



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

(11) BR 112014016166-6 B1



(22) Data do Depósito: 21/12/2012

(45) Data de Concessão: 09/02/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE BIMODAL, TUBO COMPREENDENDO REFERIDA COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE BIMODAL COM ALTA RESISTÊNCIA À FUSÃO MELHORADA

(51) Int.Cl.: C08L 23/04.

(30) Prioridade Unionista: 29/12/2011 US 61/631,209.

(73) Titular(es): INEOS OLEFINS & POLYMERS USA, A DIVISION OF INEOS USA LLC.

(72) Inventor(es): JOSHUA ALLEN COTTLE; MARK ANTHONY GESSNER; ROBERT ERNEST SANDER; LUC DHEUR.

(86) Pedido PCT: PCT US2012071432 de 21/12/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/101767 de 04/07/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/06/2014

(57) Resumo: RESINAS E COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE BIOMODAL COM PROPRIEDADES MELHORADAS E MÉTODOS DE PRODUZIR E USAR AS MESMAS. A presente descrição é relacionada a composições de polímero de polietileno de alta densidade biomodal com alta resistência a fusão melhorada e boa processabilidade compreendendo uma resina de base a qual tem uma densidade de cerca de 845 kg/m³ a cerca de 955 kg/m³, e compreende um polímero de etileno (A) tendo uma densidade de pelo menos cerca de 968 kg/m³, em uma quantidade variando de 45% a 55% em peso e um polímero de etileno (B) tendo uma densidade menor que a densidade de polímero (A) em que dita composição tem uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 0,01 a rad/s variando de cerca de 200 a cerca de 450 kPa.s e uma viscosidade complexa em um a taxa de cisalhamento de 100 rad/s variando de cerca de 1900 a 2500 Pa.s. A presente descrição também refere-se a métodos de produzir e usar as presentes composições, e a artigos feitos da composição, e preferivelmente, a tubos e acessórios.

"COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE BIMODAL, TUBO COMPREENDENDO REFERIDA COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE BIMODAL COM ALTA RESISTÊNCIA À FUSÃO MELHORADA"

[001] Esse pedido reivindica a prioridade do pedido de patente provisório U.S de número 61/631.209 depositado em 29 de dezembro de 2011, a descrição da qual é expressamente aqui incorporada por referência em sua totalidade.

[002] A presente descrição refere-se a resinas polietileno, mais particularmente aquelas que são adequadas para uso como tubos, conexões de tubo ou acessórios, e processo para produzir tais resinas. A presente descrição também se refere ao uso de compostos de polietileno compreendendo tais resinas para a fabricação de tubos ou acessórios para tubos, e aos próprios acessórios.

[003] Para muitas aplicações de polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno com maior resistência, força e resistência à quebra sob tensão ambiental (ESCR) é desejável. No contexto da fabricação de tubo espesso de parede de grande diâmetro, resistência à fusão aumentada ajuda a prevenir tendo o material de polímero fluxo a jusante devido aos produzidos da gravidade. Materiais que se curvam produzem tubo com paredes mais espessas do tubo sobre o fundo do tubo e uma distribuição mais fina da parede sobre o topo do tubo. Padrões industriais para tubo definem limites de variação máxima permitida na espessura da parede. Assim, uso de polímeros com altas características de curvatura pode resultar na produção de tubos que não se enquadram ou não são capazes de satisfazer

certos padrões. Um aumento da resistência à fusão do polímero, e por sua vez uma redução na curvatura, pode ser realizado por uma ramificação de cadeia longa no polímero. A longa ramificação previne o material de se curvar conforme o material saiu da extrusoria do tubo, antes que ele entre no tanque de resfriamento a vácuo.

[004] A presente descrição também é direcionada a composições com uma boa resistência à curvatura. A descrição também é direcionada a composição adequada para aplicações em que maior resistência à fusão com baixo cisalhamento do polímero fundido seria benéfico incluindo moldagem por sopro, folha extrudada e aplicações de película. Em uma modalidade, as composições da presente descrição são usadas para a produção de tubos e acessórios. Resinas para tubo requerem alta rigidez (resistência à deformação de ruptura), combinada com uma alta resistência contra crescimento lento de trincas, assim como a rápida propagação de trincas produzindo resistência ao impacto. Tubos de polietileno são amplamente usados já que eles são leves e podem ser facilmente reunidos por soldadura por fusão. Tubos de polietileno também têm boas flexibilidade e resistência ao impacto, e são livres de corrosão. Contudo a menos que eles sejam reforçados, eles são limitados em sua resistência hidrostática pela baixa tensão de ruptura inerente de polietileno. É geralmente aceito que quanto maior a densidade do polietileno, maior será a resistência hidrostática a longo prazo. ISO 9080, ISO 12162, ASTM D883 ASTM D3350 descrevem as classificações de tubos de acordo com as especificações PE100 e PE471.

[005] Um requisito para tais tubos é ter resistência muito boa a longo prazo como medida pela classificação de "Resistência mínima requerida" (MRS). A extrapolação de acordo com ISO 9080 mostra que eles têm uma tensão a 20°C/ 50 anos extrapolada em um nível inferior esperado (97,5% de nível de confiança - "LPL") de pelo menos 8 e 10 MPa; tais resinas têm uma classificação MRS de MRS 8 ou MRS 10 e são conhecidas como resinas PE80 e PE100 respectivamente. Outro requisito para tais tubos é ter resistência muito boa a longo prazo como representada pela Base de Projeto Hidrostático (HDB). Extrapolação de acordo com ASTM D2837 mostra que eles têm um 23°C/100.000 horas de intercepção de pelo menos 1.530 psi (10,55 MPa). Tais resinas teriam uma classificação HDB de 1600 psi (11,03 MPa) e são conhecidas como resinas PE3608 ou PE4710 dependendo das outras características do material de curto prazo tais como densidade e resistência à quebra sob tensão. Em uma modalidade, a presente descrição é direcionada a tubos fabricados com as composições e resinas de polietileno da presente descrição. Em uma modalidade, os tubos produzidos com as resinas e composições da presente descrição atendem as especificações de PE100. Em uma modalidade, os tubos produzidos com as composições e resinas da presente descrição atendem às especificações de PE4710. Estas são resinas de polietileno, que, quando usadas para a formação de tubos de dimensões específicas, sobrevivem a um teste de pressão a longo prazo em diferentes temperaturas por um período de 10.000 horas. A densidade do atual pó básico usado na produção de um composto PE100 ou PE4710 varia de cerca de 0,945 g/cm³ a

cerca de 0,955 g/cm³, preferivelmente de cerca de 0,947 a 0,951 g/cm³, e preferivelmente é cerca de 949 g/cm³. Em certas modalidades, as resinas de polietileno contêm quantidades convencionais de pigmentos pretos e exibem densidades que variam de cerca de 0,958 a cerca de 0,961 g/cm³.

[006] Em uma modalidade, a presente descrição também é direcionada a composições de polímero com uma boa resistência à curvatura. Em uma modalidade, as composições e resinas da presente descrição poderiam ser usadas para aplicações onde resistência à fusão de polietileno de alta densidade é importante, incluindo moldagem por sopro, folha extrudada, e aplicações de película. Em outra modalidade, essa descrição também é direcionada a tubos fabricados com a composição e resina de polietileno da presente descrição tendo um diâmetro maior que 60,696 cm e uma espessura da parede maior do que 5,71 cm. Tubos espessos de maior diâmetro geralmente requerem polietileno de alta densidade (HDPE) com alta resistência à fusão. Polímero de alta resistência à fusão pode ser fornecido pela ramificação de cadeia longa no polímero que previne que o material seja curvado conforme o material sai da extrusora de tubo, antes dele entrar no tanque de resfriamento a vácuo. Resinas de polietileno de alta densidade com uma curvatura com pobre resistência à fusão, começam a fluir a jusante devido aos efeitos produzidos da gravidade, produzindo tubos com distribuições não-uniformes da parede. Materiais que se curvam produzem tubo com paredes mais espessas no fundo do tubo e uma distribuição de parede mais fina no topo do tubo. Padrões industriais de tubo definem os limites de

variação máxima permitida na espessura da parede. Baixo comportamento de curvatura para a maioria das aplicações de extrusão do tubo pode ser previsto por uma viscosidade complexa do material medida em uma frequência de 0,01 rad/s em uma temperatura de 190°C ($\eta^*_{0,01}$). Exemplos de tubos com baixo comportamento de curvatura, mas pobres propriedades mecânicas foram discutidas na técnica em WO08006487, EP-1.137.707 e EP-B-1.655.333. As composições da presente descrição exibem excelentes propriedades mecânicas, tais como resistência à quebra sob tensão, resistência à deformação e resistência à rápida propagação de trincas.

[007] Em outra modalidade, a presente descrição está relacionada ao tubo tendo resistência à quebra sob tensão ambiental muito alta (PE100-RC). Tubos com estas características é adequado para técnicas de assentamento de tubo tais como instalações sem areia, ou quando o tubo está em contato com meios agressivos tais como detergentes. Por exemplo, o PAS1075 alemão (Esquema de Aplicação Pública para instalação de tubo sem areia) requer as seguintes propriedades para tubos a serem marcados com PE100-RC (para resistência a quebras): FNCT > 8760 h a 80°C sob 4 MPa em 2% de Arkopal N100, teste de local da carga > 3760 h a 80°C sob 4 MPa em 2% de Arkopal N100 e NPT > 8760 h a 80°C [176°F], 9,2 bar (920 kPa). As composições da presente descrição atendem os requisitos para a classificação de PE100-RC. Tubos com boas propriedades mecânicas são conhecidos na técnica, por exemplo, em WO08006487 e EP 1.985.660.

