura superior para o revestimento das tubulações de aço, a fim fornecer proteção das tubulações de aço revestidas em temperaturas baixas. A presente invenção conseqüentemente pode ser praticada ao revestir uma tubulação de aço em uma maneira usual, tipicamente envolvendo um primeiro revestimento de um primer, como um primer epóxi cobrindo a superfície de aço seguida pela aplicação de uma camada adesiva, tal como uma camada compreendendo o agente de acoplamento, como um polietileno modificado de ácido maléico. Após isso, uma composição de revestimento compreendendo o polímero de etileno específico como definido na presente invenção pode ser revestido como cobertura superior, a fim de fornecer a proteção desejada. As condições de revestimento típicas são conhecidas à pessoa hábil, bem como espessuras de revestimento apropriadas. Um exemplo típico é exemplificado abaixo.

[037] Tubulações de aço revestidas de acordo com o ensino técnico da presente invenção fornecem uma proteção superior do material revestido em temperaturas muito baixas, em particular devido ao alongamento suficiente na ruptura em -45°C como fornecido pela presente invenção. O

contrário às tentativas precedentes como descritas nas seções da técnica anterior, empregando os polímeros de etileno tendo densidades abaixo de $0,937 \text{ g/cm}^3$, a presente invenção consegue a resistência desejada de baixa temperatura usando um polímero de etileno tendo uma densidade de $0,939 \text{ g/cm}^3$ ou mais. Isso é uma descoberta surpreendente em vista do claro ensinamento na técnica anterior para usar polímeros de etileno tendo densidades mais baixas para aplicações de baixa temperatura.

Exemplos

[038] As tubulações de aço giratórias foram revestidas de pó com um primer de epóxi (tal como Scotchkote 226N da 3M) em uma velocidade de linha de 10 m/min em uma temperatura de 180 a 200°C . Subsequentemente, um adesivo de polietileno enxertado de anidrido de ácido maléico, preparado de acordo com a composição 2 na EP 1 316 598 A1, e a cobertura superior foi co-extrudada na camada epóxi. A co-extrusão foi realizada com duas extrusoras de parafuso único com temperaturas de fiação de 220 a 250°C . A camada de primer epóxi teve uma espessura de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ e a camada adesiva foi revestida com uma espessura de aproximadamente $250 \mu\text{m}$. A camada de cobertura superior foi revestida com uma espessura de $3,2 \text{ mm}$. Após o revestimento, as tubulações de aço revestidas foram submetidas a um tratamento com um rolo de pressão de silício e refrigerada em uma câmara pulverizadora de água a fim de aumentar a adesão entre as camadas revestidas. O alongamento na ruptura em -45°C (tensão na ruptura) foi determinado para amostras da estrutura de três camadas refrigerada. Os seguintes resultados foram determinados.

	1	2	3 (Ref)	4 (Ref)
Buteno (% por peso)	4,0	3,8	3,0	2,8
Densidade (kg/m ³)	939,6	940,0	942,2	943,0
MFR ₂ (g/10 min)	0,48	0,54	0,42	0,53
Tensão na ruptura (-45°C)	322	328	216	157

[039] Estes exemplos demonstram claramente que a presente invenção, usando um polímero de etileno como definido aqui, permite o fornecimento de camadas de cobertura superior fornecendo uma proteção suficiente em temperaturas muito baixas devido à melhoria conseguida com relação ao alongamento na ruptura em -45°C.

[040] Os polímeros de etileno como empregados nos exemplos 1 e 2, bem como nos exemplos 3 e 4, respectivamente, foram preparados usando uma sequência compreendendo pré-polimerização, polimerizando em um reator de alça seguido pela polimerização em um reator de fase gasosa. O produto obtido foi peletizado usando uma extrusora e, como aditivo, um antioxidante e um estabilizador de processo foram adicionados. O produto, além disso, foi misturado com uma batelada mestre de negro de carbono de modo que resultou em um teor final de negro de carbono de 2,5% de peso. As condições exemplares de polimerização são fornecidas no seguinte:

Condições de polimerização ilustrativas para o polímero de etileno empregado nos exemplos 1 e 2:

Pré-polimerizador

- Temp: 70 °C
- Pressão: 6500 kPa
- Catalisador: 7 g/h
- Al/Ti: 15

- C2:	1,1	kg/h
- H2/C3:	0,1	g/kg
- C4/C2:	40	g/kg
- Propano:	21	kg/h
- Agente antiestático:	4	ppm

Reator de alça

- Temp:	95	°C
- Pressão:	6400	kPa
- C2:	5,5	mol%
- H2/C3:	470	mol/kmol
- Propano:	26	kg/h
- MFR2:	390	g/10 min
- Densidade:	972	kg/m ³

Reator de fase gasosa

- Temp:	82	°C
- Pressão:	2000	kPa
- Pressão parcial etileno:	320	kPa
- H2/C2:	24	mol/kmol
- C4/C2:	420	mol/kmol
- MFR2:	0,5	g/10 min
- Densidade:	939	kg/m ³
- Divisão:	1/45/54	% em prépol./alça/GPR

Condições de polimerização ilustrativas para o polímero de etileno empregadas nos Exemplos 3 e 4

Pré-polimerizador

- Temp:	70	°C
- Pressão:	6500	kPa
- Catalisador:	7	g/h
- Al/Ti:	15	
- C2:	1,1	kg/h

- H2/C3:	0,4	g/kg
- C4/C2:	0	g/kg
- Propano:	21	kg/h
- Agente antiestático:	4	ppm

Reator de alça

- Temp:	95	°C
- Pressão:	6400	kPa
- C2:	5,5	mol%
- H2/C3:	470	mol/kmol
- Propano:	26	kg/h
- MFR2:	400	g/10 min
- Densidade:	972	kg/m³

Reator de fase gasosa

- Temp:	82	°C
- Pressão:	2000	kPa
- Pressão parcial etileno:	350	kPa
- Conc. propano:	28	mol%
- H2/C2:	29	mol/kmol
- C4/C2:	310	mol/kmol
- MFR2:	0,5	g/10 min
- Densidade:	941	kg/m³
- Divisão:	1/45/54	% em prépol./alça/GPR

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de um polímero de etileno compreendendo unidades de repetição de etileno e unidades de repetição de α -olefina, com uma densidade entre 0,937 e 0,945 g/cm³ para a preparação de composições para aplicações em baixa temperatura, **caracterizado** pelo fato de que as unidades de repetição derivadas de α -olefina equivalem a 3,5 a 4,5% por peso do polímero de etileno, em que as aplicações em baixa temperatura se referem a temperaturas de -45°C ou menos, em que a densidade é medida conforme a ISO 1183 D.

2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que as unidades de repetição de α -olefina são derivadas de α -olefinas C₃-C₁₀.

3. Uso, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de etileno tem um MFR de 0,2 a 1,0 g/10min, determinado conforme a ISSO 113, condição D.

4. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de etileno é um polímero de etileno multimodal.

5. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de etileno é um polímero de etileno bimodal.

6. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de etileno é uma mistura de reator.

7. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de etileno compreende unidades derivadas de 1-buteno como o único comonômero.

8. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de etileno tem uma densidade de 0,939 a 0,941 g/cm³.

9. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de etileno é ainda composto com aditivos usuais para aplicações de revestimento.