



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

(11) PI 0517748-0 B1



(22) Data do Depósito: 17/11/2005

(45) Data de Concessão: 14/06/2022

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

(51) Int.Cl.: C08F 297/08; C08L 23/06; C08L 23/08.

(30) Prioridade Unionista: 08/12/2004 US 60/634,706; 18/11/2004 DE 10 2004 055 588.5.

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

(72) Inventor(es): JOACHIM BERTHOLD; LUDWIG BÖHM; HEINZ VOGT.

(86) Pedido PCT: PCT EP2005012306 de 17/11/2005

(87) Publicação PCT: WO 2006/053741 de 26/05/2006

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/05/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIETILENO, E, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO E USO DA MESMA. A invenção refere-se a uma composição de moldagem de polietileno que tem uma distribuição de massa molar multimodal e é especialmente adequada para a produção de revestimentos protetores em tubos de aço. A composição de moldagem tem uma densidade em uma temperatura de 23198>C na faixa de 0,94 a 0,95 g/cm³ e uma MFI~ 19015~ na faixa de 1,2 a 2,1 dg/min. Ela é composta de 45 a 55% em peso de um homopolímero de etileno A de baixo peso molecular, de 30 a 40% em peso de um copolímero de etileno B de peso molecular elevado e outra olefina tendo 4 a 8 átomos de carbono e de 10 a 20% em peso de um copolímero de etileno C de peso molecular ultra elevado.

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

[01] A invenção atual refere-se a uma composição de moldagem de polietileno que tem uma distribuição de massa molar multimodal e é especialmente adequada para a produção de revestimentos protetores em tubos, e um processo para a preparação desta composição de moldagem na presença de um sistema catalítico composto de um catalisador Ziegler e de um cocatalisador, através de uma seqüência de reações em múltiplos estágios composta de etapas sucessivas de polimerização.

[02] O polietileno é largamente utilizado para aplicações industriais nas quais é requerido um material tendo uma alta resistência mecânica e uma alta resistência à degradação termo-oxidativa para assegurar uma vida longa, mesmo em temperaturas de utilização elevadas. Para esta aplicação, é também vantajoso que a composição de moldagem de polietileno tenha uma baixa permeabilidade a vapor d'água e oxigênio porque o tubo de aço é então efetivamente protegido contra corrosão por umidade e contato com o ar. Além disso, o polietileno tem as vantagens especiais de ter uma boa resistência química, ter um baixo peso intrínseco e ser um material que pode ser facilmente processado em fusão.

[03] A WO 97/03139 descreve uma composição de revestimento baseada em polietileno que tem uma distribuição de massa molar multimodal, é adequada para a produção de revestimentos sobre tubos metálicos e fornece ao substrato revestido uma durabilidade melhorada com relação a corrosão, no que se refere a envelhecimento oxidativo, com relação às influências do tempo de todos os tipos e com relação a tensões mecânicas.

[04] As composições conhecidas de moldagem de polietileno tendo uma distribuição de massa molar unimodal têm desvantagens em termos da sua processabilidade, resistência à rachaduras por tensões ambientais e rigidez mecânica. Comparadas com estas, as composições de moldagem tendo uma

distribuição de massa molar bimodal representam uma melhoria técnica. Elas são mais fáceis de serem processadas e têm (conforme indicado pela densidade) uma relação de resistência a rachaduras por tensão ambiental / rigidez melhorada.

[05] É, portanto, um objetivo da invenção atual desenvolver uma composição de moldagem de polietileno que tenha uma boa processabilidade, mas que apresente vantagens significativas com relação à resistência à rachaduras por tensão ambiental e resistência a tensões mecânicas, especialmente em temperaturas abaixo de 0°C.

[06] Este objetivo é conseguido através de uma composição de moldagem do tipo genérico mencionado no início, cujas características distintas são que ela é composta de 45 a 55% em peso de um homopolímero de etileno A de baixo peso molecular, de 30 a 40% em peso de um copolímero de etileno B de alto peso molecular e outra olefina tendo 4 a 8 átomos de carbono e 10 a 20% em peso de um copolímero de etileno C de peso molecular ultra elevado, onde todas as percentagens são baseadas no peso total da composição de moldagem.

[07] A invenção apresenta ainda um processo para a preparação desta composição de moldagem em uma polimerização em suspensão em cascata e um revestimento externo isento de defeitos em tubos de aço, composto desta composição de moldagem e tendo excelentes propriedades de resistência mecânica combinadas com rigidez elevada.