[008] Em uma modalidade da presente descrição, a reticulação é usada para melhorar a resistência à fusão das

composições de polímero enquanto retém boas propriedades de processabilidade e mecânicas. Em uma modalidade, reticulação do polímero com a adição de peróxido é usada para alcançar as propriedades da presente composição. Métodos para aumentar a resistência à fusão de composições de HDPE pelo uso de iniciadores capazes de se decompor termicamente, tais como peróxidos, têm sido discutidos na técnica na patente U.S n° 4.390.666, WO 08/006487, WO 9747682, WO 2011/090846, patente U.S n° 4.390.666, WO 2008/083276, WO 2009/091730, publicação do pedido de patente U.S n° 2007/0048472, WO 2006/036348, EP1969018, publicação do pedido de patente U.S n° 2008/0161526 e publicação do pedido de patente U.S n° 2011/0174413. Em um aspecto, a presente descrição é também direcionada a processos e métodos para fabricar uma resina para tubo de polietileno de alta densidade bimodal com resistência à fusão aumentada enquanto mantém processabilidade e retenção das propriedades características dos materiais PE100 e USPE4710.

[009] Processabilidade de uma composição de polímero pode ser caracterizada por sua viscosidade em uma dada tensão de cisalhamento que poderia ser experimentada durante a extrusão do tubo. Essa processabilidade pode ser prevista pelas medições de viscosidade, tal como viscosidade complexa a 100 rad/s (η^*_{100}) para extrusão do tubo e/ou um teste de índice de fluidez, tais como HLMI. Processabilidade para a maioria das aplicações de extrusão de tubo pode ser prevista por uma viscosidade complexa do material em uma frequência de 100 rad/s em temperatura de 190°C. A processabilidade pode ser medida diretamente no

equipamento de extrusão de tubo pela produtividade e carga de amperagem necessária para produzir um determinado tamanho de tubo.

[0010] A viscosidade complexa em 100 rad/s (η^*_{100}) representa mais de perto a taxa de cisalhamento submetida sobre o material durante a extrusão do tubo. Viscosidade é a previsão de processabilidade, isto é, demanda de energia de extrusão e ultimamente produtividade. Dentro do contexto da presente descrição, a viscosidade complexa a 100 rad/s (η^*_{100}) pode também ser referida como a viscosidade de processamento. Uma composição de polímero com um menor valor de viscosidade de processabilidade poderia ser mais fácil de processar, ou requer menos energia ou amperagem para atingir a mesma produtividade (lbs/hora), quando comparada com uma composição com um alto valor da viscosidade de processabilidade. Se uma viscosidade de processabilidade de um material é muito alta ou o material é muito viscoso, a energia necessária para alcançar uma taxa de produtividade desejada pode estar fora da capacidade do equipamento de extrusão. Nesse caso, a produtividade total para aquela resina seria o fator limitante, e taxas de extrusão teriam que ser diminuídas até que a demanda de energia da linha estivesse dentro da capacidade do equipamento. Para resinas de extrusão de tubo, uma resina com boa processabilidade é geralmente esperada ter uma viscosidade complexa a 100 rad/s variando de cerca de 1.900 a cerca de 2.600 Pa.s

[0011] Em um primeiro aspecto, a presente descrição fornece uma composição de polímero de polietileno de alta densidade bimodal compreendendo uma resina de base que tem

uma densidade de cerca de 945 kg/m³ a cerca de 955 kg/m³, preferivelmente 946 kg/m³ a 951 kg/m³, mais preferivelmente 947 kg/m³ a 951 kg/m³, e compreende um polímero de etileno (A) tendo uma densidade de pelo menos 968 kg/m³, de preferência acima de 970 kg/m³, mais preferivelmente acima de 971 kg/m³ em uma quantidade que varia de cerca de 45 a cerca de 55% em peso, de preferência 47 a cerca de 53%, preferivelmente cerca de 48 a cerca de 52% em peso, ainda mais preferivelmente de cerca de 49,5 a cerca de 51,5% em peso, e um polímero de etileno (B) tendo uma densidade menor do que a densidade do polímero A, em que dita composição tem uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 0,01 rad/s que varia de cerca de 200 a cerca de 450 kPa.s, de preferência de cerca de 220 a cerca de 450 kPa.s, ainda mais preferivelmente de cerca de 220 a cerca de 420 kPa.s e uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 100 rad/s que variada cerca de 1900 Pa.s a cerca de 2600 Pa.s, preferivelmente de cerca de 2.000 a cerca de 2.500 Pa.s, mais preferivelmente de cerca de 2.100 a cerca de 2.450 Pa.s.

[0012] O índice de fluidez MI₅ da composição de polietileno é preferivelmente de cerca de 0,1 a cerca de 0,5 g/10 min, preferivelmente de 0,20 a 0,45 g/10 min, mais preferivelmente de 0,2 a 0,4 g/10 min. Para os propósitos da presente descrição, os índices de fluidez HLMI, MI₅ e MI₂ são medidos de acordo com ISO1133 em uma temperatura de 190°C sob cargas de 21,6 kg, 5 kg e 2,16 kg, respectivamente.

[0013] O índice de pseudoplasticidade SHI é a proporção da viscosidade da composição de polietileno em

diferentes tensões de cisalhamento. Na presente descrição, as tensões de cisalhamento em 2,7 kPa e 210 kPa são usadas para o cálculo de $SHI_{2,7/210}$ que pode ser considerado como uma medida da amplitude da distribuição do peso molecular. O $SHI_{2,7/210}$ da composição varia de preferência de cerca de 60 a cerca de 115, de preferência de cerca de 65 a 105, mais preferivelmente de cerca de 75 a 95.

[0014] A composição tem, preferivelmente, um G' ($G'' = 3000$) (Pa) que varia de cerca de 1600 a cerca de 2500, preferivelmente de cerca de 1650 até cerca de 2400, mais preferivelmente de cerca de 1700 a cerca de 2200.

[0015] A composição tem, preferivelmente, uma viscosidade complexa em uma tensão de cisalhamento constante de 747 Pa (η^*_{747}), de preferência cerca de 400 kPa.s a cerca de 1300 kPa.s, de preferência 500 a 900 kPa.s, e mais preferivelmente 550 a 900 kPa.s. Em uma modalidade, a composição tem uma viscosidade η^*_{747} que varia de cerca de 650 a cerca 900 kPa.s.

[0016] A composição tem, preferivelmente, uma viscosidade de cisalhamento zero (η^*_0), de preferência maior que cerca de 500 kPa.s, de preferência maior que 650 kPa.s, e mais preferivelmente maior do que 800 kPa.s. Em uma modalidade, a composição tem uma viscosidade η^*_0 que varia de cerca de 800 a cerca de 1200 kPa.s.

[0017] A resina de base pode opcionalmente ainda compreender uma pequena fração de pré-polimerização em uma quantidade de 5% ou menos com base no total de polietileno. Alternativamente ou adicionalmente ela pode ainda compreender uma fração de polímero de alto peso molecular, tendo um peso molecular ponderal médio maior do que o peso

molecular ponderal médio dos componentes (A), (B) ou o pré-polímero, em uma quantidade de 5% em peso ou menos com base no total de polietileno.

[0018] É geralmente preferido que a proporção de polímero (A) para polímero (B) na resina de base esteja entre 45:55 e 55:45, mais preferivelmente entre 47:53 e 53:47, e ainda mais preferivelmente entre 48:52 e 52:48, independentemente da presença ou não de frações adicionais de polietileno.

[0019] A forma da curva de distribuição de peso molecular, isto é, a aparência do gráfico da fração em peso do polímero em função do seu peso molecular, de um polietileno multimodal tal como a resina de base irá mostrar dois ou mais máximos ou pelo menos ser distintamente ampliada em comparação com as curvas para as frações individuais. Para exemplo, se um polímero é produzido em um processo de multi-estágios sequenciais usando reatores acoplados em série com diferentes condições em cada reactor, cada uma das frações de polímero produzidas nos diferentes reatores terá a sua própria distribuição de peso molecular e peso molecular ponderal médio. A curva de distribuição do peso molecular de tal um polímero compreende a soma das curvas individuais das frações, tipicamente produzindo uma curva para o polímero multimodal tendo um pico substancialmente único ou dois ou mais máximos distintos. Um "pico substancialmente único" pode não seguir uma distribuição Gaussiana, pode ser mais amplo do que uma distribuição Gaussiana poderia indicar, ou ter um pico mais plano que uma distribuição Gaussiana. Alguns picos substancialmente únicos podem ter uma cauda em

cada lado do pico. Em algumas modalidades, pode ser possível matematicamente resolver um "pico substancialmente único" em uma curva de distribuição de peso molecular em dois ou mais componentes de diferentes métodos.

[0020] É particularmente preferido que o polímero de etileno (A) seja um homopolímero, e o polímero de etileno (B) seja um copolímero de etileno e uma alfa-olefina C₄-C₈.

