

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2004.03.12	(73) Titular(es): BOREALIS TECHNOLOGY OY P.O.BOX 330 06101 PORVOO	FI
(30) Prioridade(s):		
(43) Data de publicação do pedido: 2005.09.14	(72) Inventor(es): BILL GUSTAFSSON LARS HOJER MAGNUS PALMLÖF PHILIPP WALTER ANNELI MALMBERG	SE SE SE DE SE
(45) Data e BPI da concessão: 2008.07.02 143/2008	(74) Mandatário: ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **TUBO DE PRESSÃO DE POLÍMERO DE ETILENO RETICULADO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO

"Tubo de pressão de polímero de etileno reticulado e processo para a sua preparação"

São descritos um tubo de pressão de polímero de etileno reticulado e um processo para a sua preparação. O tubo é caracterizado por compreender um polímero de etileno com uma densidade inferior a 950 kg/m^3 obtido por polimerização com um catalisador de um só sítio e possuindo um índice de fluidificação de cisalhamento, $\text{SHI}_{5/300}$ inferior a 20 e uma MWD <10 . O processo é caracterizado por compreender a polimerização de etileno, opcionalmente em conjunto com pelo menos um co-monómero, com um catalisador de um só sítio para proporcionar o polímero de etileno acima definido, transformação do polímero de etileno num tubo por extrusão e sua reticulação.

DESCRIÇÃO

"Tubo de pressão de polímero de etileno reticulado e processo para a sua preparação"

Campo do invento

O presente invento refere-se a um tubo de pressão de polímero de etileno reticulado com um peróxido, e a um processo para a sua preparação.

Antecedentes do invento

Actualmente, são frequentemente utilizados materiais poliméricos para tubos com vários fins, tais como transporte de fluidos, *i.e.* transporte de líquido ou gás, *e.g.* água ou gás natural, durante o qual o fluido pode estar pressurizado. Para além disso, o fluido transportado pode ter temperaturas variadas, usualmente na gama de temperatura de cerca de 0°C a cerca de 100°C. Estes tubos são preferivelmente fabricados de um plástico de poliolefina, usualmente polietileno unimodal tal como polietileno de média densidade (MDPE; densidade: 0,930-0,942 g/cm³) e polietileno de alta densidade (HDPE; densidade: 0,945-0,965 g/cm³).

De acordo com WO 00/01765, é conhecida uma composição de polímero destinada a tubos pressurizados para o transporte de gases e líquidos tais como água fria. A composição compreende um polietileno multimodal com uma densidade de 0,930-0,965 g/cm³, um MFR₅ de 0,2-1,2 g/10 min, um Mn de 8000-15000, um Mw de 180-330x10³, e um Mw/Mn de 20-35. O polietileno multimodal compreende ainda uma fracção de homopolímero de etileno de peso molecular baixo (LMW) e uma fracção de copolímero de etileno de peso molecular elevado (HMW), possuindo a referida fracção HMW um limite inferior de peso molecular de 3500, e uma relação em peso da fracção LMW para a fracção HMW de (35-55):(65:45).

De acordo com WO 03/033586, é conhecido um tubo de polímero para fluidos quentes (temperatura pelo menos 60°C, usualmente 60-100°C, tal como 70-90°C). O tubo de polímero é caracterizado por compreender um polietileno multimodal com uma fracção de peso molecular elevado (HMW) e uma fracção de peso molecular baixo (LMW) onde a referida fracção HMW tem

uma densidade de pelo menos $0,920 \text{ g/cm}^3$, e por o polietileno multimodal ter um tempo de cedência até à falha a 95°C e a $3,6 \text{ MPa}$ de pelo menos 165 h determinado de acordo com a norma DIN 16 833, e um módulo de elasticidade no máximo de 900 MPa determinado de acordo com ISO 527-2/1B.

De acordo com JP 2000009265, é conhecido um tubo de pressão de polietileno reticulado consistindo de um produto reticulado com silano. Para produção do referido tubo utiliza-se um catalisador de um só sítio e o polietileno é a resina de base.

De acordo com JP 11320651, é conhecida uma resina de polietileno modificada com um composto de silano para a produção de tubos, onde a reticulação é realizada por química de silano. É obtido um polietileno por polimerização utilizando um composto de metaloceno.

De acordo com JP 10193468, é conhecido um polietileno reticulado para produção de tubagens, onde a reticulação é realizada por química de silano. É obtido um polietileno reticulado utilizando um catalisador de polimerização de metaloceno e compostos de silano.

A reticulação melhora e.g. a resistência do polietileno à deformação por calor e deste modo tubos para aplicações de água quente, tais como tubos para aquecimento de pavimentos ou para distribuição de água quente, são usualmente fabricados de polietileno reticulado (PEX). Contudo, tubos da especialidade anterior tais como tubos de polietileno de alta densidade unimodal reticulado (HDPE-X) têm vários inconvenientes. Assim, de modo a satisfazer as elevadas procuras da assim denominada norma HDPE-X para aplicações de água quente e fria (e.g. DIN 16 892/prEN ISO 12318) é necessário utilizar polietileno de uma densidade relativamente elevada. Isto implica que o tubo resultante é relativamente rígido. Esta rigidez torna-se ainda mais pronunciada quando se aplicam camadas de barreira por cima ou no interior da parte central do tubo.

