



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 210 735**

⑤① Int. Cl.7: **B29C 45/00**  
**B65D 35/08**  
// B29L 23:20

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98913447 .3**

⑧⑥ Fecha de presentación: **14.04.1998**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0981431**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2000**

⑤④ Título: **Procedimiento de moldeo por inyección y producto obtenido por este proceso.**

③⑩ Prioridad: **14.04.1997 AU PO617497**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.07.2004**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2004**

⑦③ Titular/es: **Ian Orde Michael Jacobs**  
**32 Volitans Avenue**  
**Mount Eliza, VIC 3930, AU**

⑦② Inventor/es: **Jacobs, Ian Orde Michael**

⑦④ Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 210 735 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 210 735 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de moldeo por inyección y producto obtenido por este proceso.

5 La presente invención hace referencia a los procesos de moldeo por inyección, en particular a un proceso para moldear por inyección artículos que tengan secciones finas o delgadas como los recipientes tubulares de pared delgada que se utilizan en la industria de cosmética para lociones, emulsiones hidratantes y similares.

10 Los recipientes tubulares de pared fina, como los utilizados en la industria de cosmética, son fabricados frecuentemente mediante una combinación de procesos de extrusión, moldeo por inyección y soldadura (a los que aquí se hace referencia como el proceso de extrusión). El cuerpo del tubo se extrusiona en forma de un cilindro continuo que luego se corta a la longitud deseada para dar lugar al cuerpo del recipiente. En un proceso aparte de moldeo por inyección se fabrican la “cabeza y los hombros” del tubo. La “cabeza y los hombros” moldeados por inyección se soldarán luego al tubo extruido para formar el recipiente. Una vez el recipiente está lleno del producto, el extremo final del recipiente se sella mediante un proceso de soldadura posterior. Este proceso para fabricar tubos tiene una serie de limitaciones, siendo las principales el elevado coste del equipo, la falta de variedad en las formas de los tubos que se pueden fabricar usándolo, su incapacidad para dar diferentes acabados en superficies tejidas o grabadas, como parte integral del proceso de fabricación, y su incapacidad para incorporar elementos accesorios/componentes como cierres y ganchos durante el proceso de fabricación. El polietileno de bajo índice de fusión (MFI) (generalmente inferior a 2) es el polímero preferido para la fabricación de tubos ya que en general imparte propiedades de buena sensación y flexibilidad, requeridas por los clientes y es apropiado para el proceso de extrusión. Además, el polietileno de bajo MFI ofrece suficiente resistencia del producto y propiedades protectoras, que lo hacen apropiado para la mayoría de productos que habitualmente se envasan en los tubos. En los casos donde las propiedades protectoras del polietileno son inadecuadas para determinadas aplicaciones, frecuentemente se utilizan el polietileno de densidad media (MDPE), 25 el polietileno de alta densidad (HDPE), el polipropileno (PP) y las películas de polímeros multicapa.

Mientras que se ha propuesto el moldeo por inyección de artículos como los recipientes de pared fina, todavía no ha sido posible el moldeo por inyección de aquellos artículos con unas secciones delgadas, relativamente largas, ya que esos artículos han resultado ser un fracaso desde el punto de vista práctico y comercial. La mayoría de problemas se han asociado a los polímeros utilizados para el moldeo por inyección de tubos, en la medida en que el proceso de moldeo de un tubo cilíndrico o de otra forma precisa que el polímero tenga simultáneamente un elevado índice de fusión MFI que permita que dicho polímero fluya por la vía estrecha y curvada dictada por la forma del tubo sin utilizar presiones de inyección excesivas, incluso que tenga unas propiedades mecánicas suficientemente buenas como para ser capaz de resistir la manipulación y los efectos de la corrosión por tensofisuración de la mayoría de productos que se guardarán en ellos. Para el moldeo por inyección de un tubo, las técnicas convencionales requerirían que el polímero tuviera unas propiedades de flujo capaces de formar piezas moldeadas con radios y un cociente longitud/grosor de 100 y a menudo superior. El intentar que un polímero “estándar” fluya en un molde con dichas dimensiones introduce serias tensiones en el polímero, y estas tensiones se “congelan” en el artículo que se fabrica cuando el polímero se enfría rápidamente por debajo de su temperatura de cristalización antes de que estas tensiones hayan podido ser liberadas. 40 Estas tensiones hacen que el tubo tenga unas propiedades sorprendentemente distintas y deterioradas con respecto a los demás productos moldeados a partir de los mismos polímeros en unas condiciones de moldeo menos estrictas.

Otras tensiones se introducen en los tubos cuando se llenan con el producto y luego se pliegan y sellan - muy a menudo por termosellado o soldadura ultrasónica. Este proceso implica el doblado del extremo “abierto” del tubo sobre sí mismo a través de un ángulo de hasta 180° para formar el pliegue en el borde del sellado. El pliegue lleva la dirección de flujo del polímero, y se ha demostrado que dicha dirección corresponde a la debilidad máxima del producto moldeado. Esta zona “doblada y sellada”, donde se precisa que el tubo se deforme para actuar como un sello, es una zona del tubo moldeado por inyección particularmente susceptible a la tensofisuración y a la fisuración por flexión dinámica. 50

Los ejemplos siguientes ilustran los problemas especiales del moldeo por inyección de dichos tubos. Los tubos se moldeaban por inyección usando el polímero DuPont 2020T, un polímero DuPont descrito como “especialmente adecuado para el cierre moldeado por inyección y las tuberías extruidas donde se precisa la flexibilidad y la resistencia máxima a la corrosión ambiental por tensofisuración”. Estos tubos se moldeaban con dificultad extrema, lo que requería unas presiones y temperaturas de inyección muy elevadas, sencillamente para que el 2020T llenara el molde. En cada moldeo, se observaban grados significativos de cambio/flexión del núcleo, debido sin duda a las extremadamente elevadas presiones de inyección que se requerían. Además, se observaba que los tubos no presentaban prácticamente resistencia a la flexión en la dirección del flujo del material, con una corrosión significativa inducida con menos de 5 apretaduras manuales del tubo. Se verificaba la corrosión por tensofisuración ambiental de los mismos tubos, y en lugar de reivindicaciones de “máxima resistencia” a la corrosión por tensofisuración ambiental, resultaba totalmente inadecuado para el moldeo de tubos de paredes finas mediante el moldeo por inyección. 60

En otra ilustración de la dificultad del moldeo por inyección de tubos, un folleto “Dowlex” de Dow advierte de que el LLDPE tiene unas propiedades de resistencia a la corrosión por tensofisuración ambiental (propiedades ESCR) sustancialmente mejores que un LDPE de elevada presión equivalente. Para ilustrar la diferencia, el prospecto establece que en un ensayo comparativo un LLDPE Dowlex de flujo elevado tiene una ESCR en aceite unas 80 veces mejor que el que se consigue mediante un LDPE de alta presión con la densidad y MFI similares (5700 horas comparado con 70 horas). Además, establece que el LLDPE tiene un ESCR aproximadamente 10 veces mejor que 65

## ES 2 210 735 T3

el LDPE cuando se sumerge en una solución de Teric al 10% a 50°C (225 horas frente a 26 horas). Sin embargo, contrariamente a estas observaciones, hemos descubierto que cuando estos polímeros se moldean en forma de tubos de pared fina y se comprueba posteriormente la ESCR utilizando un método diseñado especialmente para evaluar la ESCR del tubo, tanto el LLDPE 2517 "Dowlex" de Dow como el LD 8153 de Kemcor (un LDPE de elevada presión con MFI y densidad similares) rendían pobremente en Teric N9 al 10% a 50°C, y ambos fallaban a los 20 minutos, lo que claramente indicaba su inadaptabilidad para la fabricación de tubos mediante el moldeo por inyección. Este pobre resultado muestra la naturaleza difícil e inusual de la fabricación de tubos de paredes finas moldeados por inyección, aceptable en el mercado.

10 La US 5.589.128 describe el uso de composiciones de polímeros de etileno de flujo elevado para fabricar térmicamente artículos moldeados, como las tapas, tazas y recipientes de paredes finas. En un ejemplo, se moldeaba por inyección un polímero que tenía una MFI(I<sub>2</sub>) de 0,66g/10 min. El artículo moldeado resultante tenía un ESCR de 10 horas, cuando se medía de acuerdo con la ASTM D-1693.

15 La AU-A-19446/92 describe las mezclas de resina de poliolefina adecuadas para ser utilizadas en la producción de artículos de plástico como láminas, tubos y frascos donde se desean unas propiedades de tensofisuración ambiental. Las mezclas tienen un MFI del orden de 0,1 a 10.

20 Ahora hemos descubierto que es posible moldear por inyección artículos de pared delgada flexible que tengan unas secciones de pared delgada relativamente largas, seleccionando los polímeros utilizados en el proceso de moldeo por inyección que presenten un tiempo de fallo superior a 10 horas cuando se analizan según el procedimiento siguiente:

25 i) una pluralidad (preferiblemente 6 ó más) de tiras de mezcla polimérica que incorpore cualquier tratamiento postmoldeo previsto para el artículo final que presente unas dimensiones de 0,65 mm de grosor y 10 mm de ancho, se moldearán por inyección en unas condiciones de elevada cizalladura, larga longitud de flujo, similares o idénticas a las previstas a utilizar en la fabricación de un artículo flexible de pared fina;

ii) las tiras se doblan sobre ellas mismas y se grapan a 3 mm del pliegue;

30 iii) las tiras dobladas se introducen en una solución de un agente de corrosión por tensofisuración como un nonilfenol etoxilado, por ejemplo, una solución al 10% de Teric N9 (nonilfenol etoxilado con 9 moles de óxido de etileno - Orica Australia Pty Ltd) y se mantienen a una temperatura de 50°C;

35 iv) se observan las tiras en busca de signos de corrosión; y

v) el tiempo de fallo es cuando el 50% de las tiras presenta signos de corrosión.