[0021] Como usado nessa descrição, o termo "homopolímero" é entendido como significando um polímero de etileno composto essencialmente de unidades de monômeros derivadas de etileno e substancialmente desprovidas de unidades de monômeros derivadas de outras olefinas, que correspondem a um teor de comonômero de menos que cerca de 0,15% em mol. O termo "copolímero de etileno e uma alfa-olefina C₄-C₈" é entendido como significando um copolímero compreendendo unidades de monômero derivadas de etileno e unidades de monômero derivadas de uma alfa-olefina C₄-C₈ e, opcionalmente, de pelo menos outra alfa-olefina. A alfa-olefina C₄-C₈ pode ser selecionada de monômeros olefinicamente insaturados compreendendo de 4 a 8 átomos de carbono, tais como, por exemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 3- e 4-metil-1-penteno e 1-octeno, Alfa-olefinas preferidas são 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno e mais particularmente 1-hexeno. Comonômeros mais preferidos são alfa-olefinas C₆-C₈, o comonômero mais preferido é 1-hexeno.

[0022] A outra alfa-olefina que também pode estar presente adicional à alfa-olefina C₄-C₈ é preferivelmente selecionada a partir de monômeros olefinicamente

insaturados compreendendo de 3 a 8 átomos de carbono, tais como, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- e 4-metil-1-pentenos, 1-hexeno e 1-octeno.

[0023] O teor na composição de unidades de monômeros derivadas de alfa-olefina C₄-C₈, daqui em diante chamado de teor de co-monômero é preferivelmente de cerca de 0,3 a 0,65% em mol, preferivelmente de cerca de 0,4 a 0,65% em mol, e ainda mais preferivelmente de cerca de 0,4 a 0,6% em mol. O teor em copolímero (B) de unidades de monômeros derivadas de alfa-olefina C₄-C₈ é geralmente pelo menos 0,6% em mol, em particular pelo menos 0,8% em mol. O teor de co-monômero de copolímero (B) é usualmente no máximo 1,5% em mol, preferivelmente no máximo 1,1% em mol.

[0024] Em uma modalidade da presente descrição, o polímero (A) tem um MI₂ variando de cerca de 200 a 600. Em uma modalidade da presente descrição polímero (A) tem um MI₂ variando de cerca 300 a 500 g/min. Em uma modalidade, a densidade de polímero (A) varia de preferência entre cerca de 968 kg/m³ a 975 kg/m³. A densidade do polímero (A) mais preferivelmente varia de cerca de 970 kg/m³ a 974 kg/m³ e de 971 a 974 kg/m³. A densidade de copolímero (B) preferivelmente varia de cerca de 915 kg/m³ a 935 Kg/m³, e de cerca de 920 kg/m³ a cerca de 930 kg/m³.

[0025] Se polímeros (A) e (B) são produzidos separadamente e então misturados, é possível medir diretamente o índice de fluidez, densidade e teor de comonômero de ambos os polímeros. Entretanto, se o polímero multimodal é produzido em um processo de multi-estágios em que um polímero é produzido antes do outro e, em seguida, o segundo polímero é produzido na presença do primeiro

polímero, o índice de fluidez, densidade e teor de comonômero do segundo polímero não podem ser medidos, e em vez disso para propósitos dessa descrição, eles são definidos como se segue.

[0026] O índice de fluidez do segundo polímero é definido como aquele medido para o segundo polímero quando produzido separadamente sob as mesmas condições de polimerização como usadas para produzir a resina de base multimodal. Em outras palavras, o segundo polímero é produzido separadamente usando o mesmo catalisador e sob as mesmas condições de polimerização como aquelas empregadas no segundo reator da polimerização multimodal e seu índice de fluidez é então medido. A densidade do segundo polímero é definida como sendo aquela calculada da relação: densidade (resina) = % em peso (1)*densidade(1) + % em peso (2)*densidade(2), onde (1) e (2) são, respectivamente, os primeiro e segundo polímeros.

[0027] O teor de comonômero do segundo polímero é definido como sendo aquele calculado a partir da relação: teor de comonômero (resina) = % em peso(1)*teor de comonômero (1) + % em peso(2)*comonômero(2) onde (1) e (2) são, respectivamente, o primeiro e segundo polímeros.

[0028] Se o polímero multimodal é produzido com um "sistema de catalisador múltiplo", tal como um catalisador bimetálico, é possível produzir ambos os polímeros (A) e (B) no mesmo reactor. Em tal caso, não é possível medir diretamente as propriedades de ou polímero (A) ou polímero (B). Portanto, nesse caso, as propriedades de ambos polímeros (A) e (B) são definidas como sendo aquelas obtidas quando são preparados separadamente usando os

catalisadores individuais do "sistema de catalisador múltiplo", e sob as mesmas condições de polimerização como aquelas usadas para produzir o polímero multimodal.

[0029] Em uma modalidade, uma composição multimodal da presente descrição compreende uma resina de base que tem uma densidade que variade cerca de 947 a cerca de 951 kg/m³, e que compreende um polímero de etileno (A) tendo uma densidade de pelo menos 971 kg/m³ em uma quantidade que varia de cerca de 48 a cerca de 52% em peso, um polímero de etileno (B) tendo uma densidade de cerca de 920 a cerca de 930 kg/m³, em uma quantidade que varia de cerca de 52 a cerca de 48% em peso, e dita composição tendo um teor de comonômero variando de cerca de 0,30 a cerca de 0,65% em mol um G' ($G'' = 3000$) (Pa) entre 1700 e 2200 Pa., uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 100 rad/seg variando de cerca de 2100 a cerca de 2450 Pa.s, uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 0,01 rad/s variando de cerca de 220 a cerca de 420 kPa.s.

[0030] Em outras modalidades, as composições de polímero podem compreender adicionalmente componentes sem se afastar do escopo da presente descrição. Em particular, a composição pode conter aditivos convencionais em uma quantidade de até cerca de 10% em peso, de preferência até cerca de 5% em peso e mais preferivelmente até cerca de 3% em peso com base no peso total de composição. Tais aditivos incluem estabilizantes (agentes oxidantes e/ou agentes anti-UV), agentes anti-estáticos, auxiliares de processamento, assim como pigmentos. A composição pode também conter até 10% em peso de outra poliolefina, de preferência outro polietileno.

[0031] Como usado na presente descrição, "sistema de catalisador múltiplo" refere-se a uma composição, mistura ou sistema incluindo pelo menos dois compostos de catalisador diferentes, cada tendo o mesmo grupo de metal ou um diferente, incluindo um "duplo catalisador", por exemplo, um catalisador bimetálico. Uso de um sistema de catalisador múltiplo permite que o produto multimodal seja produzido em um único reator. Cada composto de catalisador diferente do sistema de catalisador múltiplo pode ser produzido em uma partícula de um suporte, caso em que um catalisador (bimetálico) duplo é considerado por ser um catalisador suportado. No entanto, o termo catalisador bimetálico também amplamente inclui um sistema ou mistura em que um dos catalisadores reside em uma coleção de partículas de suporte, e um outro catalisador reside em outra coleção de partículas de suporte. Preferivelmente, no último caso, os dois catalisadores suportados são introduzidos em um único reator, ou simultaneamente ou sequencialmente, e a polimerização é conduzida na presença do sistema de catalisador bimetálico, isto é, as duas coleções de catalisadores suportados. Alternativamente, o sistema de catalisador múltiplo inclui uma mistura de catalisadores não suportados na forma de suspensão ou solução.

[0032] Em uma modalidade de acordo com a presente revelação, a resina de base de polietileno multimodal é, de preferência, obtida pela polimerização de etileno em multi-estágios, tipicamente usando uma série de reatores. Um processo multi-estágios é um processo de polimerização no qual um polímero compreendendo duas ou mais frações é

produzido produzindo, pelo menos, duas frações de polímero em estágios de reação separados, geralmente com diferentes condições de reação em cada estágio, na presença do produto da reação do estágio anterior. As reações de polimerização usadas em cada estágio pode envolver reações de homopolimerização ou copolimerização convencional de etileno, por exemplo, polimerizações em fase gasosa, em fase de suspensão, em fase líquida, usando reatores convencionais, por exemplo, reatores de recirculação, reatores de fase gasosa, reatores em batelada, etc.

[0033] É preferido que o polímero (A) seja produzido no primeiro reator, e que o polímero (B) seja produzido em um reator subsequente. No entanto, essa ordem pode ser invertida. Se a resina de base inclui um pré-polímero, isso é feito em um reator precedendo ao primeiro reator. É preferido todos os reatores sejam reatores de suspensão, em particular, reatores de recirculação de suspensão. Em uma modalidade, o processo de polimerização em multi-estágios preferido inclui em um primeiro reator, etileno é polimerizado em suspensão em uma primeira mistura que compreende um diluente, hidrogênio, um catalisador à base de um metal de transição e um co-catalisador, para formar de 30 a 70% em peso com respeito ao peso total da composição de um homopolímero de etileno (A); dita primeira mistura é extraída de dito reator e é submetida a uma redução na pressão, de modo a desgaseificar pelo menos uma porção do hidrogênio para formar pelo menos uma mistura parcialmente desgaseificada, e, dita pelo menos mistura parcialmente desgaseificada, em conjunto com etileno e alfa-olefina C₄-C₈ e, opcionalmente, pelo menos, uma outra

alfa-olefina, são introduzidas em um reator subsequente e a polimerização em suspensão é realizada a fim de formar de 30 a 70% em peso, em relação ao peso total da composição, de um copolímero de etileno e alfa-olefina C₄-C₈.