De modo a melhorar a resposta de reticulação e por isso reduzir o consumo de agente de reticulação, e.g. peróxido, quando da reticulação de tubos de polietileno, é geralmente desejado utilizar um polímero de etileno de índice de fluidez

(MFR, *melt flow rate*) relativamente baixo, *i.e.* peso molecular elevado. No entanto, isto resulta no inconveniente de pobres características de processamento, *i.e.* uma velocidade linear reduzida na extrusão.

Outro problema que pode surgir é uma resistência à fusão (*melt strength*) insuficiente quando se utilizam polímeros possuindo um MFR mais elevado de modo a conseguir melhores características de extrusão. Num sistema de fabricação de tubo, onde tubos são extrudidos e reticulados num sistema separado, é requerida resistência à fusão para manter estabilidade dimensional do tubo não reticulado, parcialmente fundido, até este ficar reticulado. No pior caso, falta de resistência à fusão significa que pode não ser possível preparar um tubo a partir do polímero, porque o tubo formado de polímero colapsa quando este sai da extrusora. Resinas de MFR mais elevado têm também características de reticulação mais pobres, o que resulta em se ter de utilizar uma maior quantidade de agente de reticulação ou uma dose mais forte de irradiação.

É um objecto do presente invento eliminar ou aliviar os problemas acima mencionados da especialidade anterior e proporcionar uma composição de polímero com resposta à reticulação e flexibilidade melhoradas e com boas características de transformação em tubo.

Sumário do invento

De acordo com o presente invento, constatou-se que os problemas e inconvenientes acima mencionados de tubos de polímero de PE reticulado para fluidos, tais como água fria e quente, podem ser ultrapassados ou mitigados utilizando uma composição de polímero específica para o tubo. Mais particularmente, o polímero é um polímero de etileno preparado por polimerização catalisada por um catalisador de um só sítio e possuindo uma densidade baixa e uma distribuição estreita de pesos moleculares. A utilização de um polímero de etileno catalisado por um catalisador de um só sítio proporciona um melhor desempenho em testes de pressão, para um dado nível de densidade, do que os materiais correspondentes da especialidade anterior. Deste modo, pode-se utilizar um polímero de densidade mais baixa o que resulta num tubo mais flexível. Para além disso, um polímero de

densidade mais baixa requer também menos energia para fundir o que é benéfico no que se refere a custos para o processo de fabricação de tubo. Adicionalmente, pela utilização de um polímero de MFR baixo catalisado por um catalisador de um só sítio, é necessária uma menor quantidade de agente de reticulação para atingir o grau de reticulação requerido. Em alternativa, pode-se utilizar uma resina de peso molecular mais baixo, atingindo-se ainda assim um grau de reticulação elevado. O peso molecular mais baixo significa que se podem conseguir características de processamento melhoradas em extrusão conduzindo a uma melhoria da velocidade de produção.

Assim, de acordo com um aspecto, o presente invento proporciona um tubo de pressão de polímero de etileno reticulado com um peróxido, caracterizado por compreender um polímero de etileno com uma densidade inferior a 950 kg/m^3 obtido por polimerização com um catalisador de um só sítio e possuindo um índice de fluidificação de cisalhamento (*shear thinning index*), $\text{SHI}_{5/300}$ inferior a 20 e uma $\text{MWD} < 10$.

De acordo com outro aspecto, o presente invento proporciona um processo de preparação de um tubo de polímero de etileno reticulado com um peróxido, caracterizado por compreender a polimerização de etileno, opcionalmente em conjunto com pelo menos um co-monómero, com um catalisador de um só sítio para proporcionar um polímero de etileno com uma densidade inferior a 950 kg/m^3 e possuindo um índice de fluidificação de cisalhamento, $\text{SHI}_{5/300}$ inferior a 20, transformação do polímero de etileno num tubo por extrusão e sua reticulação.

Outras características distintivas e vantagens do invento manifestar-se-ão a partir da descrição seguinte e das reivindicações apenas.

Descrição detalhada do invento

Uma característica crítica do presente invento é que o polímero de etileno é obtido por polimerização catalisada por catalisador de um só sítio. Como é bem conhecido de um técnico especialista, um catalisador de um só sítio (SSC, *single-site catalyser*) é um tipo de catalisador com apenas um tipo de sítio activo que produz polímeros como uma distribuição de pesos moleculares estreita e com uma

distribuição de co-monomero uniforme. Exemplos típicos de catalisadores de um só sítio são catalisadores de metalloceno que contêm um composto de metalloceno de um metal de transição. Catalisadores de um só sítio, tais como catalisadores de metalloceno, são bem conhecidos do especialista e deste modo não deverão necessariamente descrições particulares adicionais no que se refere a este aspecto. Como exemplo, podem-se mencionar porém os catalisadores de um só sítio preferidos seguintes:

Catalisador I: o complexo de metalloceno de dicloreto de bis-(n-butilciclopentadienil)háfio $[(n\text{-BuCp})_2\text{HfCl}_2]$;

Catalisador II: o complexo de metalloceno de dicloreto de bis-(n-butilciclopentadienil)zircónio $[(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2]$; e

Catalisador III: o complexo de metalloceno de dibenzilo de bis-(n-butilciclopentadienil)háfio $[(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$.