40 Cualquier referencia a "una ESCR" en las especificaciones y reivindicaciones que siguen, a menos que se indique específicamente lo contrario, se refiere a una ESCR determinada usando el procedimiento anterior.

De acuerdo con ello, la invención proporciona un proceso para la fabricación de artículos de pared fina que comprende las etapas de:

45 1) selección de una mezcla polimérica que tenga una ESCR superior a 10 horas;

2) fusión de la mezcla polimérica;

50 3) apisonado de la mezcla polimérica fundida en un molde que tenga una cavidad que produzca un artículo de pared delgada que tenga una sección delgada de 1 mm o menos de grosor y donde la sección delgada se mantenga sustancialmente continua durante más de 50 mm en la dirección del flujo de la mezcla polimérica fundida en el molde; y

4) retirada del molde del artículo de pared delgada que se forma a partir de la mezcla polimérica.

55 Por "sustancialmente continuo", los experimentados en la materia entenderán que el espesor de la sección delgada se mantiene generalmente en 1 mm o menos, aunque se permita alguna variación que pueda dar lugar a un aumento del grosor, por ejemplo, cuando se incorpora al artículo un acabado de relieve, tejido o estampado. El grosor hace referencia al grosor de la capa de mezcla polimérica descrita antes y excluye toda capa adicional que pueda incorporarse como una multilamina. En las aplicaciones donde la mezcla se encuentra expandida o espumada, nos referiremos al espesor nominal de un material no expandido que puede determinarse fácilmente a partir de la densidad de la mezcla polimérica.

60 Se entenderá que por medio de la especificación y reivindicaciones que siguen, el término "mezcla polimérica" se refiere a las composiciones que comprenden al menos un polímero y opcionalmente incorporan unos componentes adicionales como los que se han descrito aquí.

Se entenderá que a través de la especificación y de las reivindicaciones que siguen, el término "copolímero" se refiere a los polímeros que incorporan dos o más unidades monoméricas.

## ES 2 210 735 T3

Las mezclas poliméricas seleccionadas para la fabricación de artículos flexibles de pared fina de acuerdo con la invención tienen una ESCR mayor de 10 horas. Preferiblemente, la ESCR de la mezcla polimérica es mayor de 100 horas, más preferiblemente mayor de 200 horas y más preferiblemente mayor de 360 horas. Si el artículo de pared fina flexible es un tubo u otro recipiente utilizado para el envasado de una composición como una emulsión hidratante o un champú que puede ser bastante agresiva para el artículo de paredes finas y ocasionar una degradación de sus propiedades con el tiempo, es preferible seleccionar una mezcla polimérica que tenga una ESCR suficientemente alta de manera que el artículo de paredes finas formado a partir de la mezcla sea capaz de resistir los rigores del uso debido a la degradación de las propiedades resultante de la naturaleza agresiva de los materiales contenidos en el artículo de paredes finas. Si se utiliza el artículo de paredes finas para el envasado de un material relativamente inerte, puede tolerarse una ESCR inferior.

La prueba de la ESCR tal como se ha definido antes puede realizarse utilizando una variedad de agentes de corrosión por tensofisuración. El agente preferido es Teric N9, aunque pueden utilizarse otros etoxilatos del nonilfenol. Se pueden utilizar otros agentes de corrosión por tensofisuración y pueden seleccionarse en base al uso final deseado. Por ejemplo, otros agentes de corrosión por tensofisuración pueden incluir aceites minerales, tensoactivos catiónicos, disolventes y otros agentes evidentes para los expertos.

De forma ventajosa, la prueba ESCR tal como se ha descrito antes se realiza en unas condiciones de moldeo similares a las que se han utilizado en la fabricación de artículos de paredes finas. Por ejemplo, donde se ha previsto fabricar el artículo de pared fina utilizando unas técnicas de oscilación del flujo fundido que incorporan moldeo, resulta ventajoso llevar a cabo las pruebas de ESCR sobre paneles fabricados a partir de molduras realizadas empleando técnicas de oscilación del flujo fundido.

La prueba de ESCR tal como se ha descrito ha permitido que se identifiquen una variedad de mezclas poliméricas que podrán ser moldeadas por inyección para formar artículos de paredes finas. En un segundo aspecto de la presente invención se dispone de un proceso para el moldeo por inyección de un artículo de paredes finas que comprende las etapas de:

- 1) fundir una mezcla polimérica que tenga una ESCR mayor de 10 horas, y que dicha mezcla polimérica comprenda al menos un polímero y al menos un agente compatible y/o al menos un agente nucleante;
- 2) apisonar la mezcla polimérica fundida en un molde, teniendo dicho molde una cavidad que produce un artículo de paredes finas que tiene una sección delgada de menos de 1 mm de grosor y donde la sección delgada es sustancialmente continua durante más de 50 mm en la dirección del flujo de la mezcla polimérica fundida en el molde; y
- 3) retirar del molde el artículo de paredes finas formado a partir de la mezcla polimérica.

Pueden utilizarse una amplia variedad de polímeros como la base de una mezcla que cumple la prueba ESCR tal como se ha definido o actúa como al menos un polímero en el segundo aspecto de la presente invención. Estos polímeros incluyen homopolímeros y copolímeros de olefina, preferiblemente homopolímeros y copolímeros de etileno o polipropileno con alfa ó beta olefinas  $C_3$ - $C_{20}$  y/o polienos, preferiblemente alfa o beta olefinas  $C_3$ - $C_8$ , teniendo dichos polímeros unas densidades entre bajas y altas (gammas de densidad entre 0,85 y 0,97 g/cm<sup>3</sup>). También son adecuados para su uso en la presente invención los copolímeros de etileno, propileno y buteno con grupos vinilo terminales y los copolímeros de etileno, propileno y buteno que contienen más de un 50% de etileno, propileno o buteno que están copolimerizados con comonómeros como los acrilatos de metilo, acrilatos de etilo, el ácido acrílico y el ácido metacrílico, los ionómeros, y los copolímeros ABA de estireno-etileno/buteno-estireno. Estos polímeros pueden estar compuestos de una amplia variedad de métodos que incluirán procesos a alta y baja presión, utilizando una variedad amplia de catalizadores como el Ziegler-Natta y metalocenos, y tendrán estructuras moleculares que oscilarán entre lineales a altamente ramificadas, estando incluidos los LDPE, MDPE y HDPE. Particularmente adecuados para su uso en la presente invención se destacan los plastómeros, los polietilenos “sustancialmente lineales” y ramificados o los polipropilenos, los copolímeros de propileno y de etileno o una o más alfa-olefinas, los terpolímeros de etileno, propileno y una o más alfa-olefinas (de las cuales los polímeros de Montell Catalloy son un ejemplo) y los polímeros y copolímeros del propileno fabricados usando catalizadores de metaloceno. Otros polímeros adecuados para su uso en la presente invención incluyen los polímeros del ácido poliláctico.

Hemos descubierto que los plastómeros, los “polietilenos sustancialmente lineales”, los copolímeros de metaloceno polietileno ramificado, los interpolímeros de propileno alfa-olefina y los polímeros e interpolímeros de metaloceno propileno son los preferidos para utilizar en la presente invención para la producción de productos de paredes finas y especialmente para la producción de tubos flexibles. Una característica clave de los plastómeros, “polietilenos sustancialmente lineales”, copolímeros de metaloceno polietileno ramificado, interpolímeros de propileno alfa-olefina y polímeros e interpolímeros de metaloceno propileno es su distribución de la composición, es decir, la uniformidad de distribución del comonómero en y entre las moléculas del polímero. Los plastómeros, los “polietilenos sustancialmente lineales”, los copolímeros de metaloceno y polietileno ramificado, los interpolímeros de propileno alfa-olefina y los polímeros e interpolímeros de metaloceno propileno se fabrican generalmente usando catalizadores de metaloceno, que se sabe incorporan comonómeros muy regularmente entre y a lo largo de las moléculas de polímero que ellos producen. Así pues la mayoría de moléculas de un plástómero en particular, “los polietilenos sustancialmente lineales”, copolímeros de metaloceno y polietileno ramificado, interpolímeros de propileno alfa-olefina y polímeros

## ES 2 210 735 T3

e interpolímeros de metaloceno propileno tendrán aproximadamente el mismo contenido en comonómero, y dentro de cada molécula el comonómero se distribuirá totalmente al azar. Los catalizadores Ziegler-Natta generalmente dan lugar a copolímeros que tienen una distribución de la composición considerablemente más amplia - específicamente la distribución de comonómeros en polímeros así producidos variará ampliamente entre las moléculas de polímero, y se distribuirá menos al azar dentro de una molécula determinada.