[0034] Em uma modalidade, um componente (A) de polímero de etileno e baixo peso molecular (LMW) é produzido em um primeiro reator e um componente (B) de polímero de etileno de alto peso molecular (HMW) é adicionado em um segundo reator. Dentro do contexto da presente descrição os termos "componente (A) do polímero de etileno LMW", "componente (A) do polímero de etileno" ou "componente de etileno LMW" podem ser usados intercambialmente. Do mesmo modo, dentro do contexto dessa descrição os termos "componente (B) do polímero de etileno HMW", "componente (B) do polímero de etileno" ou "componente de etileno HMW" também podem ser usados intercambialmente. A proporção em massa de componente (A) de polímero de etileno LMW para o polímero de HDPE bimodal final está em uma quantidade variando de 45% a 55% em peso, preferivelmente de 47 a 53% em peso, preferivelmente de 48 a 52% em peso, e ainda mais preferivelmente de 49,5 a 51.5% em peso. Em uma modalidade, a polimerização ocorre em ambos os reatores na presença de hidrogênio, e a proporção de concentração molar de hidrogênio no primeiro reator para a concentração molar de hidrogênio no segundo reator é de 250:1 a 350:1.

[0035] A descrição também fornece um processo para obter um tubo ou um acessório para tubo, compreendendo as etapas de polimerização de etileno e opcionalmente comonômero, mistura da composição de polietileno, e então

extrudar ou moldar por injeção a composição para formar um artigo. Na maioria das modalidades de acordo com a presente descrição, a etapa de polimerizar etileno preferivelmente forma um polietileno multimodal.

[0036] O catalisador empregado no processo de polimerização para produzir as resinas de base de polietileno usadas nas composições da descrição pode ser qualquer catalisador (es) apropriado para a preparação de tais polietilenos. Se o polietileno é bimodal, é preferido que o mesmo catalisador produza ambas as frações de baixo e alto peso molecular. Por exemplo, o catalisador pode ser um catalisador de metalloceno ou catalisador de Ziegler-Natta. De preferência, o catalisador é um catalisador de Ziegler-Natta.

[0037] No caso de um catalisador de Ziegler-Natta, o catalisador usado compreende pelo menos um metal de transição. Metal de transição significa um metal dos grupos 4, 5 ou 6 da Tabela Periódica dos elementos (CRC Handbook of Chemistry and Physics, edição 75, 1994-95). O metal de transição é de preferência titânio e/ou zircônio. Um catalisador compreendendo não apenas o metal de transição, mas também magnésio é preferivelmente usado. Bons resultados têm sido obtidos com catalisadores compreendendo: de 5 a 30%, preferivelmente de 6 a 22%, mais preferivelmente 8 a 18% em peso de metal de transição, de 0,5 a 20%, de preferência de 2 a 18%, mais preferivelmente 4 a 15% em peso de magnésio, de 20 a 70%, de preferência 30 a 65%, mais preferivelmente 40 a 60% em peso de halogênio, tal como cloro, de 0,1 a 10%, preferivelmente de 0,2 a 8%, mais preferivelmente de 0,5 a 5% em peso de alumínio; o

balanço geral consistindo de elementos resultantes de produtos usados para a sua fabricação, tais como carbono, hidrogênio e oxigênio. Estes catalisadores são preferivelmente obtidos por co-precipitação de pelo menos uma composição de metal de transição e uma composição de magnésio por meio de uma composição de organoalumínio halogenado. Tais catalisadores têm sido descritos nas patentes U.S n°s 3.901.863; 4.292.200 e 4.617.360. O catalisador é preferivelmente introduzido apenas no primeiro reator de polimerização, ou seja, não há introdução de catalisador fresco no reator de polimerização posterior. A quantidade de catalisador introduzido no primeiro reator é geralmente ajustada para se obter uma quantidade de pelo menos 0,5 mg de metal de transição por litro de diluente. A quantidade de catalisador normalmente não excede 100 mg de metal de transição por litro de diluente.

[0038] Em uma modalidade, um catalisador preferido contém de 8 a 18% em peso de metal de transição, de 4 a 15% em peso de magnésio, de 40 a 60% em peso de cloro e de 0,5 a 5% em peso de alumínio, e têm um teor de radical orgânico residual no catalisador precipitado de menos do que 35% em peso. Estes catalisadores são também obtidos por co-precipitação de pelo menos um composto de metal de transição e um composto de magnésio por meio de um composto de organoalumínio halogenado, mas com uma proporção de metal de transição para magnésio de não mais que cerca de 1:1. Para discussão adicional neste catalisador ver EP-B-2.021.385 que é incorporado em sua totalidade.

[0039] Um sistema catalítico preferido para o uso no processo da presente descrição compreende um sólido catalítico compreendendo magnésio, pelo menos um metal de transição selecionado a partir do grupo que consiste em titânio e zircônio e halogênio, preparado sucessivamente reagindo, em uma primeira etapa (i) pelo menos um composto de magnésio (M) escolhido a partir de compostos orgânicos de magnésio contendo oxigênio com pelo menos um composto (T) selecionado a partir do grupo que consiste em compostos de zircônio e titânio tetravalente orgânico contendo oxigênio, até um complexo líquido ser obtido; tratar, em uma segunda etapa, o complexo obtido na primeira etapa com um composto alumínico contendo halogênio de fórmula AlR_nX_{3-n} , em que R é um radical hidrocarboneto compreendendo até 20 átomos de carbono, X é um halogênio e n é inferior a 3, e um composto organometálico de um metal escolhido a partir de lítio, magnésio, zinco, estanho ou alumínio.

[0040] A preparação do complexo catalítico sólido compreende a etapa (ii), a principal função da qual é reduzir a valência do metal de transição e simultaneamente adicionalmente halogenar, se necessário, o composto de magnésio e/ou o composto de metal de transição: assim a maioria dos grupos alcoxi ainda presentes no composto de magnésio e/ou no composto de metal de transição são substituídos por halogênios, de tal modo que o complexo líquido obtido após a etapa (i) é transformado em um sólido cataliticamente ativo. A redução e possível posterior halogenação são realizadas simultaneamente usando o composto alumínico contendo halogênio que assim age como um agente de halogenação redutivo. O tratamento usando o

composto alumínico contendo halogênio na etapa (ii) da preparação sólido catalítico pode ser realizado por qualquer meio conhecido adequado, e de preferência, adicionando gradualmente o composto de organoaluminio contendo halogênio ao complexo líquido obtido na etapa (i). A temperatura à qual a etapa (ii) é realizada não deve exceder 60°C, temperaturas de não mais que 50°C sendo as mais vantajosas. A faixa preferida da temperatura é de 25 a 50°C, com a faixa mais preferida sendo 30 a 50°C. O co-catalisador usado no processo é de preferência um composto de organoaluminio. Compostos de organoaluminio não halogenados de fórmula AlR_3 em que R representa um grupo alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono são preferidos. Em uma modalidade, trietilaluminio e triisobutilaluminio são preferidos.

[0041] Em uma modalidade, o processo de polimerização de multi-estágios descrito acima para a produção da composição da descrição usa um catalisador de Ziegler-Natta. Em tal um caso, a temperatura de polimerização é geralmente 20 a 130°C, de preferência pelo menos 60°C, e geralmente não excede 115°C. A pressão total à qual o processo é efetuado, em geral, é de 0,1 MPa a 10 MPa. No primeiro reator de polimerização, a pressão total é de preferência pelo menos 2,5 MPa. De preferência, ela não excede 5 MPa. Em um outro reator de polimerização, a pressão total é de preferência pelo menos 1,3 MPa. De preferência, ela não exceda 4,3 MPa.

[0042] O período de polimerização no primeiro reator e no outro reator é, em geral, pelo menos 20 minutos, preferivelmente pelo menos 30 minutos. O período

de polimerização geralmente não excede 5 horas, e de preferência não excede 3 horas. Nesse processo, uma suspensão compreendendo a resina da descrição é coletada na saída do outro reator de polimerização. A composição pode ser separada da suspensão por qualquer meio conhecido. Geralmente, a suspensão é submetida a uma expansão por pressão (expansão final) para eliminar o diluente, o etileno, a alfa-olefina e hidrogênio da composição.

[0043] Em uma modalidade, o material modificado por iniciadores térmicos decomponíveis tal como um peróxido de acordo com a presente descrição pode ser usado na produção de tubo de parede espessa dentro daqueles padrões industriais, enquanto ainda atende ou excede os padrões de PE100 e PE4710, e enquanto mantém uma boa processabilidade.

[0044] Em uma modalidade, as composições de polímero de acordo com a presente descrição são reticuladas, usualmente em uma etapa de mistura após a produção. A composição de polímero pode ser reticulada usando iniciadores térmicos decomponíveis. O floco de resina bimodal produzido no reator ou reatores age como o material de base a ser modificado. Esse material é alimentado para o equipamento de extrusão juntamente com o pacote de aditivos e os iniciadores térmicos decomponíveis. O equipamento de extrusão funde o floco de HDPE e dispersa os aditivos e os iniciadores térmicos decomponíveis. Consistência da alimentação de polímero e aditivo determina o quanto a mistura de polímero/aditivo/iniciadores térmicos decomponíveis está dispersa. A temperatura e o tempo de residência na mistura e na extrusora fazem com que os

iniciadores térmicos decomponíveis reajam com o polímero base.