[08] A composição de moldagem de polietileno da invenção tem uma densidade em uma temperatura de 23°C na faixa de 0,94 a 0,95 g/cm³ e uma distribuição ampla de massa molar trimodal. O copolímero B de alto peso molecular contém uma proporção de outras unidades de monômeros de olefina tendo 4 a 8 átomos de carbono, especificamente de 5 a 8% em peso. Exemplos de tais comonômeros são 1-butano, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno. O copolímero de etileno C de peso molecular ultra

elevado, da mesma forma, contém um ou mais dos comonômeros mencionados acima em uma quantidade na faixa de 7 a 11% em peso.

[09] Além disso, a composição de moldagem da invenção tem um índice de escoamento em fusão de acordo com a ISO 1133, expresso como $MFI_{190/5}$, na faixa de 1,2 a 2,1 dg/min e um número de viscosidade VN_{total} , medido de acordo com a ISO/R 1191 em decalina em uma temperatura de 135°C, na faixa de 260 a 340 cm³/g, especialmente de 280 a 320 cm³/g.

[010] A trimodalidade como uma medida da posição do centro de gravidade das três distribuições de massa molar individuais pode ser descrita com a ajuda dos números de viscosidade VN de acordo com a ISO/R 1191 dos polímeros formados nos estágios de polimerização sucessiva. Aqui, as larguras da banda dos polímeros formados nos estágios das reações individuais são como se segue:

[011] O número de viscosidade VN_1 medido sobre o polímero após o primeiro estágio de polimerização é idêntico ao número de viscosidade VN_A do polietileno A de peso molecular baixo e está, de acordo com a invenção, na faixa de 70 a 90 cm³/g.

[012] O número de viscosidade VN_2 medido sobre o polímero depois do segundo estágio de polimerização não corresponde ao VN_B do polietileno B de peso molecular relativamente elevado formado no segundo estágio de polimerização, que pode ser determinado somente matematicamente, mas ao contrário, é o número de viscosidade da mistura do polímero A mais o polímero B. De acordo com a invenção, o VN_2 está na faixa de 150 a 180 cm³/g.

[013] O número de viscosidade VN_3 medido sobre o polímero após o terceiro estágio de polimerização não corresponde ao VN_C do copolímero C de peso molecular ultra elevado formado no terceiro estágio de polimerização, o qual pode ser da mesma forma determinado somente matematicamente, mas ao contrário, ele é o número de viscosidade da mistura do polímero A, o

polímero B mais o polímero C. De acordo com a invenção, o VN₃ está na faixa de 260 a 340 cm³/g, especialmente, de 280 a 320 cm³/g.

[014] O polietileno é obtido pela polimerização dos monômeros em suspensão em temperaturas na faixa de 70 a 90°C, de preferência, de 80 a 90°C, a uma pressão na faixa de 2 a 10 bar (200 a 1000 kPa) e na presença de um catalisador Ziegler altamente ativo, composto de um composto de metal de transição e um composto organoalumínio. A polimerização é uma polimerização em três estágios, i.e., ela é executada em três estágios sucessivos, com a massa molar sendo controlada em cada estágio por intermédio da adição de hidrogênio.

[015] Além do polietileno, a composição de moldagem de polietileno da invenção pode ainda ser composta de aditivos adicionais. Tais aditivos são, por exemplo, estabilizantes térmicos, antioxidantes, absorventes de UV, estabilizantes de luz, desativadores metálicos, compostos de decomposição de peróxido, co-estabilizantes básicos, em quantidades de 0 a 10% em peso, de preferência, de 0 a 5% em peso, e também cargas, materiais de reforço, plastificantes, lubrificantes, emulsificantes, pigmentos, clareadores óticos, retardantes de chama, agentes de sopro antiestáticos ou combinações destes em quantidades totais de 0 a 50% em peso, com base no peso total da mistura.

[016] A composição de moldagem da invenção é especialmente útil para a produção de revestimentos em tubos metálicos através de extrusão, primeiramente plastificando-se a composição de moldagem de polietileno em um extrusor em temperaturas na faixa de 200 a 250°C e então extrusando-se a mesma através de um orifício adequado sobre a superfície dos tubos e resfriando-se a mesma no local.

[017] A composição de moldagem da invenção pode ser processada especialmente bem pelo processo de extrusão, para produzir revestimentos, porque ela tem uma rigidez ao impacto no entalhe (ISO) na faixa de 8 a 14 kJ/m² e

uma resistência à rachadura por tensão ambiental (ESCR) na faixa de > 200 h.