O co-catalisador preferido a ser utilizado com estes catalisadores de um só sítio é metilaluminoxano (MAO).

Preferivelmente, o catalisador está suportado num transportador, tal como sílica.

A resina preparada pela polimerização catalisada por um catalisador de um só sítio do invento é um polímero de etileno. Este polímero de etileno pode ser um homopolímero de etileno ou um co-polímero.

O polímero de etileno é pelo menos unimodal. Assim, pode ser unimodal ou multimodal. O "carácter modal" de um polímero refere-se à forma da sua curva de distribuição de pesos moleculares, *i.e.* o aspecto do gráfico da fracção de peso de polímero em função do seu peso molecular. Se o polímero é produzido num processo em vários reactores, utilizando reactores acoplados em série e/ou com refluxo utilizando diferentes condições em cada reactor, as diferentes fracções produzidas nos diferentes reactores terão cada uma a sua própria distribuição de peso molecular. Quando as curvas de distribuição de peso molecular a partir destas fracções são sobrepostas na curva de distribuição de peso molecular, para o produto de polímero resultante total, essa curva mostrará dois ou mais máximos ou pelo menos estará distintamente

alargada em comparação com as curvas para as fracções individuais. Um tal produto de polímero, produzido em duas ou mais zonas de reacção, é denominado bimodal ou multimodal dependendo do número de zonas. Na descrição seguinte, todos os polímeros assim produzidos em dois ou mais reactores são denominados "multimodais". É de notar aqui que também as composições químicas das diferentes fracções podem ser diferentes. Assim uma ou mais fracções podem consistir de um co-polímero de etileno, enquanto uma ou mais outras podem consistir de homopolímero de etileno.

Preferivelmente, o polímero de etileno é unimodal ou bimodal. Muito preferivelmente é unimodal.

Quando o polímero de etileno é um co-polímero e inclui um co-monómero, tal como e.g. um polímero de etileno bimodal compreendendo uma fracção de peso molecular baixo de homopolímero de etileno e uma fracção de peso molecular elevado de um co-polímero de etileno, o co-monómero pode ser seleccionado entre várias alfa-olefinas com 3-8 átomos de carbono e co-polímeros polinsaturados lineares e substituídos. Também, a utilização de dienos como co-monómeros aumenta o nível de insaturação no polímero e assim é uma forma de melhorar adicionalmente as características de reticulação. Preferivelmente, o co-monómero é seleccionado entre o grupo consistindo de 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1,7-octadieno e 7-metil-1,6-octadieno. A quantidade de co-monómero é preferivelmente tal que compreende 0-3% molar, mais preferivelmente 0-1,5% molar e muito preferivelmente 0-0,5% molar do polímero de etileno.

As proporções das fracções de peso molecular baixo e peso molecular elevado (também conhecidas como o "split" entre as fracções) deverão ser seleccionadas adequadamente. Mais particularmente, prefere-se que a proporção em peso entre a fracção de peso molecular baixo e a fracção de peso molecular elevado se situe na gama de (30-70):(70-30), mais preferivelmente (40-60):(60-40).

Para a preparação do polímero de etileno do presente invento podem-se utilizar processos de polimerização bem conhecidos dos especialistas, com a condição de o catalisador ser um catalisador de um só sítio como acima descrito.

O tubo de polímero do presente invento é reticulado com peróxido. A reticulação de polietileno é previamente conhecida. Esta reticulação pode ser realizada de várias formas, tais como reticulação por radiação, reticulação com um peróxido, reticulação com grupos reticuláveis, reticulação com ionómero, ou combinações destes procedimentos. Na reticulação por radiação, a reticulação ocorre pelo facto de o polímero ser irradiado com radiação de alta energia, tal como radiação de electrões, enquanto na reticulação com um peróxido, a reticulação ocorre pela adição de compostos de peróxido, tais como peróxido de dicumilo, que formam radicais livres. Na reticulação com grupos reticuláveis, grupos reactivos são inseridos no plástico, os referidos grupos reagindo uns com os outros enquanto desenvolvem ligações covalentes. Na reticulação com ionómero, o polímero contém grupos ionizáveis, que reagem com reagentes de reticulação iónicos, polivalentes, enquanto desenvolvem ligações iónicas.

A reticulação no presente invento é conseguida por reticulação com um peróxido.

Uma particularidade caracterizante do polímero de etileno do presente invento é que este tem uma densidade baixa inferior a 950 kg/m^3 , preferivelmente no máximo 947 kg/m^3 , e muito preferivelmente $932\text{-}947 \text{ kg/m}^3$. Esta densidade baixa, que é tornada possível pela polimerização do polímero de etileno catalisada pelo catalisador de um único sítio, tem baixas vantagens. A baixa densidade do polímero significa que o tubo preparado a partir deste é mais flexível. Isto é importante *inter alia* para tubos destinados, e.g. para aquecimento de pavimentos. Adicionalmente, uma densidade mais baixa da resina de base de polímero de etileno significa uma cristalinidade mais baixa que por sua vez significa que é requerida menos energia para fundir o polímero. Isto resulta numa velocidade de produção melhorada quando se fabrica o tubo. Além do mais e o mais importante, o polímero de etileno catalisado por um catalisador de um só sítio de baixa densidade/cristalinidade do presente invento proporciona surpreendentemente o mesmo desempenho ou um desempenho melhorado no teste de pressão como os materiais da especialidade anterior com densidade/cristalinidade mais elevadas. Outra forma de exprimir isto é que se pode obter um certo desempenho no teste de pressão com um tubo mais flexível de acordo com o presente invento do que com um material tradicional com densidade e cristalinidade mais elevadas.