La US 5451450 describe los plastómeros como los copolímeros de etileno alfa-olefina (incluyendo los copolímeros de etileno/alfa-olefina/polieno) con una distribución del peso molecular en un cociente  $M_w/M_n$  de 1,5-30, preferiblemente del orden de 1,8-10 y más preferiblemente del orden 2-4. En general, los polímeros de plastómero comprenden homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno, y se prefiere al menos un copolímero  $C_3-C_{20}$  alfa-olefina. El término "interpolímero" se utiliza aquí para indicar un copolímero o un terpolímero o similares. Es decir, al menos otro comonómero es copolimerizado con el etileno para dar el interpolímero. En general, las alfa-olefinas adecuadas para la copolimerización con etileno para formar plastómeros contienen del orden de acerca 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente del orden de unos 3-16 carbonos, más preferiblemente del orden de 3-8 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos no limitativos de dichas  $\alpha$ -olefinas son el propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, y 1-dodeceno y similares. Los comonómeros de polienos adecuados para la copolimerización con el etileno para formar plastómeros adecuados para la presente invención tienen, en general, unos 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente del orden de 4 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente del orden de 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono. En una realización, el polieno es un dieno que tiene del orden de 3 a 20 átomos de carbono, y puede ser un dieno hidrocarbonado cíclico o de cadena ramificada o de cadena recta. Preferiblemente, el dieno es un dieno no conjugado. Los ejemplos no limitativos de los plastómeros de etileno/alfa-olefina adecuados para la presente invención incluyen los copolímeros etileno/buteno-1, etileno/hexeno-1, etileno/octeno-1 etileno/propileno. Los ejemplos no limitativos de los plastómeros terpoliméricos adecuados para la presente invención incluyen etileno/propileno/1,4-hexadieno y etileno/octeno-1/1,4-hexadieno.

Los plastómeros y "polietilenos sustancialmente lineales" se fabrican principalmente utilizando catalizadores de metaloceno. La US 5281679 muestra un método para producir homo y copolímeros de metaloceno con una amplia distribución del peso molecular, en general del orden de 3-30, que han mejorado la resistencia a la tracción y al impacto respecto a los polímeros catalizados tipo Ziegler. Se caracterizan también por tener unas distribuciones de ramificación de cadena corta considerablemente más estrecha, y un número inferior de extraíbles de hexano. Dichos polímeros son apropiados para ser utilizados en la presente invención.

En términos de densidades, los plastómeros preferidos para ser utilizados en el proceso de la presente invención son comparables al VLDPE ó ULDPE, que también son copolímeros del etileno con  $\gamma$ -olefinas, como el buteno, hexeno o bien octeno. Se definen en general como copolímeros de etileno alfa-olefina con densidades entre 0,86 y 0,915. El proceso para fabricar VLDPEs se ha descrito en la EP 120503. Los plastómeros, incluso los que tienen la misma densidad que los VLDPEs, tienen unas propiedades físicas muy diferentes debido a las diferencias en el proceso de fabricación - básicamente en el uso de los catalizadores de metaloceno. En general, un VLDPE comparado con un plastómero de densidad similar tiene una temperatura de fusión y una de reblandecimiento significativamente mayores, y una relación peso molecular/ tamaño superior a 3 y un nivel de cristalinidad superior.

Los polímeros de olefinas sustancialmente lineales elásticos se han descrito en una serie de patentes que incluyen la US 5.272.236, US 5.278.272, US 5.380.810, US 5.525.695 y US 5.665.800. Como un ejemplo de un polímero de olefina lineal sustancialmente elástico, la patente americana 5.578.272 describe un tipo que presenta una velocidad de cizallamiento crítica al inicio de la rotura del flujo superficial de una olefina que tiene la misma  $I_2$  y  $M_w/M_n$ . Estos polímeros tienen también un índice de transformación (PI) inferior a o igual al de una olefina lineal con la misma  $I_2$  y  $M_w/M_n$ . Los polímeros sustancialmente lineales elásticos que comprenden homopolímeros e interpolímeros de etileno con como mínimo un copolímero  $C_3-C_{20}$   $\gamma$ -olefina son los preferidos. El término "interpolímero" se utiliza aquí para indicar un copolímero o un terpolímero o algo similar. Es decir, al menos otro comonómero es copolimerizado con el etileno para fabricar el interpolímero.

El término polímeros "sustancialmente lineales" significa que la estructura polimérica es sustituida por unos 0,01 a 3 ramas de cadena lineal por 1000 carbonos, más preferiblemente 0,03 a 1 ramas de cadena larga por 1000 carbonos. El término "polímero de olefina lineal" significa que el polímero no presenta ramas de cadena larga, como por ejemplo, los tradicionales polímeros lineales polietilenos de baja densidad o de alta densidad que se fabrican usando los procesos de polimerización de Ziegler (por ejemplo, US Pat 4076698 y 3645992).

El SCBDI (índice de distribución de cadena corta) se ha definido como el porcentaje en peso de las moléculas que tienen un contenido en comonómero dentro del 15% del contenido molar total. El SCBDI de los polímeros sustancialmente lineales adecuados para la presente invención es preferiblemente mayor al 30%, y especialmente mayor al 50%. Una característica única de los polímeros básicamente lineales de la presente invención es una propiedad de flujo inesperadamente alta donde el valor  $I_{10}/I_2$  es esencialmente independiente del índice de polidispersidad (por ejemplo,  $M_w/M_n$ ). Esto contrasta con las resinas convencionales de polietileno que tienen unas propiedades reológicas como el índice de polidispersidad que aumenta a medida que aumenta el cociente  $I_{10}/I_2$ . La densidad del etileno ó de los polímeros de olefinas sustancialmente lineales etileno/ $\gamma$ -olefina en la presente invención oscila generalmente entre 0,85g/cm<sup>3</sup> y 0,97g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente entre 0,85 y 0,92g/cm<sup>3</sup>.

## ES 2 210 735 T3

Los polímeros sustancialmente lineales que preferiblemente se utilizarán en el proceso de la presente invención presentan una procesabilidad básicamente similar a la del LDPE de elevada presión, mientras que poseen la resistencia u otras propiedades físicas similares a las de los LLDPE convencionales sin la ventaja de unos promotores de adherencia especiales (por ejemplo, aditivos como los fluoroelastómeros Viton fabricados por Du Pont).

La patente US 5.525.695 describe un proceso de fabricación para los "polietilenos sustancialmente lineales" y éstos se caracterizan por tener:

A. una densidad de 0,85 g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>

B. un MI de 0,01 g/10 min a 1000 g/10 min

C. y preferiblemente un índice de fusión de  $I_{10}/I_2$  de 7 a 20; y

D. una distribución del peso molecular  $M_w/M_n$  preferiblemente inferior a 5, especialmente menor de 3,5 y más preferiblemente entre 1,5 y 2,5.

Los polímeros de olefinas sustancialmente lineales pueden fabricarse con unas distribuciones del peso molecular más amplias por medio de la selección apropiada de los catalizadores para el proceso de polimerización descrito en US 5.278.272. El material con una distribución del peso molecular más amplia exhibe una velocidad de cizallamiento o dependencia del estrés de cizallamiento superior. En otras palabras, en general cuanto más ancha es la distribución del peso molecular, mayor será el índice de fusión eficaz a una velocidad de cizallamiento elevada y por eso mejores serán las características del tratamiento. Los polímeros de "olefinas sustancialmente lineales", los plastómeros y los polietilenos con ramificaciones de metaloceno con una distribución amplia del peso molecular son especialmente apropiados para la producción de tubos mediante el proceso de la presente invención.

Además, hemos averiguado que algunas mezclas poliméricas que constan de preferiblemente un polímero insaturado como el cloruro de polivinilo y del poliestireno, más preferiblemente de una poliolefina e incluso más preferiblemente de un plastómero, un polietileno "sustancialmente lineal", copolímeros de polipropileno o polietileno ramificados del metaloceno y más preferiblemente un plastómero ó un copolímero de polipropileno o un polímero de un polietileno sustancialmente lineal, que tienen una densidad entre 0,87 y 0,92, teniendo los polímeros índices de fusión mayores a 10, preferiblemente mayores a 20 y más preferiblemente mayores a 30, pueden ser utilizados añadiendo únicamente agentes nucleantes como medios de incremento del ESCR de los tubos, para fabricar tubos adecuados para el envasado de productos menos agresivos. Sin embargo, la adición de polímeros compatibles como el polipropileno y copolímeros del polipropileno a como mínimo un polímero, solos o adicionalmente a los agentes nucleantes generalmente mejora la resistencia global del ESCR, y es lo que en general se prefiere.

Se ha establecido que los polímeros, pero en particular los plastómeros y las olefinas sustancialmente lineales, que tienen valores  $I_{10}/I_2$  superiores a los normales, que son básicamente independientes del índice de poldispersidad (es decir,  $M_w/M_n$ ) y los homo y copolímeros de metaloceno polipropileno son particularmente apropiados para la fabricación de tubos moldeados por inyección y otros artículos de paredes finas que tienen una buena ESCR y otras propiedades físico/químicas. Tal como se ha comentado en la US 5.281.679, el ampliar la distribución del peso molecular de un polímero - y en particular del polietileno y de sus copolímeros - aumenta la resistencia a la tracción y al impacto de los productos fabricados. El motivo principal para el  $I_{10}/I_2$  elevado en un polímero es la presencia de moléculas de alto y bajo peso molecular en el polímero. Se cree que la fracción de elevado peso molecular contribuye significativamente a mejorar las propiedades ESCR del polímero, mientras que la fracción de bajo peso molecular contribuye a una procesabilidad mejorada del polímero que se va a moldear en tubos a pesar del aparentemente bajo índice de fusión (medido generalmente como  $I_2$ ) del polímero.

Los polímeros con  $I_{10}/I_2$  elevados para la presente invención pueden fabricarse según una diversidad de métodos. Estos incluyen:

1) fusión íntima de dos o más polímeros que tengan diferentes pesos moleculares en un dispositivo de fusión apropiado;

2) producción de polímeros bi ó multimodales con  $I_{10}/I_2$  elevado por medio de reactores en tándem; y

3) producción de polímeros bi ó multimodales con  $I_{10}/I_2$  elevado en un reactor simple usando los catalizadores apropiados

Los catalizadores utilizados para producir polímeros bi ó multimodales con  $I_{10}/I_2$  elevado pueden ser seleccionados para producir:

1) polímeros de amplia distribución del peso molecular (por ejemplo, con una distribución del peso molecular del orden 3-30 tal como se ha descrito en la patente US 5.281.679; ó

## ES 2 210 735 T3

2) dos o más polímeros, teniendo cada uno de ellos una distribución del peso molecular estrecha o amplia según se desee. La US 5.539.076 describe un método de fabricación de polímeros de polietileno bi ó multimodal, con unas densidades entre 0,89 y 0,97 en un reactor simple.