[018] A rigidez ao impacto do entalhe é medida a -30°C de acordo com a ISO 179 -1/1eA/DIN 53453. As dimensões do espécime são 10 x 4 x 80 mm, e ele é dotado de um entalhe em V tendo um ângulo de 45 °, uma profundidade de 2 mm e um raio no fundo do entalhe de 0,25 mm.

[019] A resistência à rachadura por tensão ambiental (ESCR) da composição de moldagem da invenção é determinada através de um método de medição interna e é registrada em h. Este método de laboratório é descrito por M. Fleißner em *Kunststoffe* 77 (1987), p. 45 ff, e corresponde à ISO/CD 16770 que é agora válida. A publicação mostra que existe uma relação entre a determinação do crescimento lento da rachadura em um teste de deformação sobre hastes de teste tendo um entalhe circunferencial e o ramal quebradiço do teste de pressão interna de acordo com a ISO 1167. Um encurtamento do tempo para a falha é conseguido encurtando-se o tempo de iniciação da rachadura por intermédio do entalhe (1,6 mm/lamina de barbear) em etileno glicol como o meio de indução da rachadura por tensão ambiental em uma temperatura de 80°C e uma tensão de 3,5 MPa. A produção do espécime é executada costurando-se 3 espécimes de teste tendo dimensões de 10 x 10 x 90 mm de uma placa prensada com espessura de 10 mm. Os espécimes de teste, por seu lado, são entalhados no meio por intermédio de uma lâmina de barbear em um aparelho de entalhar feito dentro de casa para este fim (conforme a figura 5 na publicação). A profundidade do entalhe é de 1,6 mm.

Exemplo 1

[020] A polimerização de etileno foi executada em um processo contínuo em três reatores ligados em série. Um catalisador Ziegler que foi preparado pelo método da WO 91/18934, exemplo 2, e tem o número de operações 2.2 na WO em uma quantidade de 0,08 mmoles/h e também meio de suspensão suficiente (hexano), trietilalumínio como o cocatalisador em uma quantidade de 0,08 mmoles/h, etileno e hidrogênio foram alimentados no

primeiro reator. As quantidades de etileno (= 65 kg/h) e de hidrogênio (= 68 g/h) foram estabelecidas de forma que uma proporção de 25 a 26% em volume de etileno e uma proporção de 65% em volume de hidrogênio foram medidas no espaço gasoso do primeiro reator; o restante sendo uma mistura de nitrogênio e meio de suspensão vaporizado.

[021] A polimerização no primeiro reator foi executada em uma temperatura de 84°C.

[022] A suspensão do primeiro reator foi então passada para um segundo reator no qual a proporção de hidrogênio no espaço gasoso foi reduzida para 7 - 9% em volume e no qual foram introduzidas uma quantidade de 48,1 kg/h de etileno mais uma quantidade de 2.940 g/h de 1-buteno. A redução na quantidade de hidrogênio foi obtida por intermédio de uma despressurização intermediária de H₂. 73% em volume de etileno, 8% em volume de hidrogênio e 0,82% em volume de 1-buteno foram medidos no espaço gasoso do segundo reator; o restante sendo uma mistura de nitrogênio e meio da suspensão vaporizado. Adicionalmente foram introduzidos meio de suspensão e trietilalumínio.

[023] A polimerização no segundo reator foi executada em uma temperatura de 83°C.

[024] A suspensão do segundo reator foi passada através de uma despressurização intermediária de H₂ adicional, por intermédio da qual a quantidade de hidrogênio no espaço gasoso no terceiro reator foi estabelecida como sendo 2,5% em volume, para dentro do terceiro reator.

[025] Uma quantidade de 16,9 kg/h de etileno mais uma quantidade de 1.500 g/h de 1-buteno foram introduzidas no terceiro reator. Uma proporção de etileno de 87% em volume, uma proporção de hidrogênio de 2,5% em volume e uma proporção de 1-buteno de 1,2% em volume foram medidos no espaço gasoso do terceiro reator; o restante sendo uma mistura de nitrogênio e meio da suspensão vaporizado. Adicionalmente foram

introduzidos meio de suspensão e trietilalumínio.

[026] A polimerização no terceiro reator foi executada em uma temperatura de 83°C.