[0045] Em uma modalidade, reticulação do polímero é feita usando iniciadores térmicos decomponíveis. A reticulação do polímero é controlada pela adição do iniciador na forma de pó ou líquido na pré-mistura de aditivos alimentada na extrusora, simultaneamente com pó de polietileno. O iniciador térmico decomponível pode ser adicionado como composto puro ou pode ser disperso alternativamente em um outro polímero como um masterbatch, tipicamente polietileno ou polipropileno. O tipo de iniciador é selecionado de acordo com sua curva de meia-vida no tempo em função da temperatura.

[0046] Iniciadores térmicos decomponíveis são conhecidos na técnica, tais como azobisisobutironitrila (AIBN), composto peroxi, tais como peróxidos de diacila, peróxidos de acetil alquilsulfonila, peroxidicarbonatos de dialquila, terc-alquilperoxiésteres, monoperoxicarbonatos de OO-terc-alquil-O-acila, di(terc-alquilperoxi)cetais, di(terc-alquil)peróxidos, hidroperóxidos terc-alquila, e peróxidos de cetona, iniciadores redox, o e semelhante.

[0047] Em uma modalidade, compostos de peróxi preferidos compreendem diacilperóxidos, tais como peróxido de dibenzoila BPO, peróxido de di(2,4-diclorobenzoila), peróxido de diacetila, peróxido de dilauroíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de diisononanoíla e peróxido de ácido succínico; ésteres de peróxi, tais como di-terc-butil diperoxiftalato, perbenzoato de terc-butila, peracetato de terc-butila, perbenzoato de terc-amila, 2,5-di(benzoilperoxi)-2,5-dimetiliexano, ácido terc-butil

peroximaleico, peroxiisobutirato de terc-butila, terc-butil-peroxi-2-etilhexanoato (terc-butil peroctoato), peroctoato de terc-amila, 2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetil-hexano, peroxipivalato de terc-butila, peroxipivalato de terc-amila, peroxineodecanoato de terc-butila, peroxineodecanoato de terc-amila, peroxineodecanoato de a-cumila; diperoxicetais, tais como etil-3,3-di (terc-butilperoxi)-butirato, etil 3,3-di(terc-amiperoxi)- butirato, 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de n-butila, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclo-hexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclo-hexano, e 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano; dialquilperóxidos, tais como 2,5(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, peróxido de di-terc-butila, peróxido de terc-butil-acumila, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-hexano, a-a'-di(terc-butil-peroxi)-1,3- e 1,4-di-isopropilbenzeno, e peróxido de dicumila; peroxidicarbonatos tais como peroxidicarbonato de di-n-propila, peroxidicarbonato de diisopropila, peroxidicarbonato de dicetila, peroxidicarbonato de di-sec-butila, dicarbonato de di(2-etil-hexil)peroxi, e di(4-terc(-butilciclohexil) peroxidicarbonato, e peróxidos de terc-alquilhidro, tais como hidroperóxido de terc-butila, hidroperóxido de terc-amila, hidroperóxido de cumeno, 2,5-dihidroxiperoxi-2,5-dimetilhexano, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de para-mentano, e hidroperóxido de diisopropilbenzeno.

[0048] Em algumas modalidades da presente descrição iniciadores de peroxi são selecionados de: 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexino-3; 2,5-dimetil-2,5-di(terc-

butilperoxy)hexano; peróxido de di-terc-butila; 1,3-1,4-di-terc-butilperoxiisopropilbenzeno; terc-butilcumilperóxido; dicumilperóxido; 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5 tetraciclonoana; 4,4-di-terc-butil peroxi-n-butylvalerato; peroxiciclohexano de 1,1-di-terc-butila; peroxibenzoato de terc-butila; peróxido de dibenzoila; di-(2,4-diclorobenzoil)peróxido; peróxido de di(p-clorobenzoila); 2,2-di(terc-butilperoxi)butano; etil-3,3-bis(terc-butilperoxi)butirato. Em uma modalidade, as composições e resinas de acordo com a presente descrição são tratadas com 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano e bis(terc-butilperoxiisopropil)benzeno.

[0049] Em uma modalidade preferida da presente descrição o polímero é tratado com 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, comercialmente disponível sob os nomes de Trigonox 101 e Pergaprop Hx 7,5 PP, aderido a um floco de superfície PP em uma concentração de 7,5% em peso. Em algumas modalidades, quantidade de iniciador peroxi puro usado no processo de reticulação varia de cerca de 50 ppm a cerca de 150 ppm em peso, e de preferência de cerca de 50 ppm a cerca de 100 ppm em peso. Preferivelmente, a quantidade de peróxido é suficiente para assegurar que a composição de polietileno resultante tenha a viscosidade complexa desejada em baixa taxa de cisalhamento ($\eta^{*0,01}$). A quantidade de iniciador de peroxi necessária para obter o valor desejado depende, em parte, da resistência à fusão do polietileno não reticulado original assim como do tipo de peróxido usado e das condições de mistura, mais especificamente da temperatura de fusão e tempo de

residência na extrusora, já que estes fatores vão influenciar a eficiência de reticulação.

[0050] O nível ideal de carga de peróxido pode variar dependendo da resistência à fusão do material de partida e do tipo de peróxido orgânico usado. Materiais com baixas viscosidades de cisalhamento menores do que 200.000 Pa.s geralmente não tem a resistência à fusão capaz de produzir o tubo de parede espessa com distribuições da parede dentro das especificações da indústria. Em uma modalidade, a carga de peróxido é controlada para obter material que exhibe baixas viscosidades de cisalhamento em 0,01 rad/s não maiores do que cerca 450.000 Pa.s. Em uma modalidade, a quantidade preferida de peróxido usado é inferior a 150 em peso. É possível produzir tubos com parede espessa com materiais que têm baixas viscosidades de cisalhamento superiores a 450.000 Pa.s, mas a baixa viscosidade de cisalhamento aumentada do material não produziria vantagem adicional, o uso de peróxido adicional pode se tornar o custo proibitivo, causar problemas de processamento no produto final (tais como diminuição na produtividade e imperfeições superficiais indesejáveis), e pode causar degradação da propriedade física. Exemplos de possíveis problemas de processamento associados ao uso de níveis mais altos de peróxido incluem a presença de gel em excesso no material, fazendo com que as superfícies fiquem ásperas e pontos fracos na tubulação que possam levar falhas precoces no tubo sob pressão.

[0051] O pó de polietileno produzido em um processo de polimerização tal como aquele descrito acima é alimentado para o equipamento de extrusão juntamente com o

pacote de aditivo e o peróxido. O equipamento de extrusão se funde ao pó e dispersa quaisquer aditivos e o peróxido. O peróxido deve ser bem disperso no interior do polímero fundido, em temperaturas suficientemente quentes e tempos de residência suficientes para iniciar completamente o peróxido e permitir que as conseqüentes reações de cadeia de radical ocorram em uma extensão suficiente para produzir o efeito desejado. O peróxido deve ser bem disperso no interior do polímero fundido, em temperaturas quentes o suficiente e tempos de residências longos o suficiente para iniciar completamente o peróxido e permitir que as conseqüentes reações de cadeia de radical ocorram em uma quantidade suficiente para produzir o efeito desejado de resistência à fusão aumentada e processabilidade retida. O hardware de alimentação do aditivo deve ser capaz de alimentar uma quantidade consistente de peróxido, para fornecer um produto modificado consistente (homogêneo).

[0052] Se o veículo do peróxido com um tamanho de partícula mais parecido com os outros aditivos que estão sendo adicionados ao HDPE fundido poderia ser usado, os aditivos todos poderiam ser combinados em uma bolsa maior, permitindo que o alimentador de aditivo alimente em maiores taxas com menos variabilidade para produzir um melhor controle das taxas de adição de peróxido orgânico. Também o tipo de peróxido usado e o veículo usado para transportar o peróxido podem ser mudados (líquido, floco PP, floco de HDPE). O peróxido orgânico e o seu veículo poderiam ser substituídos com alternativas funcionais. Se disponível, um floco ou pelota de HDPE poderia ser usado como um veículo para o peróxido, um peróxido líquido puro, poderia ser

usado, assim como outras formas do peróxido desejado. Outros peróxidos orgânicos que poderiam ser usados incluem peróxido de dicumila, peróxido de terc-butilcumila, 1,3-1,4-Bis(terc butilperoxiisopropil)benzeno e 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexino, e outros. Tais materiais de substituição, enquanto não mudando a descrição básica, resultaria na necessidade possível de um re-cálculo em concentrações alvos de peróxido e outras condições de extrusão reativa, tal como o tempo de residência necessário para conseguir a mistura adequada.

[0053] Controles mais estritos e melhores métodos de adição de peróxido podem melhorar as propriedades das composições de acordo com a presente descrição. Temperatura de extrusão e tempo de residência permitem que o peróxido reaja complementamente uma vez adicionado ao floco de resina de base. Temperaturas devem ser altas o suficiente e o peróxido deve permanecer em contato com o polímero por um tempo longo o suficiente para a ramificação da cadeia longa ocorrer. O peróxido usado pode ser adicionado como ou um sólido ou um líquido.

[0054] O equipamento de extrusão poderia também ser substituído ou alterado para usar tipos muito diferentes de equipamento de extrusão de polímero comercialmente disponível. O equipamento de extrusão usado deve ser capaz de fornecer suficiente aquecimento, tempo de residência e cisalhamento (funcionamento) sendo conferidos ao polímero.