5 Otros polímeros apropiados para el moldeo por inyección de los tubos son los polímeros copolimerizados o injertados con silano. Dichos polímeros pueden recibir un tratamiento posterior de reticulación, dando lugar a compuestos poliméricos reticulados, moldeables/transformables, que aportarán un manejo simple y una flexibilidad en el diseño/proceso de los polímeros de relativamente baja viscosidad, mientras consiguen la fuerza y otras ventajas de los polímeros y copolímeros reticulados, de viscosidad superior. Estos polímeros eliminan también la necesidad de tiempos de ciclo prolongados y elevadas temperaturas para conseguir una reticulación en el molde. Existen numerosas patentes que describen diversos aspectos del método de preparación y reticulado de varias composiciones a base de silano que pueden utilizarse en la presente invención. Se incluyen las patentes US 5.055.249, 4.117.063, 4.117.195, 4.413.066, 4.975.488 y 3.646.155.

15 En otro aspecto de la presente invención se dispone de un compuesto en el cual todos los ingredientes se pueden mezclar en una única etapa en una extrusora inmediatamente antes del moldeo por inyección. El compuesto consiste en uno o más tipos de polímero, como los acrilatos o los plastómeros de etileno alfa-olefina catalizado por el metaloceno ramificado que reacciona con un compuesto organosilano como el viniltrimetiloxisilano en presencia de un peróxido como el peróxido de dicumilo, para producir un polímero injertado con silano. Este proceso reactivo tiene lugar en el cuerpo o tambor de un moldeador por inyección. Luego, justo antes de inyectar el polímero injertado de silano en un molde, se introduce un catalizador como el dilaurato de dibutilestano y se agita para asegurar el mezclado total del catalizador y el polímero injertado. El catalizador facilita la reticulación posterior al moldeo de los componentes de silano en la estructura polimérica en presencia de humedad por medio de la condensación de grupos hidrolizables de silano en diferentes estructuras poliméricas, produciendo así un polímero nuevo que tendrá unas propiedades que son una combinación de las propiedades de cada uno de los polímeros a partir de los cuales se han fabricado los polímeros injertados con silano, así como de las propiedades conferidas por las moléculas de polímeros de peso molecular superior procedentes de la anterior reticulación. Las propiedades finales del nuevo polímero podrán modificarse cambiando las proporciones de los diversos polímeros, variando la naturaleza de alguno de los dos polímeros (por ejemplo, usando polímeros con grupos funcionales adicionales como el acetato de vinilo y/o variando las propiedades del polímero que contiene silano, cambiando por ejemplo, el tipo de polietileno y/o silano químicamente ligado a un polímero). Las propiedades finales podrán modificarse añadiendo otros compuestos/aditivos como filtros, plastificantes y antioxidantes que son bien conocidos por los expertos en el mundo de los compuestos poliméricos.

35 Un método alternativo de fabricación de polímeros injertados con silano a utilizar en la presente invención consiste en injertar el silano en el polímero en presencia de un peróxido u otro generador de radicales libres en un reactor apropiado, como una extrusora como una etapa aparte, y envasar el polímero injertado resultante en un envase a prueba de humedad para su uso posterior. Si se desea, el polímero injertado podrá introducirse en el moldeador por inyección junto con una cantidad apropiada de catalizador de condensación, de manera que se fundirán los dos componentes en el moldeador, y luego se moldearán por inyección y se reticularán.

40 El polímero que contiene silano contiene típicamente entre un 0,1% y un 15% de silano hidrolizable. Los silanos hidrolizables más frecuentes en la producción de polímeros que contienen silanos son el viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, pero podrá tratarse de cualquier silano hidrolizable que pueda incorporarse a otro polímero para formar un polímero que contenga silano.

45 Un agente compatible será preferiblemente un polímero que se fundirá con al menos un polímero para dar lugar a mezclas que tendrán unas propiedades que, serán superiores a los constituyentes originales o a los polímeros puros, cuando el fundido se utilice para moldear artículos de paredes finas como tubos flexibles moldeados por inyección. Al menos un agente compatible podrá seleccionarse del grupo formado por el etileno- acetato de vinilo; etileno-alcohol vinílico; acetato de polivinilo plastificado y alcohol polivinílico; poliolefinas alquil carboxil sustituidas; copolímeros de anhídridos de ácidos orgánicos; copolímeros que contienen grupos epoxi; polietileno clorado; copolímeros de etileno-propileno-butileno etc.; polietileno de densidad ultra baja, densidad muy baja, densidad baja, densidad media y densidad alta; polipropileno, polibutileno y copolímeros del mismo; éteres de poliéster; éteres de poliéter (como los de la gama Hytrel de DuPont); copolímeros de acrilonitrilo-metacrilato; copolímeros de bloque que tienen bloques terminales de estireno; semiésteres; polietilenos injertados de amino y alcoxisilano; polímeros de adición de vinilo; copolímeros de bloques de estireno-butadieno; poliolefinas injertadas de ácido; poliolefinas injertadas de vinilpirrolidina; copolímeros de bloques de monómeros dihidricos; ésteres insaturados de injerto de propileno; poliolefinas modificadas que comprenden amidas, grupos epoxi, hidroxilo o C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-aciloxi u otros agentes compatibles poliméricos adecuados para su uso con las poliolefinas; partículas revestidas con alguno de los anteriores; y mezclas de los mismos. En los agentes compatibles anteriores los grupos funcionales se incorporan generalmente a la poliolefina modificada como parte de un monómero insaturado, que es copolimerizado con un monómero de olefina o injertado en una poliolefina para formar la poliolefina modificada.

65 Las poliolefinas sustituidas por grupos alquilo y carboxilo pueden incluir poliolefinas sustituidas donde los grupos carboxilo se derivan de los ácidos, ésteres, anhídridos y sales de los mismos. Las sales carboxílicas incluirán los ácidos carboxílicos neutralizados y se hará referencia a ellas como ionómeros (por ejemplo, Surlyn). Los ácidos, anhídridos y ésteres típicos incluirán el ácido metacrílico, el ácido acrílico, el ácido etacrílico, maleato de glisidilo, 2-hidroxiacrilato, maleato de dietilo, anhídrido maleico, ácido maleico, ésteres de ácidos dicarboxílicos, etc., Los

## ES 2 210 735 T3

ejemplos preferidos incluirán copolímeros del ácido carboxílico no saturado etilénicamente, como el polietileno-ácido metacrílico y el polietileno-ácido acrílico y sales de los mismos.

5 Los copolímeros de anhídridos de ácidos orgánicos incluirán copolímeros del anhídrido maleico así como copolímeros de anhídridos cíclicos.

10 Los compuestos de poli-2-oxazolina y los elastómeros fluorados son también apropiados para su uso como agentes compatibles. Es preferible la incorporación del 1-40%, más preferible la del 2-20% de compuestos de poli-2-oxazolina. Estos agentes compatibles mejoran la adherencia de la mezcla de PE a diversos sustratos, haciéndolos útiles para la impresión o el etiquetado. El agente compatibilizante comprende un sustrato a base de un copolímero de alfa-olefina injertado con cantidades de polímero aromático de monovinilideno. Preferiblemente, el sustrato del copolímero de alfa-olefina es un terpolímero de etileno, propileno y una diolefina no conjugada.

15 Muchos copolímeros de etileno son también útiles como agentes compatibles en el proceso de la presente invención. Por ejemplo, polímeros catalizados específicamente como el polietileno catalizado por el metaloceno, podrán ser utilizados como agentes compatibles en la presente invención.

20 Los polipropilenos adecuados como agentes compatibles para su uso en el proceso de la presente invención pueden incluir el polipropileno isotáctico, sidiotáctico y atáctico y el polipropileno sindiotáctico de diversos MFIs, densidades y cristalinidades, que producirían unas propiedades deseadas en los productos moldeados por el proceso de la presente invención. En particular cuando se funden con plastómeros de peso molecular bajo, una gran variedad de polímeros de polipropileno que poseen una gama muy amplia de MFIs (1-200+), densidades y cristalinidades, darán lugar a mezclas adecuadas para su uso en el proceso de la presente invención.

25 Los polietilenos adecuados para ser utilizados en el proceso de la presente invención pueden incluir polietilenos de diversos MFIs, densidades y cristalinidades que darían lugar a las propiedades deseadas en los productos moldeados por el proceso de la presente invención. Se incluyen los polietilenos de muy baja, baja, media y alta densidad, en particular, cuando se funden con los plastómeros de peso molecular bajo, los polietilenos sustancialmente lineales y los polímeros de polietileno ramificado de metaloceno. Una amplia variedad de polímeros de polietileno que poseen  
30 una gama amplia de MFIs (1-200+), densidades y cristalinidades darán lugar a mezclas apropiadas para ser utilizadas en el proceso de la presente invención.

35 Se han copolimerizado muchos monómeros con el propileno para formar copolímeros del propileno. Muchos de estos copolímeros son adecuados como agentes compatibles para ser utilizados en la presente invención. Ejemplos de copolímeros de etileno-propileno incluyen los SMD6100P, XMA6170P de Montell. Otros ejemplos de copolímeros de polipropileno son I Catalloy KS-084P y KS-357P de Montell. Se piensa que estos productos son terpolímeros del propileno, etileno y buteno. Pueden utilizarse otros copolímeros y/o terpolímeros de este tipo.