O polímero de etileno catalisado com um catalisador de um só sítio do presente invento tem uma distribuição de pesos moleculares mais estreita conforme definida pelo seu índice de fluidificação de cisalhamento (SHI). O SHI é a razão da viscosidade complexa (η^*) a duas tensões de corte diferentes e é uma medida da largura (ou estreiteza) da distribuição de pesos moleculares. De acordo com o presente invento, o polímero de etileno tem um índice de fluidificação de cisalhamento $SHI_{5/300}$, i.e. uma razão entre a viscosidade complexa a 190°C e para uma tensão de corte de 5 kPa (η^*_{5}) e a viscosidade complexa a 190°C e para uma tensão de corte de 300 kPa (η^*_{300}), inferior a 20, preferivelmente inferior a 15.

Outra forma de medir a distribuição de pesos moleculares (MWD) é por GPC. Os pesos moleculares aparentes (M_w e M_n) e a distribuição de pesos moleculares (MWD, M_w/M_n) foram determinados utilizando um aparelho Waters 150CV+ equipado com detectores de índice de refração (RI) e viscosidade intrínseca. As amostras foram dissolvidas em triclorobenzeno e as medições foram efectuadas a 140°C. O GPC foi calibrado com padrões de poliestireno de MWD estreita e a curva de calibração foi convertida em polietileno linear utilizando as constantes de Mark-Houwink.

A distribuição de pesos moleculares (valor de MWD) conforme medida pelo processo de GPC acima explicado é, de acordo com o presente invento, inferior a 10, preferivelmente inferior a 7 e muito preferivelmente inferior a 5. A distribuição de pesos moleculares estreita do polímero de etileno do presente invento proporciona o benefício de características de reticulação melhoradas, i.e. é requerido menos peróxido ou radiação para obter um certo grau de reticulação em comparação com polímeros para tubos conhecidos tais como polímeros catalisados por CrO_3 . Alternativamente, para uma quantidade predeterminada de peróxido ou irradiação, pode-se utilizar um polímero de peso molecular mais baixo (MFR mais elevado). De acordo com o presente invento, a ausência da cauda de peso molecular muito baixo nos polímeros de catalisador de um só sítio resulta em características de reticulação melhoradas. Polímeros de peso molecular baixo requerem uma quantidade mais elevada de peróxido para conseguir uma estrutura de rede eficiente.

Uma outra característica preferida do presente invento é que este permite a utilização de um polímero de etileno de peso molecular baixo catalisado por um catalisador de um só sítio obtendo-se ainda uma boa resposta de reticulação. Isto é ilustrado pela viscosidade complexa para uma tensão de corte de 5 kPa/190°C, $\eta^*(5 \text{ kPa}, 190^\circ\text{C})$, que é uma medida indirecta do peso molecular. Acima de um peso molecular crítico M_c , a baixa viscosidade de velocidade de cisalhamento (*shear rate viscosity*) de massas fundidas de polímero linear aumenta exponencialmente com o peso molecular, *i.e.* $\eta_0 = KM_w^{3,4}$ (ver Dealy, J.M. e Wissburn K.F., *Melt rheology and its role in plastics processing*, Van Nostrand Rheinhold, New York, 1990). De acordo com uma concretização preferida do invento, o polímero de etileno tem uma viscosidade complexa para uma tensão de corte de 5 kPa/190°C, $\eta_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}^*$, de pelo menos 5000 Pa.s, mais preferivelmente pelo menos 25000 Pa.s.

Ainda de acordo com outra particularidade preferida do invento, o polímero de etileno tem um MFR₂₁ de 0,1-40 g/10 min, mais preferivelmente 0,1-15 g/10 min. O MFR ou índice de fluidez (*melt flow rate*) é determinado de acordo com a ISO 1133 e é indicado em g/10 min. O MFR é uma indicação da fluidez, e por isso das características de processamento, do polímero. Quanto mais elevado for o índice de fluidez, menor a viscosidade do polímero. O MFR é determinado a 190°C e para diferentes cargas tais como 2,16 kg (MFR₂), 5,0 kg (MFR₅) ou 21,6 kg (MFR₂₁).

Geralmente, os tubos de polímero são fabricados por extrusão, ou, numa menor extensão, por moldagem por injeção. Uma instalação convencional para extrusão por parafuso de tubos de polímero PEX compreende uma extrusora de parafuso simples ou duplo, uma fieira, um dispositivo de calibração, uma unidade de reticulação, equipamento de arrefecimento, um dispositivo de tracção, e um dispositivo para corte ou para enrolamento do tubo. O polímero, pré-embebido com uma quantidade adequada de peróxido, é extrudido num tubo a partir da extrusora e depois o tubo é reticulado na unidade de reticulação. Este passo do processo requer que o tubo tenha resistência à fusão suficiente tal que o tubo não reticulado não colapse antes de atingir a unidade de reticulação. Esta técnica de extrusão por parafuso é bem conhecida do especialista e deste modo não serão aqui necessárias descrições particulares adicionais no que se refere a este aspecto.