[0055] Se a temperatura de extrusão é muito alta, o peróxido poderia ser consumido antes de ser capaz de ser bem disperso na matriz de polímero, especialmente se ele entrou em contato com uma superfície aquecida antes de ser

misturado com o polímero. A reação de peróxido deveria iniciar, mas não reagir com as cadeias de polímero. A resistência à fusão desejada aumentada não deveria ser obtida no polímero. Se isso ocorreu, ramificação de cadeia longa reduzida deveria ocorrer e a baixa viscosidade de cisalhamento do material de HDPE em massa não deveria ser suficiente. Temperaturas de extrusão podem impactar no processo de reticulação. Em uma modalidade, a reticulação de acordo com a presente descrição é realizada em uma temperatura menor que cerca de 320°C. Em uma modalidade, a reticulação de acordo com a presente descrição é realizada em uma temperatura menor que cerca de 280°C (550°F). O tempo de residência mínimo em uma certa temperatura depende da meia-vida do peróxido naquela temperatura. A meia-vida em uma dada temperatura irá variar com tipo de peróxido usado.

[0056] Composições produzidas de acordo com algumas modalidades da presente descrição podem ser misturadas com os aditivos de processamento usuais para poliolefinas, tais como estabilizantes (agentes antioxidantes e/ou agentes anti-UV), agentes antiestáticos e auxiliares de processamento, assim como pigmentos.

[0057] Tubos produzidos das composições de acordo com algumas modalidades da descrição têm de preferência uma ou mais das seguintes propriedades classificação 10 em MRS, ou melhor como definido pela norma ISO/TR 9080 ou uma listagem de PE4710 por ASTM D883 e ASTM D3350.

[0058] Salvo disposição em contrário, todos os números expressando quantidades de ingredientes, condições de reação, e outras propriedades ou parâmetros usados no

relatório e reivindicações são para ser entendidos como sendo modificados em todos os casos pelo termo "cerca de". Todas as faixas numéricas aqui incluem todos os valores numéricos e faixas de todos os valores numéricos dentro da faixa descrita de valores numéricos. Por meio de ilustração não limitativa, exemplos concretos de de certas modalidades da presente descrição são fornecidos abaixo.

EXEMPLOS

Métodos de teste

Índice de fluidez

[0059] Índices de fluidez foram determinados de acordo com ISO1133 ou ASTM D1238 e os resultados são indicados em g/10 min, mas ambos os testes fornecerão substancialmente os mesmos resultados. Para polietilenos uma temperatura de 190°C é aplicada. MI₂ é determinado sob uma carga de 2,16 kg, MI₅ é determinado sob uma carga de 5 kg e HLMI é determinado de acordo com uma carga de 21,6 kg.

Densidade

[0060] Densidade do polietileno foi medida de acordo com a ISO 1183-1 (Método A) e a placa com amostra foi preparada de acordo com ASTM D4703 (Condição C) onde foi resfriada sob pressão a uma taxa de resfriamento de 15°C/min de 190°C a 40°C.

Teor de comonômero

[0061] Os teor de alfa-olefina C₄-C₈ é medido por ¹³CNMR de acordo com o método descrito em J.C. Randall, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), p. 201-317 (1989). O teor de unidades derivadas de alfa-olefina C₄-C₈ é calculado das medições das integrais das linhas característicaa daquela alfa-olefina C₄-C₈ particular, em

comparação com a integral da linha caracterpística das unidades derivadas de etileno (30 ppm). Um polímero composto essencialmente de unidades de monômero derivadas de etileno e uma única alfa-olefina C₄-C₈ é particularmente preferido.

Resistência à quebra por tensão ambiental (ESCR)

[0062] Resistência à quebra por tensão ambiental (ESCR) é determinada pelo teste de entalhe de tubo (NTP). O teste de entalhe de tubo foi realizado de acordo com a ISO 13479: 1997 em um tubo de diâmetro de 110 mm e espessura de 10 mm (SDR 11). O teste foi executado a 80°C em uma pressão de 9,2 bar (920 kPa).

Resistência à quebra por tensão (PENT)

[0063] Outro método para medir a resistência à quebra por tensão ambiental é o teste de tensão por entalhe de Pensilvânia (PENT), ASTM D1473. PENT é o padrão norte-americano aceito pelo qual as resinas de tubo são testadas para classificar sua performance de ESCR. A placa moldada é dada um entalhe com profundidade específica com uma navalha e testada a 80°C sob tensão de 2,4 MPa para acelerar o modo de falha por quebra sob tensão de um material. O tempo em que a espécie falha, quebra complementamente ou se alonga ao longo de um certo comprimento, é usado para sua classificação de ESCR. Um PE4170 por definição deve não falhar antes de 500 horas. Materiais descritos nessa patente deveriam testar ao longo de 10.000 horas sem falhar e serem considerados materiais de alta performance.

Resistência à rápida propagação de trincas (RCP)

[0064] A resistência à rápida propagação de trincas (RCP) é medida de acordo com o método S4 descrito no padrão

ISO 13477. A temperatura crítica foi determinada em um tubo de diâmetro de 110 mm e espessura de 10 mm (SDR 11) em uma pressão constante de 5 bar (500 kPa). A temperatura crítica é definida como a temperatura mais baixa de quebra acima da temperatura mais alta de propagação da quebra; quanto menor a temperatura crítica, melhor a resistência à rápida propagação de trincas.

Resistência à deformação

[0065] Resistência à deformação é medida de acordo com ISO 1167 em um tubo de diâmetro de 50 mm e tubos de espessura de 3 mm (SDR 17) para determinar o tempo de vida antes da falha em uma temperatura de 20°C e 80°C e uma tensão entre 5 e 13 MPa.

Reologia do fundido em taxa de cisalhamento constante

[0066] Medições reológicas dinâmicas para determinar as viscosidades complexas η^* em função da taxa de cisalhamento são realizadas de acordo com ASTM D 4440, em um reômetro dinâmico (por exemplo, ARES), tal como um reômetro rotacional modelo 5 Ares, Rheometrics, com placas paralelas de 25 mm de diâmetro em um modo dinâmico sob uma atmosfera inerte. Para todos os experimentos, o reômetro tem sido termicamente estabilizado a 190°C durante pelo menos 30 minutos antes da inserção da amostra moldada por compressão adequadamente estabilizada (com aditivos antioxidantes), nas placas paralelas. As placas são então fechadas com uma força positiva normal registrada no medidor para garantir um bom contato. Após cerca de 5 minutos a 190°C, as placas são levemente comprimidas e o polímero excedente na circunferência das placas é cortado. Mais 10 minutos é permitido para a estabilidade térmica e

para a força normal para diminuir a zero. Isto é, todas as medições são realizadas depois das amostras terem sido equilibradas a 190°C por cerca de 15 minutos e são executadas sob inertização de nitrogênio total.

[0067] Dois experimentos de varredura de deformação (SS) são inicialmente realizados a 190°C para determinar a deformação viscoelástica linear que poderia gerar um sinal de torque que é maior que 10% da menor escala do transdutor, sobre a faixa de frequência total (por exemplo, 0,01 a 100 rad/s). O primeiro experimento SS é realizado com uma baixa frequência aplicada de 0,1 rad/s. Esse teste é usado para determinar a sensibilidade do torque em baixa frequência. O segundo experimento SS é realizado com uma alta frequência aplicada de 100 rad/s. Isso assegura que a deformação aplicada selecionada está bem dentro da região viscoelástica linear do polímero para que as medições reológicas oscilatórias não induzam mudanças estruturais ao polímero durante o teste. Além disso, um experimento de varredura no tempo (TS) é realizado com uma baixa frequência aplicada de 0,1 rad/s na deformação selecionada (como determinada pelos experimentos SS) para a checar a estabilidade da amostra durante teste.

[0068] O experimento de varredura de frequência (FS) foi então realizado a 190°C usando o nível de deformação apropriadamente selecionado acima entre a faixa de frequências dinâmicas de 10^{-2} a 100 rad/s, sob nitrogênio. Os dados reológicos dinâmicos assim medidos foram analisados usando o software do reômetro (ou seja, Rheometrics RHIOs V4.4 ou Orchestrator Software) para determinar o módulo elástico da fusão (G' ($G'' = 3000$)) em um

valor (G'') do módulo viscoso do fundido de referência de $G'' = 3000$ Pa. Se necessário, os valores foram obtidos por interpolação entre os pontos de dados disponíveis usando o software Rheometrics.

[0069] O termo "módulo de armazenamento" $G'(\omega)$, também conhecido como "módulo elástico", que é uma função da frequência de oscilação aplicada, ω , é definida como a tensão na fase com a deformação em uma deformação sinusoidal dividida pela deformação; enquanto que o termo "módulo viscoso", $G''(\omega)$, também conhecido como "módulo de perda", que também é uma função da frequência oscilatória aplicada, ω , é definida como a tensão de 90 graus fora de fase com a deformação dividida pela deformação. Ambos estes módulos, e outros parâmetros viscoelásticos lineares, reológicos dinâmicos, são bem conhecidos dentro do conhecimento na técnica, por exemplo, como discutido por G. Marin em "Oscillatory Rheometry", Capítulo 10 do livro em Rheological Measurement, editado por A.A. Collyer e D.W. Clegg, Elsevier, 1988.