40 Los ionómeros proporcionan unas ventajas especiales como agentes compatibles cuando se combinan con los plastómeros, los polietilenos sustancialmente lineales, y los polietilenos ramificados, al menos con un polímero. Los ionómeros son básicamente copolímeros del etileno y de los ácidos acrílico o metacrílico que han sido neutralizados con iones metálicos como el sodio, litio o zinc. Un grupo de copolímeros de etileno, llamados ionómeros, son un ejemplo del producto comercial Surlyn (fabricado por DuPont). Los ionómeros tienden a comportarse del mismo modo que los polímeros reticulados a temperatura ambiente, siendo duros y pesados, incluso cuando se procesan a  
45 altas temperaturas. Se prefiere en particular la mezcla de plastómero e ionómero, de manera que dichas mezclas darán lugar a polímeros con unas propiedades protectoras elevadas.

50 Los copolímeros de bloques de monómeros dihidricos pueden incluir copolímeros de bloques de monómeros de fenol dihidrico, un precursor del carbamato y una resina de óxido de polipropileno.

55 El agente compatible se utilizará en una cantidad como mínimo suficiente para mejorar la resistencia a la tensofisuración ambiental de la mezcla polimérica. Las pruebas o ensayos estándar para la resistencia a la tensofisuración ambiental tienen poco valor a la hora de determinar como determinadas mezclas poliméricas actuarán en la fabricación de artículos de paredes finas como los tubos. Aunque no se desea relacionarlo con la teoría, se piensa que el moldeo por inyección de artículos de paredes finas como los tubos introduce y congela las únicas tensiones en los moldeos. El grado y la orientación de las tensiones en los artículos como los tubos moldeados por inyección influyen en su susceptibilidad a la corrosión por tensofisuración ambiental. De acuerdo con ello, para demostrar la mejoría en la resistencia a dicha corrosión ambiental, se ha desarrollado el ensayo o prueba descrito con anterioridad.

60 En ciertas formulaciones, un 2% o menos de agente compatible es suficiente para mejorar la resistencia a la corrosión por tensofisuración ambiental de la mezcla polimérica, en relación con la resistencia del plastómero.

65 El agente compatible puede emplearse también en cantidades en exceso de las requeridas para compatibilizar la mezcla polimérica con el fin de mejorar las características de viscosidad de dicha mezcla polimérica, para optimizar las características de moldeo de dicha mezcla polimérica y/o las propiedades generales del producto moldeado como la ductilidad y flexibilidad. Típicamente, el agente compatible se utiliza en una cantidad de un 2 a aproximadamente un 98% en peso de la mezcla polimérica, aunque pueden utilizarse menores cantidades en determinadas mezclas poliméricas. La cantidad óptima para una formulación específica dependerá de las propiedades requeridas y puede

determinarse por experimentación. Además, se ha descubierto que la inclusión de porcentajes de agente compatible superiores a los necesarios para aumentar la resistencia a la corrosión por tensofisuración ambiental de la mezcla polimérica a menudo también permitirán mejorar las propiedades de la mezcla polimérica como la fuerza de impacto y de desgarro, las propiedades protectoras, la resistencia química, el tratamiento y el tacto del producto. Por ejemplo, incorporar un porcentaje de polipropileno superior al necesario para mejorar la resistencia a la corrosión ambiental por tensofisuración de una mezcla de polietileno al nivel deseado puede aumentar la resistencia química y reducir el vapor de agua y la velocidad de transmisión del agua de la mezcla polimérica en comparación con las mezclas poliméricas que contienen la cantidad mínima de polipropileno, requerida para mejorar únicamente la resistencia a la tensofisuración ambiental. Además, se ha averiguado que la inclusión de porcentajes superiores a los necesarios de agente compatible puede facilitar la incorporación de porcentajes mayores de otros polímeros, que de otro modo serían compatibles con esta invención. Por consiguiente, el uso del agente compatible en dichas cantidades permitirá la incorporación de mayores cantidades a las de otro modo posibles de otros polímeros ventajosos, esencialmente incompatibles, como los nylons y EVOH - con una mejoría concomitante de las propiedades como la resistencia al impacto y al desgarro, las propiedades protectoras, la resistencia química y el tacto del producto.

Las resinas protectoras se podrán incorporar a las mezclas poliméricas de la presente invención. Las resinas protectoras que pueden compatibilizarse con al menos un polímero incluyen: polímeros de condensación como las poliamidas, policarbonatos y diversos ésteres como el tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), naftalato de polietileno (PEN); cloruro de polivinilo (PVC); cloruro de polivinilideno (PVDC), etileno-alcohol vinílico (VEO); alcohol polivinílico (PVOH); etileno-acetato de vinilo (EVA); EMA, EMAA, EEA; ionómeros; polímeros y copolímeros aromáticos de monovinilideno; copolímeros de etileno, propileno y butileno; polietileno clorosulfatado, poliisopreno y policloropreno, éster polialcalenofenileno y éter del éster; fenilformaldehído; poliácrlato; éteres de poliéster; copolímeros de acrilonitrilo-metacrilato; copolímeros de nitrilo; poliácrlonitrilo; poliuretano y poliácrlilos. Se observará que ciertos polímeros protectores son más o menos compatibles con al menos un polímero u otros. Por ejemplo, el VEO con un contenido suficientemente elevado de etileno será compatible con al menos un polímero, en particular, cuando dicho polímero es un copolímero de etileno como un plastómero, mientras que el EVOH con un contenido en etileno relativamente bajo será esencialmente incompatible. Las propiedades protectoras de las mezclas poliméricas de la presente invención pueden verse incrementadas por la adición de aditivos capaces de reaccionar con o sin absorber sustancias químicas deletéreas como el oxígeno y otros gases.

La mezcla polimérica puede incorporar también una variedad de diferentes aditivos. Ejemplos de aditivos adicionales incluyen además polímeros, pigmentos, colorantes, materiales de relleno, antioxidantes, plastificantes, protección UV, agentes que modifican la viscosidad, aditivos capaces de reaccionar con o bien absorbiendo las sustancias químicas deletéreas como el oxígeno y otros agentes de liberación y modificadores de la resistencia a la fusión entre otros. Estos aditivos podrán añadirse a uno o más componentes de la mezcla polimérica o a la mezcla polimérica íntegramente, previamente al moldeo, para modificar sus propiedades para adaptarse a las aplicaciones específicas o bien para conseguir unos efectos específicos en el producto final.

Para obtener las propiedades de protección deseadas utilizando un polímero básicamente incompatible y sin la preorientación de los polímeros previamente al moldeo por inyección, es preferible que el índice de fusión de la fase dispersa sea algo mayor que el índice de fusión de la fase continua a la misma velocidad de cizallamiento. En particular, la resina protectora (generalmente la fase dispersa) tiene preferiblemente un índice de fusión del orden de 1,1 a 3,5 veces superior al índice de fusión de la fase continua. Para las propiedades óptimas de protección se cree que las gotitas de fase dispersa deberían descomponerse para formar láminas (estructuras lamelares) cuando se someten a unas tensiones inherentes al proceso de inyección. Sin embargo, si el índice de flujo de la fase dispersa es muy inferior al de la fase continua, las gotitas de la fase dispersa tenderán a resistir la deformación y no formarán la estructura laminar deseada para unas propiedades de protección óptimas. Por otro lado, si el índice de fusión de la fase dispersa es muy superior al de la fase continua, tendrá una mayor tendencia a descomponerse bajo la tensión o el esfuerzo cortante del mezclado, lo que llevará a una dispersión más fina y de ahí a unas láminas más pequeñas de material protector, reduciendo por ello su rendimiento. También se prefiere que la mezcla polimérica, que incluye el polímero protector, no sea sometida a ningún otro mezclado previamente al moldeo que no sea preciso. Un corte excesivo podría reducir las propiedades de protección. El personal experto será capaz de determinar las cantidades de mezcla deseadas, necesarias para obtener el equilibrio óptimo de las propiedades. Otra ventaja de la formación de estas estructuras lamelares en las mezclas poliméricas de la presente invención es la capacidad para diseñar el molde con el fin de facilitar el flujo del polímero fundido a través del molde así como directamente hacia el núcleo. Se cree que dicho diseño de molde facilita el alargamiento biaxial de los materiales protectores para formar estructuras lamelares, que mejorarán además las propiedades protectoras de los artículos moldeados.

Otro método en el cual puede promocionarse una estructura lamelar/multicapa a utilizar en la presente invención consiste en el ajuste previo de los polímeros de la mezcla en una corriente de compuestos y la inyección de dicha corriente en el molde para formar artículos a base de capas discontinuas, paralelas y en general planas. Esto puede conseguirse de varias maneras, que incluyen la coextrusión de una corriente de capas discontinuas, paralelas y planas de distintos componentes poliméricos de las mezclas de la presente invención, si es preciso manipulando esta corriente para formar una segunda corriente que tendrá un número elevado de capas de un grosor básicamente uniforme, y luego moldeando por inyección directamente la corriente final hasta formar el artículo plástico de varias capas.