Outro tipo de extrusão de tubos de polímero é a denominada extrusão por pistão, onde pó de polímero embebido em peróxido é carregado de modo descontínuo num cilindro de extrusão e comprimido com um pistão na zona aquecida do cilindro de extrusão. A fusão e a reticulação do polímero ocorrem simultaneamente. Após uma carga ter sido pressionada o pistão é levantado, o tubo reticulado é expelido e outra carga de polímero é doseada para dentro do cilindro de extrusão.

O tubo do presente invento é preparado por extrusão e mais particularmente por extrusão por parafuso ou extrusão por pistão. Tubos reticulados com um peróxido são preparados por extrusão por parafuso ou extrusão por pistão, enquanto os tubos reticulados por irradiação são preparados apenas por extrusão por parafuso.

Como acima indicado, um problema que pode ser encontrado, particularmente quando se aumenta a produção por utilização de um polímero possuindo um MFR mais elevado, quando se extrude um tubo de polímero e se reticula este numa unidade de reticulação a jusante, separada, é que o polímero moldado que deixa a extrusora tem resistência insuficiente à fusão. Isto pode resultar em o polímero moldado colapsar pelo que não é possível preparar um tubo.

De acordo com uma concretização preferida do invento, este problema de resistência à fusão insuficiente é ultrapassado por adição ao polímero, antes da extrusão, de uma pequena quantidade de peróxido, de modo a decompor o peróxido durante a extrusão, e introdução de ramificações de cadeia longa no polímero. As ramificações de cadeia longa introduzidas durante a extrusão proporcionam ao polímero que deixa extrusora resistência à fusão melhorada tal que o tubo moldado não colapsa, mas mantém a sua forma até atingir a unidade de reticulação a jusante, onde é reticulado até ao grau de reticulação final. O peróxido adicionado para introduzir ramificações de cadeia longa deverá ter uma temperatura de decomposição inferior a cerca de 150°C de modo a decompor-se prontamente durante a extrusão. A quantidade adicionada deste peróxido deverá ser suficiente para introduzir a quantidade desejada de ramificações de cadeia longa, e deverá ser preferivelmente inferior a 500 ppm, mais preferivelmente 50-500 ppm, e ainda mais preferivelmente 100-500 ppm. O peróxido utilizado para a reticulação do tubo na

unidade de reticulação a jusante deverá ter uma temperatura de decomposição mais elevada, tal como pelo menos 150°C, preferivelmente pelo menos 160°C, e mais preferivelmente 160-200°C. A temperatura de decomposição mais elevada deste segundo peróxido deverá assegurar que este não se decompõe prematuramente durante a extrusão do polímero.

De modo a facilitar adicionalmente a compreensão do invento, este será agora ilustrado através de exemplos não limitativos de concretizações preferidas bem como através de exemplos comparativos fora do invento.

Exemplos

Exemplo 1

Num reactor de polimerização de 17 litros polimerizou-se etileno com o Catalisador I suportado em sílica acima identificado com MAO como co-catalisador num polímero de etileno unimodal (SSPE R2). Prepararam-se quatro lotes de polímero e combinaram-se por mistura a seco em 10 kg de polímero. O meio de polimerização era isobutano, temperatura 90°C, pressão parcial de etileno 7,5 bar e alimentação contínua de etileno.

O polímero resultante tinha uma densidade (ISO 1183-1987 E) de 940 kg/m³, um SHI_{5/300} de 4,5, uma $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 114200 Pa.s, um MFR₂₁ de 1,2 g/10 min, um M_w (GPC) de 280000 g/mole, e um valor de MWD de 2,3. O teor em gel do polímero (determinado de acordo com ASTM D 2765) era 98% com 0,4% de peróxido, di-terc-butyl-peróxido (DTBP).

Exemplo 2

Num reactor de polimerização 8 litros polimerizou-se etileno em isobutano, 54°C, pressão parcial de etileno 9,8 bar e alimentação contínua de etileno num polietileno unimodal com o Catalisador III acima identificado com MAO como co-catalisador. Foram produzidos e combinados dez lotes.

O polímero resultante tinha uma densidade de 946 kg/m³, SHI_{5/300} de 4,0, $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 101500 Pa.s, um MFR₂₁ de 1,0 g/10 min, um M_w (GPC) de 315000 g/mole, e uma MWD de 2,3.

Exemplo 3

Num reactor de polimerização de 17 litros polimerizou-se etileno com o Catalisador II suportado em sílica acima identificado com MAO como co-catalisador num polímero de etileno unimodal (SSPE R3). Prepararam-se quatro lotes de polímero e combinaram-se por mistura a seco em 10 kg de polímero. Meio isobutano, temperatura 90°C, pressão parcial de etileno 7,5 bar. Alimentação contínua de etileno e hidrogénio.