Reologia da fusão em tensão de cisalhamento constante

[0070] As propriedades reológicas de um material em baixas taxas de cisalhamento foram medidas para melhor compreender o material uma vez que se curva sob forças de gravitação. O teste de tensão constante foi usado para determinar a viscosidade complexa η^* em baixa tensão de cisalhamento. Os experimentos foram conduzidos usando um ARES G2 fabricado por TA Instruments. Nesse experimento transitório, a amostra foi colocada sob uma baixa tensão de cisalhamento, onde a viscosidade não era mais dependente da tensão de cisalhamento. Nessa região em tensões de

cisalhamento muito baixas, a taxa de cisalhamento também é esperada ser muito baixa, muito mais baixa do que a viscosidade complexa medida em 0,01 rad/s, e a viscosidade na região é esperada ser independente da taxa de cisalhamento. A conformidade é uma função de tensão de cisalhamento e tempo e definida como a relação da deformação dependente do tempo sobre uma tensão constante. Os experimentos foram conduzidos em baixos valores de tensão de cisalhamento, onde conformidade à deformação se tornou independente da tensão de cisalhamento e linear com tempo permitindo a determinação da viscosidade de cisalhamento zero. A inclinação insersa do gráfico da conformidade pode ser definida como a viscosidade de cisalhamento zero do material e pode ser vista na Tabela 1. Os experimentos foram realizados a 190°C sob nitrogênio usando uma placa paralela de 25 mm de diâmetro. A distância entre as placas paralelas durante o experimento era 1,7 mm \pm 1%. Parâmetros de loop de controle de tensão foram executados e calculados antes do teste usando uma amplitude de deformação na região viscoelástica linear. Um tempo total de 6 minutos foi usado para condicionar a amostra e transdutor. Uma baixa tensão de cisalhamento de 747 Pa é então aplicada à amostra e mantida por 1800 segundos. Após esse tempo a viscosidade da amostra foi medida. A viscosidade de cisalhamento zero é determinada a partir da conformidade da deformação dependente do tempo.

Preparação da composição negra

[0071] A fabricação de uma resina de base I compreendendo polímeros de etileno foi realizada em suspensão em isobutano em dois reatores de recirculação,

conectados em série e separados por um dispositivo que torna possível continuamente realizar a redução na pressão. Isobutano, etileno, hidrogênio, trietilalumínio e o catalisador foram continuamente introduzidos no primeiro reator de recirculação e a polimerização do etileno foi realizada nessa mistura de modo a formar o homopolímero (A). Essa mistura, adicionalmente compreendendo o homopolímero (A), foi continuamente extraída de dito reator e foi submetida a uma redução na pressão, para remover pelo menos uma porção do hidrogênio. A mistura resultante, pelo menos parcialmente desgaseificada de hidrogênio, foi então continuamente introduzida em um segundo reator de polimerização, ao tempo como etileno, 1-hexeno, isobutano e hidrogênio, e a polimerização do etileno e do hexeno foi realizada no mesmo de modo a formar o copolímero de etileno/1-hexeno (B). A suspensão compreendendo a composição compreendendo polímeros de etileno foi continuamente extraída do segundo reator e essa suspensão foi submetida a uma redução final na pressão, de modo a extrair o isobutano e os reagentes presentes (etileno, hexeno e hidrogênio) e recuperar a composição na forma de um pó seco, o qual foi subsequentemente tratado em uma coluna de purga de modo a remover a maioria dos componentes do processo capturados nas partículas de polímero. Catalisadores foram usados como descritos na EP-B-2.021.385. Outras condições de polimerização e propriedades de copolímero são apresentadas na Tabela 1.

[0072] Aditivos foram incorporados às partículas de pó e, subsequentemente, intensivamente misturadas juntas antes da alimentação do equipamento de mistura, uma

extrusora de rosca dupla convencional. Os aditivos incluíram pelo menos um neutralizante de ácido como estearato de cálcio ou estearato de zinco em uma quantidade entre 500 e 2000 ppm ou uma mistura de ambos, e pelo menos um antioxidante no processo como Irgafos 168 em uma quantidade entre 500 e 2500 ppm e pelo menos um antioxidante térmico como Irganox 1010 em uma quantidade entre 500 e 2500 ppm. Pequenas quantidades de auxiliar de processamento, tal como SOLEF 11010/1001, podem ser adicionadas. Os aditivos também incluem negro de fumo em uma quantidade de 2,0 a 2,4% em peso. Um agente de decomposição térmica, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (DHBP) é opcionalmente incorporado na alimentação via 7,5% em peso de um masterbatch em polipropileno.

[0073] Essa mistura de floco/aditivos/peróxido entra na seção de mistura da extrusora onde o material é aquecido, fundido, e misturado junto. O tempo que o material gasta nas seções de mistura e extrusão é considerado o tempo de residência da reação. As outras condições de pelletização e propriedades da resina pelletizada são especificadas na Tabela 2.

Tabela 1

Condições de polimerização e propriedades para polímero de

base I

EXEMPLO	I
Reator 1	
C2 (% em mol)	1,75
H2/C2 (mol/% em mol)	42,1

T (°C)	95
Tempo de residência (h)	2,17
% em peso (A)	49
MI ₂ (g/10 min)*	400
Densidade (kg/m ³)	973
Reator 2	
C2 (% em mol)	2,61
C6/C2 (mol/% em mol)	137,3
H2/C2 (mol/% em mol)	0,71
T (°C)	85
Tempo de residência (h)	0,87
Composição final (resina de base)	
MI ₅ (g/10 min)	0,31
Densidade (kg/m ³)	948,5
Teor de co-mônômero (% em mol)	0,60

* Medido de acordo com ISO1133

Tabela 2

**Condições de pelletização e propriedades de resinas
pelotizadas**

EXEMPLO	C1	2	3	4
Condições de pelletização				
DHBP7,5%IC5 Quantidade de peróxido (ppm MB)	0	400	700	1000
Quantidade de peróxido	0	30	53	75

(ppm puro)				
Teor de negro de fumo (% em peso)	2,2	2,1	2,2	2,2
Energia específica total (kWh/t)	278	278	279	280
Temperatura máxima de fusão (°C)	312	313	314	312
Propriedades da composição de polímero (após pelotização-composto negro)				
MI ₅ (g/10min)**	0,29	0,26	0,25	0,24
HLMI (g/10min)**	8,5	9,2	9,8	9,5
HLMI/MI ₅	29	35	38	40
Densidade (kg/m ³)	959,9	959,2	959,8	959,0
G' (G'' = 3000) (Pa)	1.276	1.664	1.927	2.096
$\eta^*_{0,01}$ (Pa.s)	185.778	215.823	257.745	299.653
η^*_{100} (Pa.s)	2.504	2.382	2.396	2.401
SHI 2,7/210 (-)	44	61	76	96
η^* em G* =	150.519	197.229	255.503	311.613

2,7 kPa (Pa.s)				
η^*_{747} (KPa.s)	280	446	647	889
Npt 80°C- 9,2 bar em tubos 110SDR11 (h)	>8800	>8800	>8800	>8800
Temperatura crítica de RCP S4 em tubos 110SR11 (°C)	-17,5	-27,5		-17,5
Deformação a 20°C/12,4 Mpa (h)		2.269	688	803
Deformação a 20°C/12,1 Mpa (h)	2.632	3.080	2.139	3.066
Deformação a 20°C/11,8 Mpa (h)	>7.200	>7.200	>7.200	>7.200
Deformação a 80°C/5,7 Mpa (h)	207	490	1.236	4.066
Deformação a 80°C/5,5 Mpa (h)	>7.800	>7.800	>7.800	>7.800

* medido de acordo com ISO1133

Preparação de composição natural

[0074] A fabricação de uma resina de base II foi realizada como descrito para a resina de base de I acima. As condições de polimerização e propriedades do copolímero são apresentadas na Tabela 3.

[0075] 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (DHBP) foi incorporado às partículas de pó e, subsequentemente, intensamente misturados em conjunto antes em um misturador de Farrel FCM. O balanço da formulação de aditivo (antioxidante primário, etc) é adicionado através de um alimentador separado no mesmo local. Essa mistura de flocos/aditivos/peróxido entra no misturador onde o material é aquecido, fundido e misturado junto. Uma faixa de polímero então deixa o misturador através do orifício e é alimentada na extrusora. O material é transportado para para a matriz é, em seguida, pelletizado. O tempo de processamento no misturador e extrusora é definido como o tempo de residência.

[0076] Tabela 4 apresenta dados para amostras reituladas e amostras não reticuladas. Estas ferramentas reológicas preditivas mostram nenhuma diferença e estatisticamente significativa nos parâmetros de processamento, enquanto uma mudança significativa na baixa viscosidade de cisalhamento está presente. Para confirmar a medição preditiva para processabilidade e para mostrar que nenhuma perda na processabilidade foi experimentada comparações das medições de extrusão do tubo de processabilidade são mostradas na Tabela 4. Além disso, a mediação preditiva para resistência à fusão foi examinada e

confirmada pelos dados de extrusão do tubo oferecidos pelas amostras reticuladas e não reticuladas. As melhorias na espessura da parede e processabilidade similar mostram que uma resina de peróxido modificado irá exibir resistência à fusão melhorada com nenhuma perda de processabilidade como esperada dos resultados reológicos preditivos.