En una realización preferida de la presente invención, la mezcla polimérica comprende al menos un plastómero y al menos un ionómero. Estas mezclas poliméricas pueden incorporar de forma ventajosa otros polímeros para impartir

## ES 2 210 735 T3

unas propiedades protectoras a la mezcla. Por ejemplo, la incorporación de nylon a dicha mezcla y la selección de unas condiciones de moldeo y mezcla apropiadas reduce sustancialmente la permeabilidad del plastómero. El elevado grado de orientación direccional causado por el proceso de moldeo contribuye a impartir las propiedades protectoras tan deseadas que se podrán introducir añadiendo nylon y otros polímeros esencialmente incompatibles. El propio nylon debe estirarse y orientarse para formar las estructuras lamelares con el fin de optimizar las propiedades protectoras. Mediante la incorporación de nylon a la mezcla de plastómero e ionómero, la mezcla podrá ser moldeada por inyección para formar unos componentes que tendrán unas propiedades protectoras que se piensa se derivan del nylon mientras conservan la resistencia a la corrosión por tensofisuración ambiental.

Aunque no se desea relacionarlo con la teoría, hemos descubierto que al menos un polímero parece tener la propiedad de ser capaz de interactuar con al menos un agente compatible, mientras las propiedades de ambos, al menos un polímero y al menos un agente compatible, se ven modificadas de forma inesperada y significativa para permitir que la mezcla polimérica así producida sea apropiada para la producción de artículos de paredes finas.

Se piensa que la interacción entre al menos un polímero y al menos un agente compatible forma unas regiones dentro de los artículos moldeados que pueden ser consideradas como "juntas". Estas "juntas" parecen absorber o dispersar las tensiones en los artículos fabricados a partir de la mezcla polimérica. La presencia de estas "juntas" parece que absorbe o disipa la tensión que de lo contrario daría lugar a unas propiedades físicas reducidas. Se cree que estas así llamadas "juntas" son el resultado de uno o más de los mecanismos siguientes:

- (i) el polímero y el agente compatible interactúan, dando lugar a un aumento del número de áreas amorfas dentro del polímero;
- (ii) la interacción entre el polímero y el agente compatible dará lugar a una reducción significativa localizada de la cristalinidad, es decir, regiones relativamente amorgas, en la interfase entre el polímero y el agente compatible; y
- (iii) la interacción entre el polímero y el agente compatible que, aunque no dará lugar a una cristalinidad reducida y por ello a regiones más amorfas, sin embargo producirá una región en la interfase entre el polímero y el agente compatible que tiene una capacidad mayor para absorber o dispersar tensiones.

En particular, se ha descubierto que cuando al menos un polímero es un homo o un copolímero de etileno, y preferiblemente un plastómero o un polietileno sustancialmente lineal, dicho polímero es capaz de interactuar con el propileno y muchos de sus copolímeros, y haciendo eso se reduce la cristalinidad de dicho polímero. Se piensa que los polímeros de propileno actúan como agentes de cristalización de al menos un polímero y el hacer eso aumenta el número de regiones amorgas dentro de al menos un polímero. El análisis DSC demuestra que también ellos actúan de forma significativa para reducir la cristalinidad global del polímero de etileno, y en particular de los plastómeros y polímeros de polietileno sustancialmente lineales. También se piensa que estas regiones amorfas, junto con los efectos de las interfases entre al menos un polímero y el polímero de propileno actúan para reducir o dispersar las tensiones de la pieza moldeada, aumentando su ESCR. Al mismo tiempo, al menos un polímero interactúa con al menos un plastómero o un polietileno sustancialmente lineal y al hacer eso reduce de forma significativa la cristalinidad de al menos un plastómero.

Se piensa que muchas de las mezclas poliméricas forman una estructura lamelar continua y que la interfase entre al menos un polímero y al menos un agente compatible se caracteriza por una entremezcla íntima de al menos un polímero y al menos un agente compatible a nivel microscópico. En otras palabras, se piensa que debido a este intermezclado íntimo entre al menos un polímero y al menos un agente compatible, las propiedades globales de la mezcla polimérica mejoran. En particular, cuando plastómeros de bajo peso molecular y polietilenos sustancialmente lineales corresponden al polímero, otros polímeros previamente considerados como sustancialmente incompatibles con el polietileno serán ahora compatibilizados y sus mezclas poseerán una gama de propiedades que harán que la producción aceptable comercialmente de artículos no sea viable desde el punto de vista comercial.

Se ha descubierto que muchos compuestos capaces de nuclear la cristalización de los polímeros, en particular de los polímeros y copolímeros de olefinas y especialmente de polímeros y copolímeros del etileno, mejoran las propiedades ESCR de los polímeros para su uso en la presente invención. Dependiendo de la naturaleza de cada uno de los polímeros, los agentes de nucleación solos (es decir, sin la adición de agentes compatibles) son capaces de incrementar el ESCR de(l) polímero(s) hasta un nivel que permita que dicho polímero(s) sea útil para la fabricación de tubos moldeados por inyección. Se cree que los agentes de nucleación incrementan el ESCR de los polímeros en la fabricación del tubo causando la formación de un número mayor de pequeños cristales que el que correspondería. Este mayor número de cristales dará lugar a un incremento en el número de áreas amorfas dentro del polímero que son capaces de absorber o dispersar las tensiones introducidas en las molduras del tubo durante el moldeo por inyección - incrementando con ello el ESCR y la resistencia del producto. Los compuestos de nucleación apropiados para la fabricación de tubos incluyen compuestos inorgánicos como el talco, la mica, los compuestos de varios metales como los óxidos y silicatos así como diversos compuestos orgánicos, incluyendo varios colorantes y pigmentos. Sin embargo, para los resultados más ventajosos en los tubos moldeados por inyección, se prefiere que los agentes de nucleación se utilicen junto con polímeros compatibles.

## ES 2 210 735 T3

Se ha averiguado que los compuestos capaces de reducir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de al menos un polímero de la presente invención, en particular los polímeros y copolímeros de olefina y especialmente los polímeros y copolímeros del etileno, mejoran las propiedades ESCR de los polímeros que se utilizarán en la presente invención. Dependiendo de la naturaleza de cada uno de los polímeros, los agentes que reducen la  $T_g$  únicamente (es decir, sin la adición de agentes compatibles, agentes nucleantes o “agentes de densidad térmica elevada”) son capaces de incrementar el ESCR de los polímeros hasta un nivel que permita que dicho polímero sea útil en la fabricación de tubos moldeados por inyección. Se piensa que los agentes que reducen la  $T_g$  aumentan la ESCR (resistencia a la corrosión por tensofisuración ambiental) de los polímeros en la fabricación de tubos, incrementando de forma eficaz el tiempo que el polímero tarda en enfriarse hasta su estado cristalino, incrementando por consiguiente la cantidad de tiempo disponible para que las moléculas poliméricas se reajusten, de manera que se reduzcan las tensiones inherentes. Esto dará lugar a que la pieza moldeada tenga unas tensiones inherentes inferiores que las que corresponderían si su  $T_g$  no se hubiera reducido, lo que haría que el producto moldeado tuviera una ESCR mejor. Un agente reductor de la  $T_g$  adecuado es el polipropileno. Sin embargo, para unos resultados más ventajosos, se prefiere que los agentes que reducen la  $T_g$  se utilicen junto con los agentes compatibles, a menos que el agente reductor de la  $T_g$  sea el mismo un agente compatible.

Los compuestos de poli-2-oxazolina y los elastómeros de flúor son también apropiados para ser utilizados como polímeros compatibles. La incorporación de un 1-40%, más preferiblemente de un 2-20% de compuestos de poli-2-oxazolina mejora la ESCR de los polímeros (ver US 4474928). Estos polímeros compatibles también mejoran la adherencia de la mezcla de PE a diversos sustratos, lo que puede hacerlos útiles para la preparación de PE para la impresión o el etiquetado.

Aunque los efectos de la ESCR mejorada de aditivos como los agentes nucleantes y de agentes reductores de la  $T_g$  quizás no es particularmente detectable en moldes “normales”, se piensa que en los moldes de tubos de paredes finas - en los cuales el polímero está sometido a unas velocidades de enfriamiento rápidas, unas velocidades de inyección elevadas, unas presiones de inyección elevadas, radios, recorridos de flujo estrechos, largos, (y niveles altos de tensiones inducidas) - los efectos pueden ser significativos incluso a niveles bajos de adición de aditivos. Se ha descubierto que dichos aditivos pueden mejorar la ESCR de ciertos polímeros hasta el punto de que al menos un polímero y una cantidad suficiente de aditivo podrán ser adecuados para la producción del moldeo por inyección.

De acuerdo con otro planteamiento de la presente invención, al menos un agente compatible podrá incorporarse a como mínimo un polímero. Por ejemplo, un polímero que tenga monómeros que incorporen grupos compatibles podrá ser copolimerizado con otros monómeros para formar un polímero compatibilizado. Por ejemplo, un monómero que tenga un grupo de ácidos metacrílicos podrá añadirse a la mezcla de polimerización de al menos un polímero para formar un plastómero compatibilizado. Alternativamente, un grupo que compatibilice podrá injertarse al polímero. De forma ventajosa, el polímero al que se ha injertado un grupo compatibilizador es un plastómero o bien un polietileno básicamente lineal.

La mezcla polimérica podrá fundirse del modo apropiado. Es especialmente conveniente que la mezcla polimérica se funda en una máquina de moldeo por inyección convencional donde un tornillo que gira en un tambor calentado funde la mezcla polimérica a la vez que apisona la mezcla polimérica fundida en el molde. Los artículos formados a partir de la mezcla polimérica podrán ser retirados fácilmente del molde del modo apropiado.

El proceso de moldeo por inyección de la presente invención permite fabricar artículos que tengan secciones sorprendentemente finas conservando las propiedades mecánicas de la mezcla polimérica. Hemos descubierto que los artículos que tienen secciones tan delgadas como de 0,3 mm hasta 0,7 mm pueden ser moldeados por inyección, teniendo dichos artículos paredes delgadas de más de 50 mm de longitud. Estos artículos podrán ser fabricados fácilmente sin el deterioro básico de las propiedades mecánicas del material de plástico.