O polímero resultante tinha uma densidade de 952 kg/m³, um SHI_{5/300} de 3,2, uma $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 5200 Pa.s, um MFR₂₁ de 31 g/10 min, um M_w (GPC) de 120000 g/mole, e uma MWD de 2,2. O teor em gel do polímero (determinado de acordo com ASTM D 2765) era 49% com 0,4% peróxido, DTBP, e 81% com 0,7% de peróxido.

Exemplo 4

Num reactor de polimerização de 8 litros polimerizou-se etileno com o Catalisador I suportado em sílica acima identificado com MAO como co-catalisador num polímero de etileno bimodal (SSPE 2157-6). Prepararam-se seis lotes de polímero e combinaram-se por mistura a seco.

O polímero resultante tinha uma densidade de 946,9 kg/m³, um SHI_{5/300} de 9,2, uma $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 20500 Pa.s, um MFR₂₁ de 10,5 g/10 min, um M_w (GPC) de 160000 g/mole e uma MWD de 3,4. O teor em gel do polímero (determinado de acordo com ASTM D 2765) era 65% com 0,4% de peróxido, DTBP e 87% com 0,7% de peróxido.

Exemplo 5

Utilizaram-se polímeros do presente invento e polímeros comparativos da especialidade anterior para preparar tubos reticulados. Os polímeros utilizados foram como se segue:

Polímero A (SSPE resina R2): o polímero do Exemplo 1;

Polímero B (SSPE R8-2): o polímero do Exemplo 2;

Polímero C (SSPE 40927): Num reactor de polimerização de 8 litros polimerizou-se etileno em dois passos com Catalisador III suportado em sílica com isobutano como o meio de reacção e uma temperatura de polimerização de 75°C. A pressão de polimerização total era 19,3 bar no primeiro passo. Utilizou-se hidrogénio numa quantidade para dar um polímero com um MFR₂ de 100 g/10 min. No segundo passo, produziu-se um co-polímero de peso molecular elevado com o co-monómero 1-hexeno. Produziram-se dez lotes e misturaram-se a seco até 10 kg. O polímero tinha uma densidade de 947,5 kg/m³, uma $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 28000 Pa.s, um MFR₂₁ de 2,4 g/10 min, um SHI_{5/300} de 12,5, um M_w de 210000 e uma MWD de 7,0.

O polímero foi reticulado e processado em tubos 16×2 mm tubos num processo de extrusão por parafuso PEX-a com uma unidade de reticulação separada. A massa fundida de polímero não reticulado tinha resistência à fusão suficiente após sair da extrusão.

Polímero D (SSPE 40913): Num reactor de polimerização de 8 litros polimerizou-se etileno com Catalisador III suportado em sílica com isobutano como o meio de reacção e uma temperatura de polimerização de 96°C. A pressão parcial de etileno era 7,2 bar. A alimentação de etileno era contínua com 45 ppm de H₂. Foram produzidos e combinados dez lotes. O polímero tinha uma densidade de 947 kg/m³, uma $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 39900 Pa.s, um MFR₂₁ de 2,2 g/10 min, um SHI_{5/300} de 3,9, um M_w de 240000 e uma MWD de 2,3.

O polímero foi reticulado e processado em tubos 16×2 mm tubos num processo de extrusão por parafuso PEX-a com uma unidade de reticulação separada. O material polimérico tinha boas características de reticulação e o teor em gel dos tubos era 79% com 0,5% de peróxido, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexino (DYBP).

Polímero E (SSPE 5340), fora do âmbito do invento: preparou-se um polímero unimodal num processo em suspensão com catalisador III. O polímero tinha uma densidade de 934 kg/m³, uma $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 6770 Pa.s, um MFR₂ de 0,9 g/10 min, um MFR₂₁ de 20 g/10 min, um SHI_{5/300} de 4,7, um M_w de 142000 e uma MWD de 3,1. Extrudiu-se o polímero em tubos de 32 mm e depois reticularam-se os tubos por irradiação: O teor em gel era 70,5% para uma dose de irradiação de 120 kGy e 75% para uma dose de irradiação de 140 kGy.

Polímero F (SSPE 1611), fora do âmbito do invento: preparou-se um polímero bimodal num processo de suspensão-fase gasosa com catalisador I. O primeiro componente foi um homopolímero de etileno com $MFR_2 = 13$. No segundo passo, 1-hexeno serviu como um co-monomero. O material polimérico tinha uma densidade de 932 kg/m^3 , uma $\eta_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}^*$ de 6900 Pa.s , um MFR_2 de $1,1 \text{ g/10}$, um MFR_{21} de 28 g/10 min , um $SHI_{5/300}$ de $6,3$, um M_w de 150000 e MWD de $3,5$. Extrudiu-se o polímero em tubos de 32 mm e depois reticularam-se os tubos por irradiação: O teor em gel era 63% para uma dose de irradiação de 160 kGy .

Exemplo Comparativo 1

Polímero G: um polímero de etileno unimodal comparativo catalisado por CrO_3 com uma densidade de 955 kg/m^3 , uma $\eta_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}^*$ de 374800 Pa.s , um MFR_{21} de 3 g/10 min , e um $SHI_{5/300}$ de 91 . O teor em gel do polímero (determinado de acordo com ASTM D 2765) era 98% com $0,4\%$ de peróxido, DTBP.