[027] A atividade a longo prazo do catalisador de polimerização necessária para o modo de operação em cascata descrito acima, foi assegurada através de um catalisador Ziegler desenvolvido especialmente, tendo a composição relatada no documento WO mencionado no início. Uma medida da utilidade deste catalisador é a sua resposta extremamente elevada a hidrogênio e a sua atividade elevada que permanece constante durante um longo período de 1 a 8h.

[028] O meio da suspensão é retirado da suspensão polimérica deixando o terceiro reator, o pó é secado e o pó é passado para a pelletização.

[029] Os números de viscosidade e as proporções W_A , W_B e W_C dos polímeros A, B e C para a composição de moldagem de polietileno preparada conforme descrito no exemplo 1 são mostrados na tabela 1 abaixo:

Tabela 1

Exemplo	1
W_A % em peso	50
W_B % em peso	37
W_C % em peso	13
VN_1 CM ₃ / g	80
VN_2 CM ₃ / g	165
VN_{total} CM ₃ / g	304
ESCR h	220
AFM -30°C	3,8 KJ / m ²
ACN +23°C	13 KJ / m ²

[030] As abreviaturas das propriedades físicas na tabela 1 têm os seguintes significados:

- ESCR = resistência à rachadura por tensão ambiental (teste de deformação no entalhe inteiro) medido pelo método de medição interno descrito por M. Fleißner em[h], condições: 95°C, 3,5 MPa, água / 2% de Arkopal.

- AFM (-30°C) = rigidez ao impacto no entalhe, medido de acordo com a ISO 179-1/1eA/DIN 53453 em [kJ/m²] a -30°C

- ACN (+23°C) = rigidez ao impacto no entalhe, medido de acordo com a ISO 179-1/1eA/DIN 53453 em [kJ/m²] a +23°C.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de moldagem de polietileno, caracterizada pelo fato de ter uma distribuição de massa molar multimodal, um número de viscosidade VN_{total} , medido de acordo com a ISO/R 1191 em decalina em uma temperatura de 135°C na faixa de 260 a 340 cm^3/g e ter uma densidade em uma temperatura de 23°C na faixa de 0,94 a 0,95 g/cm^3 e uma $MFI_{190/5}$ na faixa de 1,2 a 2,1 dg/min e ser composta de 45 a 55% em peso de um homopolímero de etileno A de baixo peso molecular, de 30 a 40% em peso de um copolímero de etileno B de peso molecular elevado e de 5 a 8% em peso, com base no peso do copolímero B, de outra olefina tendo 4 a 8 átomos de carbono e 10 a 20% em peso de um copolímero de etileno C de peso molecular ultra elevado contendo 7 a 11% em peso de comonômeros com base no peso do copolímero C, onde todas as percentagens são baseadas no peso total da composição de moldagem, em que o número de viscosidade VN_1 do polietileno A de baixo peso molecular está na faixa de 70 a 90 cm^3/g , o número de viscosidade VN_2 da mistura do polímero A mais o polímero B se situa na faixa de 150 a 180 cm^3/g , e o número de viscosidade VN_3 da mistura do polímero A, polímero B mais o polímero C se situa na faixa de 260 a 340 cm^3/g .

2. Composição de moldagem de polietileno de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de 1-butenos, 1-pentenos, 1-hexenos, 1-octenos, 4-metil-1-penteno ou misturas dos mesmos estarem presentes na mesma como comonômeros.

3. Composição de moldagem de polietileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de ter um número de viscosidade VN_{total} na faixa de 280 a 320 cm^3/g .

4. Processo para a preparação de uma composição de moldagem de polietileno como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato da polimerização do monômero ser executada em suspensão em

temperaturas na faixa de 20 a 120°C, em uma pressão na faixa de 2 a 10 bar (200 a 1000 kPa) e na presença de um catalisador Ziegler altamente ativo, composto de um composto de metal de transição e de um composto organoalumínio, onde a polimerização é uma polimerização em três estágios, com a massa molar do polietileno formada em cada estágio sendo controlada em cada caso por intermédio de hidrogênio.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato da concentração de hidrogênio no primeiro estágio de polimerização ser estabelecida de forma que o número de viscosidade VN_1 do polietileno A de baixo peso molecular se situar na faixa de 70 a 90 cm³/g.

6. Uso de uma composição de moldagem de polietileno como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser para a produção de revestimentos protetores em tubos de aço, em que a composição de moldagem de polietileno ser primeiramente plastificada em um extrusor em temperaturas na faixa de 200 a 250°C e ser então extrusada através de um orifício sobre a superfície do tubo e ser resfriada naquele local.