Las mezclas poliméricas de la presente invención que permiten el moldeo por inyección de los artículos que tienen secciones delgadas tienen grandes ventajas que hasta el momento no se han aprovechado debido a impedimentos técnicos. Estos impedimentos técnicos se ilustran mejor en la fabricación de los tubos de paredes delgadas. Estos tubos, que son muy importantes desde un punto de vista comercial, son extruidos y por tanto impiden el uso de control y variación en el grosor de la pared lo que impide que en la fabricación de tubos pueda controlarse y variarse el grosor de la pared. La presente invención permite la fabricación de artículos que tienen secciones delgadas, donde las secciones delgadas podrán ser controladas en lo que se refiere al grosor de la pared. Por ejemplo, en el planteamiento de un tubo moldeado por inyección, el espesor de las paredes del tubo puede variar en toda su longitud. El espesor de la pared puede ser mayor en la zona del cuello del tubo, lo que permitirá que la flexibilidad aumente hacia la cola. La presente invención permite también la incorporación de estampado en las paredes delgadas del tubo. El estampado puede tener la forma de unos logos de empresa, marcas comerciales, texto variado, así como tejidos o acabados superficiales como granos de cuero u ondas.

Otra ventaja de la presente invención que no se ha podido aprovechar por dificultades técnicas es el uso del etiquetado incorporado al molde para decorar los tubos de paredes finas. Los tubos extruidos no pueden ser decorados por un etiquetado de moldeo, lo que requiere además que cualquier etiquetado de dichos tubos se realice como una operación de fabricación aparte y costosa. Los tubos fabricados por la presente invención podrán ser etiquetados en el molde durante el proceso de moldeo de una sola etapa, evitando con ello una operación aparte, adicional y cara. La colocación de las etiquetas en la cavidad podrá conseguirse siguiendo diversos métodos, que incluirán la colocación de

## ES 2 210 735 T3

la etiqueta en el núcleo donde se abre el molde, cerrando el molde y traspasando la etiqueta del núcleo a la cavidad a través de una variedad de medios, justo antes de la inyección del polímero para formar un tubo etiquetado en el molde.

Otra ventaja de la presente invención es la capacidad para aplicar una envoltura protectora a todo o parte del núcleo previamente al moldeo, de manera que dicha envoltura será transferida al artículo moldeado durante el proceso de moldeo para mejorar la protección o bien aportar otras ventajas a los tubos fabricados según la presente invención. Otra ventaja de la presente invención es la capacidad para aplicar un revestimiento tanto al núcleo como a la cavidad del molde previamente al moldeo, y que es transferida posteriormente durante el proceso de moldeo a una superficie relevante del artículo moldeado. Este proceso dará lugar a un revestimiento tanto de la superficie interna como externa de los tubos fabricados por la presente invención. Dichos revestimientos pueden tener una diversidad de funciones, que incluirán la decorativa o la protectora.

La presente invención que permite el moldeo por inyección de artículos de paredes finas proporciona también muchas variaciones en cuanto a la forma y la configuración de los artículos que hasta el momento no se han podido realizar por dificultades técnicas en la fabricación de artículos de paredes finas. De nuevo, con referencia al tubo de paredes finas, se podrán incorporar al diseño una serie de cierres, ganchos, etc. Hasta el momento, la incorporación de dichos componentes adicionales requeriría la fabricación de componentes separados y su soldadura posterior, lo que incrementaría de forma significativa el precio del tubo. De acuerdo con la presente invención, el uso de la herramienta apropiada y/o del equipo de moldeo por inyección dual permite una fabricación de una sola etapa de tubos que tengan cierres, ganchos, u otros apéndices formados a partir de los mismos o diferentes polímeros.

Pueden hacerse una serie de modificaciones en la herramienta estándar del tubo para facilitar la fabricación del moldeo de tubos unitarios/accesorios, en particular tubos unitarios/cierres. Dichos moldeos de tubo unitario/cierre pueden tener, si se desea, una variedad amplia de bisagras o articulaciones incorporadas (incluye elementos animados), boquillas distribuidoras y otros rasgos convenientes que se incorporarán durante el proceso de moldeo. En los casos donde el polímero se utiliza para moldear el tubo unitario/cierre no es suficientemente consistente para permitir el moldeo de una bisagra convencional con "cierre automático" o un mecanismo de retroceso, y la propia bisagra quizás se construya con un radio. Suponiendo que el polímero tiene una elasticidad suficiente, el radio combinado con la elasticidad del polímero debería dar lugar a una característica de auto-retroceso en caso de cierre.

Otra ventaja del proceso de la presente invención es que al facilitar la producción de tubos con contornos especiales diseñados para recibir conexiones o acoplamientos, posibilita un acoplamiento simple y relativamente económico de elementos convenientes como las válvulas de cierre automático. Una combinación típica de tubo/cierre de cierre automático consiste en como mínimo cuatro y a menudo cinco componentes individuales - un tubo de dos piezas (cuerpo del tubo y cabeza/hombros), un elemento de cierre, una válvula de cierre automático, un dispositivo de retención para fijar la válvula al cuerpo y a menudo un protector para impedir que se descargue el contenido de la válvula, en particular durante el empaquetado y suministro a los canales de distribución para el consumidor. El cierre de auto sellado de como mínimo tres piezas se monta por separado y luego se acopla al tubo. El proceso de la presente invención permite la producción de un tubo/receptor de válvula/protector univibrador de una sola pieza al cual se pueden acoplar fácilmente la válvula y el dispositivo de retención. Esto reduce el número de piezas requeridas así como la complejidad y el número de etapas del proceso de montaje. Esto reduce significativamente el coste de cada tubo/cierres.

En otro planteamiento, el uso de al menos un polímero compatible de acuerdo con la presente invención permite la fabricación de artículos como los tubos que pueden tener unos revestimientos protectores aplicados directamente a las secciones internas y/o externas de paredes finas, sin la necesidad de un tratamiento previo como la descarga coronal o el tratamiento de la llama. Por ejemplo, la incorporación de compuestos de polioxazolona puede mejorar la adherencia de lacas y barnices hasta el punto de eliminar la necesidad de dicho pretratamiento. Esto puede ser una ventaja especial para los recipientes para alimentos o que contienen sustancias que requerirán unos revestimientos específicos por su contenido.

Alternativamente, pueden aplicarse otros revestimientos siguiendo métodos convencionales como el tratamiento por inmersión, pulverizado, impresión, deposición de vapor o vacío, siendo este último proceso particularmente útil para la aplicación de materiales protectores de las radiaciones como óxidos/nitruros metálicos o no metálicos (por ejemplo, óxido de silicón) o flúor así como carbono y/o radicales orgánicos con propiedades útiles. Además, algunos revestimientos, como los revestimientos producidos por la reacción del polímero del tubo con flúor, podrán reaccionar con monómeros que contengan grupos funcionales favorables para incrementar todavía más las propiedades de los revestimientos. Por ejemplo, los monómeros que contienen hidroxilo pueden hacerse reaccionar con un revestimiento de polietileno fluorado para dar lugar a un revestimiento que contenga un grupo hidroxilo.

Por su naturaleza, los tubos tienen unas paredes delgadas, blandas y flexibles. Esta falta de rigidez en el tubo moldeado dificulta la extracción de la pieza moldeada del núcleo del molde por una acción mecánica común a los procesos de moldeo por compresión e inyección, como las chapas extractoras y las púas del inyector, sin causar un daño potencial a las piezas moldeadas. Otra desventaja son las lentas velocidades de extracción a menudo necesarias para minimizar las posibilidades de lesión del tubo en la extracción.

Hemos descubierto que utilizando gas comprimido para ayudar a la extracción, el potencial de riesgo del tubo en la extracción disminuye, y permite una rápida extracción. Cuando el tubo se ha formado en la cavidad del molde y se ha fijado suficientemente para ser extraído de la cavidad de moldeo, la parte hembra y macho del molde se separarán

## ES 2 210 735 T3

deslizando telescópicamente la parte macho del núcleo fuera de la parte hembra. Al mismo tiempo, o posteriormente, el tubo moldeado podrá separarse inyectando gas comprimido desde dentro de la pieza macho del núcleo y permitirá el paso del aire comprimido a la superficie interna de la pieza final del tubo moldeado, más preferiblemente levantando la tapa del núcleo de la sección principal justo antes de inyectar el aire, con el fin de romper el sello o el cierre que a menudo existe entre el tubo moldeado y el núcleo para facilitar un desplazamiento más simple del tubo moldeado. Este levantamiento de la tapa así como la presurización por debajo de la pieza final facilitarán la separación del tubo moldeado y de la pieza macho del núcleo con un movimiento de deslizamiento del tubo moldeado sobre la punta de la pieza macho del núcleo. Para garantizar la separación, la pieza macho deberá tener una superficie externa ligeramente hacia dentro, de manera que el diámetro de la pieza macho sea mayor al final del tubo.

La superficie externa de la pieza macho del núcleo podrá configurarse o tratarse para que tenga un ligero grado de aspereza superficial, suficiente para inhibir la formación de una junta de vacío entre la pieza moldeada y la pieza macho del núcleo durante la introducción del gas presurizado. Es decir, el grado de aspereza superficial permitirá que el aire presurizado fluya a lo largo de la superficie externa de la pieza macho y expanda el tubo moldeado ligeramente para separar el tubo del núcleo.