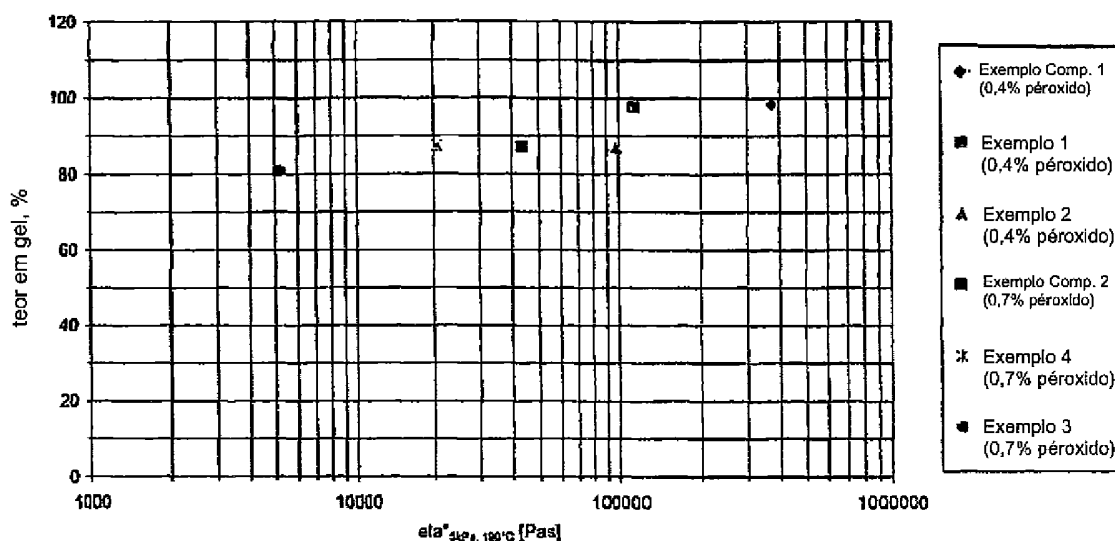
Exemplo Comparativo 2

Polímero H: um polímero de etileno unimodal comparativo catalisado por CrO_3 com uma densidade de 956 kg/m^3 , uma $\eta_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}^*$ de 43400 Pa.s , um MFR_{21} de 11 g/10 min , e um $SHI_{5/300}$ de 33 . O teor em gel do polímero (determinado de acordo com ASTM D 2765) era 87% com $0,7\%$ de peróxido.

Exemplo Comparativo 3

Polímero I: um polímero de etileno unimodal comparativo catalisado por CrO_3 com uma densidade de 944 kg/m^3 , uma $\eta_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}^*$ de 50400 Pa.s , um MFR_{21} de 10 g/10 min , e um $SHI_{5/300}$ de 38 .

Características de reticulação



Devido à sua estreiteza, os polímeros do invento reticulam-se de modo eficiente numa gama larga de viscosidade. Por exemplo, para um teor fixo em peróxido pode utilizar-se uma resina de viscosidade mais baixa e o grau de reticulação será ainda o mesmo (compare os Exemplos 3 e 4 com o Exemplo Comparativo 2; e o Exemplo 1 com o Exemplo Comparativo 1). Alternativamente, utilizando uma resina de viscosidade ligeiramente mais elevada, pode-se utilizar menos peróxido para obter um certo grau de reticulação (compare o Exemplo 2 com o Exemplo Comparativo 2).

Desempenho sob pressão

Material do Exemplo 1 (R2) foi processado em tubos de 16×2 mm num processo RAM/Engel. O teor em gel dos tubos era 92%.

Material do Exemplo 2 (R8-2) foi processado em tubos de 16×2 mm num processo RAM/Engel. O teor em gel dos tubos era 78%.

Polímero do Exemplo E (5340), fora do âmbito do invento, foi extrudido em tubos de 32 mm e depois reticularam-se os tubos por irradiação. O teor em gel dos tubos era 70,5%.

Polímero do Exemplo F (1611), fora do âmbito do invento, foi extrudido em tubos de 32 mm e depois reticularam-se os tubos por irradiação. O teor em gel dos tubos era 63%.

Testaram-se os tubos quanto a resistência à pressão e flexibilidade. Os testes de resistência à pressão foram realizados de acordo com a DIN 16892/prEN 12318 a 95°C e a uma tensão no aro de 4,8; 4,6 e 4,4 MPa, respectivamente. O requisito para estas condições é um tempo de cedência respectivamente de pelo menos 1 h; 165 h e 1000 h, num tubo reticulado $\geq 70\%$ (peróxido); $\geq 60\%$ (irradiação). Os resultados são apresentados na Tabela 1. Conclui-se que os tubos reticulados preparados a partir do material de acordo com o invento satisfazem os requisitos. Por exemplo, o material A (densidade da resina de base 940) proporcionou os resultados de 18, 918 e >4850 horas para 4,8, 4,6 e 4,4, respectivamente.