Tabela 3
Condições de polimerização e propriedades para
polímero de base II

EXEMPLO	II
Reator 1	
C2 (% em mol)	3,3
H2/C2 (mol/% em mol)	47
T (°C)	96
% em peso (A)	49,5
MI ₂ (g/10 min)	400
Densidade (kg/m ³)	972
Reator 2	
C2 (% em mol)	3,0
C6/C2 (mol/% em mol)	130
H2/C2 (mol/% em mol)	0,17
T (°C)	85
Composição final (resina de base)	
MI ₅ (g/10 min)	0,30
Densidade (kg/m ³)	949

* Medido de acordo com ASTM D1238

Tabela 4

EXEMPLO	C1	2	3	4
Condições de pelotização				
Quantidade de peróxido (ppm puro)	0	75	92	130
Propriedades da composição do polímero (após pelotização-composto natural)				
MI ₅ (g/10 min)**	0,26	0,26	0,19	0,22
HLMI (g/10 min)**	7,3	8,4	7,0	7,2
HLMI/MI ₅	27,6	32,6	36,6	32,9
Densidade (kg/m ³)	948,4	949,0	948,9	949,7
G' (G'' = 3000) (Pa)	1.248	1.851	1.985	
G' (G'' = 5000) (Pa)	2.370	3.378	3.834	
$\eta^{*0,01}$ (Pa.s)	187.073	261.190	364.960	428.436
η^{*100} (Pa.s)	2304	2272	2.403	2.330
Viscosidade de cisalhamento zero (η^{*0}) (Pa.s)	426.112	876.962	1.295.824	3.028.376
SHI 2,7/210	39	91	115	
η^{*} em G* = 2,7 kPa	168,3	257,8	339,9	

(Pa.s)				
η^*_{747} (kPa.s)			1.296	
Tempo de falha PENT (h)	>10.000		>7.900	>10.000
Dados de extrusão do tubo				
Taxas de produtividade típicas (lb/hr) **	1.885	1.500	1.750	2.351
Carga da extrusora (%)	70	83	77	73
Tamanho do tubo	28" DR 11	24" DR 5	30" DR 9	48" DR 17
Limitação da espessura da parede (inches)	2 ¼"	4,5"	3,33"-4" ou mais	2,82" - 3,5" ou mais

* Medido de acordo com ASTM D1238.

** Dependente da capacidade da extrusora, tamanho da extrusora, tamanho do tubo e restrições de resfriamento a jusante.

[0077] Outras modalidades serão aparentes para aqueles versados na técnica a partir da consideração do relatório e prática da presente descrição. Pretende-se que o relatório e os exemplos sejam considerados somente como exemplos, com um verdadeiro escopo e âmbito da invenção sendo indicados pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero de polietileno de alta densidade bimodal, **caracterizada** por compreender uma resina de base a qual tem uma densidade de 946 a 951 kg/m³ e compreende um polímero de etileno (A) tendo uma densidade acima de 970 kg/m³ em uma quantidade variando entre 47 e 53% em peso e um polímero de etileno (B) tendo uma densidade menor que a densidade do polímero (A), em que a dita composição tem uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 0,01 rad/s (190°C) entre 220 e 450 kPa.s e uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 100 rad/s (190°C) variando de 2000 a 2500 Pa.s, em que a composição possui um módulo elástico da fusão (G' ($G'' = 3000$)) em um valor (G'') do módulo viscoso do fundido de referência de $G'' = 3000$ Pa variando de 1650 a 2400 Pa, e quando produzida em um tubo possui uma resistência à quebra sob tensão maior que 9.000 h como determinada pelo teste de entalhe de tubo de acordo com a ISO 13479:1997.

2. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de a composição exibir uma viscosidade em uma tensão de cisalhamento constante de 747 Pa (η^*_{747}) variando de 400 kPa.s a 1300 kPa.s.

3. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de a composição ter um G' ($G'' = 3000$) (Pa) entre 1700 e 2200 Pa.

4. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizada** pelo fato de a composição exibir um índice de fusão MI_5 variando de 0,1 a 0,5 g/10 min.

5. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizada** pelo fato de a composição ter um teor de co-mônômero variando de 0,3 a 0,65% em mol.

6. Composição de polímero, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, **caracterizada** pelo fato de ainda compreender peróxido em uma quantidade variando de 50 ppm a 150 ppm.

7. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizada** pelo fato de quando produzida em um tubo ter uma taxa de MRS de 10 ou melhor ou um HDB de 1600 psi (11,03) a 23°C ou melhor.

8. Tubo, **caracterizado** por compreender uma composição de polímero conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizada** pelo fato da composição exibir um índice de pseudoplasticidade $SHI_{2,7/210}$ de 60 a 115.

10. Processo para produzir uma composição de polietileno de alta densidade bimodal com alta resistência à fusão melhorada, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** por compreender:

preparar uma resina de base de polietileno de alta densidade bimodal compreendendo um polímero de etileno (A) tendo uma densidade acima de 970 kg/m³ em uma quantidade variando de 47% a 53% em peso e um polímero de etileno (B) tendo uma densidade menor que a densidade do polímero A, em que a composição tem uma densidade de 946 kg/m³ a 951 kg/m³;

alimentar a composição de polímero de polietileno de alta densidade em um dispositivo de extrusão;

alimentar peróxido em uma quantidade variando de 50 ppm a 150 ppm sobre o peso da resina no dispositivo de extrusão; e

misturar a composição de polímero e o peróxido no dispositivo de extrusão até substancialmente homogêneo,

em que a composição resultante exibe uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 0,01 rad/s (190°C) variando entre 220 e 450 kPa.s e uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 100 rad/s (190°C) variando de 2000 a 2500 Pa.s.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de o peróxido ser um peróxido orgânico, e adicionalmente em que o peróxido orgânico é selecionado do grupo que consiste em 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexano, peróxido de dicumila, peróxido de terc-butilcumila, 1,3-1,4-bis(terc-butilperoxi-isopropil)benzeno, e 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexino.

12. Processo para produzir uma composição de polietileno de alta densidade bimodal (HPDE) com alta resistência a fusão melhorada conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** por compreender:

preparar um floco de polímero de HDPE bimodal compreendendo um componente de polímero de etileno (A) de baixo peso molecular (LMW) e um componente de polímero de etileno (B) de alto peso molecular (HMW) em um processo em cascata de múltiplos reatores, em que a polimerização é realizada na presença de hidrogênio, e que a razão de

concentração molar de hidrogênio no reator que produz o componente LMW (A) para a concentração molar de hidrogênio no reator que produz o componente HMW (B) varia de 250:1 a 350:1;

alimentar o floco de polímero de HDPE em um dispositivo de extrusão;

alimentar um agente reativo no dispositivo de extrusão; e

misturar o floco de polímero de HDPE bimodal e o agente ativo no dispositivo de extrusão até homogêneo.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de o agente reativo ser misturado com o floco de polímero de HDPE bimodal no dispositivo de extrusão em temperaturas até 228°C até homogêneo para aumentar a ramificação de cadeia longa dentro da composição HDPE enquanto mantem a processabilidade da composição de HDPE, em que a processabilidade é medida por um índice de pseudoplasticidade a 2,7 kPa e 210 kPa de 60 a 115, uma viscosidade complexa a 100 rad/s variando de 2000 Pa.s a 2500 Pa.s e um alto índice de fusão da carga variando de 6 a 11 g/10 min.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de o componente de polímero HMW ser polimerizado na presença de 1-buteno, 1-hexeno, ou 1-octeno.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 14, **caracterizado** pelo fato de a razão em massa do componente LMW (A) para a composição bimodal variar de 49,5% a 51,5%.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 15, **caracterizado** pelo fato de o agente reativo ser peróxido orgânico e que ainda o peróxido orgânico é selecionado do grupo que consiste em 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexano, peróxido de dicumila, peróxido de terc-butilcumila, 29,3-29,4-bis-(terc-butilperoxi-isopropil)benzeno, e 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexino.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de o peróxido orgânico ser alimentado no dispositivo de extrusão em uma quantidade variando de 50 ppm a 150 ppm.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 17, **caracterizado** pelo fato de a composição exibir um índice de fusão MI_5 variando de 0,1 a 0,5 g/10 min.

19. Processo para produzir uma composição de polietileno de alta densidade (HDPE) bimodal de alta resistência à fusão melhorada conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9 para produzir um tubo de grande diâmetro, **caracterizado** por compreender:

preparar um floco de polímero de HDPE bimodal compreendendo um componente de homopolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) e um componente de polímero de etileno de alto peso molecular (HMW) em um processo em cascata de múltiplos reatores, o componente HMW tendo uma média de peso molecular maior que o componente LMW;

alimentar o floco de polímero HDPE em um dispositivo de extrusão;

introduzir o agente de decomposição térmica continuamente no dispositivo de extrusão;

e misturas o agente de decomposição térmica dentro do floco de polímero HDPE bimodal no dispositivo de extrusão em temperaturas de até 288°C até homogêneo para aumentar a ramificação de cadeia longa dentro da composição de HDPE, enquanto mantém processabilidade da composição de HDPE, em que processabilidade é medida pelo índice de pseudoplasticidade a 2,7 kPa e 210 kPa de 60 a 115, uma viscosidade complexa a 0,01 rad/s (190°C) variando entre 220 e 450 kPa.s e uma viscosidade complexa em uma taxa de cisalhamento de 100 rad/s (190°C) variando de 2000 a 2500 Pa.s e um índice de fusão de alta carga variando de 6 a 11 g/10 min.