Tabela 1

Tubo PEX fabricado de	Densidade de resina de base kg/m ³	SHI _{5/300}	Sistema de catalisador	Temp. °C	Resistência à pressão a 4,4 MPa (h)	Resistência à pressão a 4,6 MPa (h)	Resistência à pressão a 4,8 MPa (h)
Polímero A (invento)	940	4,5	Um só sítio	95	>4847	918	18
Polímero B (invento)	946	4,0	Um só sítio	95		>933	>858
Polímero E (fora do âmbito do invento)	934	4,7	Um só sítio	95		>200	4

É evidente da Tabela 1 que, devido à sua estreiteza reológica, os polímeros do invento permitem a utilização de uma menor densidade do polímero de base satisfazendo no entanto ainda os requisitos de resistência à pressão. Adicionalmente, podem-se também utilizar materiais possuindo uma viscosidade menor, possuindo ainda características de reticulação suficientes.

Flexibilidade

A flexibilidade do tubo foi determinada por um teste do módulo de flexão E. O módulo de flexão E de amostras de tubo reticulado foi determinado numa linha teste de flexão i de 3 pontos de acordo com a ISO 178, velocidade de teste 2 mm/min. Para o teste, cortaram-se amostras rectangulares de 2,5×6 mm a partir dos tubos reticulados de 16 mm de diâmetro na direcção longitudinal. As amostras foram analisadas com o

lado convexo para cima. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2

	Densidade de resina de base kg/m ³	Módulo E da amostra de tubo	Densidade da amostra de tubo kg/m ³
Ex. Comp. 1	955	382 (teor em gel 84%)	934,4 (teor em gel 84%)
Ex. Comp. 3	944		929,6 (teor em gel 81%)
Exemplo 1	940	251 (teor em gel 92%)	925,7 (teor em gel 92%)
Exemplo 2	946	336 (teor em gel 78%)	927 (teor em gel 78%)

Tubos reticulados de acordo com o Exemplo Comparativo 1 são rígidos e satisfazem os requisitos dos testes de pressão das normas relevantes. Os tubos reticulados do Exemplo Comparativo 3 são mais flexíveis mas não satisfazem os requisitos de desempenho sob pressão. Os tubos reticulados do Exemplo 1 e 2 são flexíveis e satisfazem os requisitos de desempenho sob pressão.

Embora o invento tenha sido acima descrito por referência a um polímero de etileno especificado, deverá ser entendido que este polímero de etileno pode incluir vários aditivos tais como cargas, antioxidantes, estabilizadores de UV, auxiliares de processamento, etc. como é conhecido e convencional na especialidade. Adicionalmente, o tubo fabricado do polímero de etileno especificado pode ser um tubo de uma só camada ou pode formar parte de um tubo de múltiplas camadas incluindo camadas adicionais doutros materiais de tubo.

Lisboa, 2008-07-11

REIVINDICAÇÕES

1. Tubo de pressão de polímero de etileno reticulado com um peróxido, que compreende um polímero de etileno com uma densidade inferior a 950 kg/m^3 obtido por polimerização com um catalisador de um só sítio e possuindo um índice de fluidificação de cisalhamento, $\text{SHI}_{5/300}$ inferior a 20 e uma $\text{MWD} < 10$.

2. Tubo de acordo com a reivindicação 1, onde o polímero de etileno tem um índice de fluidificação de cisalhamento, $\text{SHI}_{5/300}$ inferior a 15.

3. Tubo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, onde o polímero de etileno tem uma viscosidade complexa para uma tensão de corte de $5 \text{ kPa/190}^\circ\text{C}$, $\eta_{5 \text{ kPa/190}^\circ\text{C}}^*$, de pelo menos 5000 Pa.s .

4. Tubo de acordo com a reivindicação 3, onde o polímero de etileno tem uma viscosidade complexa para uma tensão de corte de $5 \text{ kPa/190}^\circ\text{C}$, $\eta_{5 \text{ kPa/190}^\circ\text{C}}^*$, de pelo menos 25000 Pa.s .

5. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, onde o polímero de etileno tem uma densidade de $928\text{-}947 \text{ kg/m}^3$.

6. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o polímero de etileno tem um MFR_{21} de $0,1\text{-}40 \text{ g/10 min}$, preferivelmente $0,1\text{-}15 \text{ g/10 min}$ e muito preferivelmente $0,5\text{-}4 \text{ g/10 min}$.

7. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o tubo de $16 \times 2 \text{ mm}$ reticulado tem um módulo de flexão E inferior a 350 MPa .

8. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o polímero de etileno é multimodal, preferivelmente bimodal.

9. Processo de preparação de um tubo de pressão de polímero de etileno reticulado, que compreende polimerização de etileno, opcionalmente em conjunto com pelo menos um comonómero, com um catalisador de um só sítio para proporcionar um polímero de etileno com uma densidade inferior a 950 kg/m^3

e possuindo um índice de fluidificação de cisalhamento, $SHI_{5/300}$ inferior a 20, transformação do polímero de etileno num tubo por extrusão e sua reticulação.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, onde o etileno é polimerizado em pelo menos dois passos de polimerização para proporcionar um polímero de etileno multimodal, preferivelmente bimodal.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, onde o polímero de etileno é reticulado num passo de reticulação separado após a extrusão.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, onde um peróxido que se decompõe durante a extrusão é adicionado ao polímero de etileno antes da extrusão, para melhorar a resistência à fusão.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, onde o peróxido que se decompõe durante a extrusão é adicionado numa quantidade inferior a 500 ppm.

Lisboa, 2008-07-11