En otro intento por mejorar la retirada de la pieza moldeada de la cavidad, el gas comprimido puede ser inyectado en el molde justo antes o durante la separación del núcleo de la cavidad de tal manera que el gas fluya entre la superficie externa de la pieza moldeada y la superficie interna de la cavidad, ayudando a la separación de la pieza moldeada de la cavidad y a su posterior desplazamiento de la cavidad mientras está en el núcleo del molde.

Para lograr que el polímero fluya más fácilmente en la cavidad formando el artículo de paredes finas durante el proceso de inyección, puede aplicarse un vacío a la cavidad justo antes y durante la inyección del polímero. El llenado del molde se podrá hacer equilibrando el flujo de polímero dentro del molde, cortando ranuras longitudinales y laterales que permitirán el flujo del polímero a zonas seleccionadas dentro del molde.

La presente invención también permite el uso de núcleos expandibles en el molde, lo que facilita la liberación del artículo de paredes finas del molde y permite también la producción de contenedores de paredes delgadas con secciones amplias adyacentes a la zona de la cabeza y de los hombros.

La presente invención se describirá a continuación con ayuda de ejemplos y dibujos que en ningún momento la limitan.

La figura 1 es una vista de un recipiente de paredes finas fabricado a partir de una mezcla polimérica de la presente invención.

La figura 2 es una imagen de un recipiente de paredes finas fabricado a partir de la mezcla polimérica de la presente invención.

La figura 3 es una imagen de un recipiente de paredes finas fabricado a partir de la mezcla polimérica de la presente invención.

La figura 4 es una imagen de un recipiente de paredes finas fabricado a partir de la mezcla polimérica de la presente invención.

La figura 5 es una imagen de un recipiente de paredes finas fabricado a partir de la mezcla polimérica de la presente invención que incorpora un gancho moldeado íntegramente con el recipiente. El gancho puede ser reemplazado por un distribuidor u otro elemento deseable.

La figura 6 es una imagen de un recipiente de paredes finas fabricado a partir de la mezcla polimérica de la presente invención que incorpora un saliente o bisagra con un agujero adaptado para colgar el recipiente de un gancho o colgador, en cualquier punto de venta.

La figura 7 es una imagen de un recipiente de paredes finas fabricado a partir de la mezcla polimérica de la presente invención que incorpora un gancho adaptado para colgar el recipiente de un gancho o colgador en cualquier punto de venta.

La figura 8 es una vista en corte de un recipiente de paredes finas fabricado a partir de la mezcla polimérica de la presente invención que incorpora un revestimiento protector en el interior del recipiente.

La figura 9 es una imagen de un tubo unitario cierre.

Las figuras 10(a) y 10(b) son vistas de un tubo con una bolsa lateral para recibir elementos como muestras de producto, cepillos de dientes o peines.

Las figuras 11-14 muestran con detalle algunos mecanismos soporte para tubos unitarios accesorios, y en particular, tubo unitario/cierres.

## ES 2 210 735 T3

Algunas de las modificaciones del diseño del molde, que pueden ser empleadas para el moldeo de tubos se ilustrarán en las figuras 11-14. En estos diseños:

- 5 1. es el canal para el polímero fundido
2. es una tapa basculante con cierre
3. es una válvula tipo hongo
- 10 4. es un núcleo
5. es una varilla para la válvula (3)
- 15 6. es una pared lateral del tubo
7. es una bisagra animada
8. son canales/ranuras para un mayor flujo de polímero hacia las paredes laterales del tubo
- 20 9. es una ranura para un mayor flujo de polímero hacia la parte inferior de las paredes del tubo
10. (a) es un soporte que aparece en una posición retráctil; (b) es un soporte situado en la válvula (3)
- 25 11. son posiciones del soporte en la válvula tipo hongo (3)
12. (a) son soportes situados tanto en el núcleo (4) como en la válvula (3); (b) es un soporte situado en el lateral del núcleo
- 30 13. es un soporte del núcleo extensible que se muestra en su posición extendida
14. es una posición del soporte en la parte hembra del molde
15. es un soporte del núcleo extensible que aparece en la posición no extendida.

35 En los casos de tubo unitario/apéndices donde no se produce la flexión del núcleo o el movimiento lateral del núcleo si el núcleo no presenta soporte alguno (por ejemplo, en tubos de diámetro grande fabricados con materiales de elevado MFI), la figura 11(a) ilustra la sección de corte longitudinal de un molde con un núcleo no soportado capaz de fabricar un tubo unitario/cierre. La figura 11(b) es un plano del perfil X-X de la figura 11(a), y la figura 11(c) es una X-X alternativa a la sección Y-Y en la figura 11(a). En otro planteamiento de un diseño de herramienta básico, 40 la herramienta puede tener una división a lo largo de la línea X-X<sub>1</sub> (ó X-X<sub>2</sub>), de manera que parte de la herramienta definida por X-X<sub>1</sub> (ó X-X<sub>2</sub>) e Y-Y puede separarse de la parte de la herramienta definida por X-X a Z-Z. Puede ser sustituida por una pieza de herramienta alternativa X-X<sub>1</sub> (ó X-X<sub>2</sub>) a Y-Y (ver figura 11(c), incorporando un diseño de cierre distinto que permitirá la fabricación de un tubo con un cierre diferente. El mismo principio puede extenderse a otros tipos de accesorios. La capacidad de este diseño de molde general a ser modificado fácilmente por medio de 45 “piezas de repuesto” para el moldeo de tubos con una variedad de diferentes acoplamientos permite también, si se desea y con las “piezas de repuesto apropiadas”, el moldeo de tubos sin acoplamientos, es decir tubos “estándar” con “cabeza y hombros”.

50 En casos de tubo unitario/accesorio donde la flexión del núcleo es probable que se produzca al no tener soporte, una serie de diseños son capaces de estabilizar el núcleo frente a movimientos laterales (y de ahí un grosor variable de la pared), permitiendo todavía el moldeo del tubo unitario/apéndice.

55 La figura 12) muestra un diseño de herramienta en el cual el núcleo está estabilizado frente a la flexión por el uso de uno o más soportes que están protegidos por la parte superior de la mitad hembra del molde y presionados en la válvula en el núcleo del molde macho durante la inyección del polímero para formar el artículo. Tan pronto se ha inyectado el polímero para llenar el molde, pero antes de cerrar la válvula protectora, se elevan los soportes para permitir que el polímero fluya en los agujeros dejados por los soportes, garantizando la formación completa del molde. La figura 10(b) muestra un soporte situado en la válvula de disparo del núcleo, y la figura 10(a) muestra el soporte 60 elevado para dejar que el polímero fluya por los agujeros. Si es preciso, el soporte puede estar localizado en una “zona de situación de soportes” (11). La figura 12(b) es un plano de la línea X-X, que muestra una serie de zonas de posición para soportes en la válvula de disparo.

65 La figura 13) muestra un diseño de herramienta en el cual el núcleo está estabilizado frente a la flexión por el uso de uno o más soportes (12(a) y 12(b)) que protegen fuera de la cavidad para soportar el núcleo durante la inyección del polímero. Una ventaja del soporte 12(b) es que también empuja la válvula tipo hongo(3) firmemente dentro del núcleo(4), minimizando las posibilidades de elevación de la misma bajo la presión de inyección. Una vez el polímero ha sido inyectado para llenar el molde, antes de cerrar la válvula, se retraen los soportes para dejar que el polímero fluya por los agujeros dejados por los soportes, garantizando así la formación del moldeo completo.

## ES 2 210 735 T3

La figura 14) ilustra un diseño de herramienta en el que los soportes extensibles dentro del núcleo se expanden y se sitúan firmemente en la parte hembra del molde para “anclar” el núcleo frente a un movimiento lateral. Una vez el polímero ha sido inyectado para llenar el molde, antes de cerrar la válvula de seguridad, el soporte se retrae para dejar que el polímero fluya en los espacios dejados por el soporte, garantizando la formación del moldeo completo.

5 Una variación del mecanismo anterior consiste en proyectar todo el núcleo hacia arriba para situarlo dentro de la parte hembra del molde, y cuando el polímero haya sido inyectado, pero antes de cerrar la válvula, se retrae todo el núcleo dejando que el polímero fluya en la nueva cavidad dejada por el núcleo retraído, garantizando la formación del moldeo completo. Otra ventaja de este montaje (es decir, no situando el núcleo a través del centro del cierre que se va a formar) es que el centro del cierre no está limitado a cierres de posición. Esto permite la formación de cierres bastante complejos (por ejemplo con canaletas y membranas que permiten un cierre eficaz del contenido del tubo) como para frascos de medicinas. En otra variación, el molde puede ser diseñado para permitir que se forme una película muy fina a través de la punta de abertura del cierre para una hermeticidad segura.

15 Entre las principales ventajas de los mecanismos estabilizantes como muestran las figuras 12-14 es que los soportes del núcleo se sitúan “excéntricos”, permitiendo que el punto de inyección no se encuentre en una posición central. Esto permite la formación de apéndices “adaptados centralmente” como aberturas y mecanismos de control del flujo que de otra forma necesitarían estar situados “excéntricamente”. Si se precisa la colocación “excéntrica” de las aperturas y demás accesorios, la colocación central del soporte es posible a través de una serie de mecanismos, que son bien conocidos por los expertos.

20 Ejemplo 1

Una mezcla polimérica fabricada a partir de un 50% de Exact 4038, 20% de Catalloy KS059P y un 30% de Montell 6100P se moldeaba por inyección para formar un recipiente tubular que tenía un cuerpo con la forma de un cilindro continuo de 35 mm de diámetro y 150 mm de longitud y una parte del cuello y de los hombros adaptada para recibir un tapón roscado. El grosor del cilindro continuo variaba de 0,8 mm junto al cuello a 0,5 mm en el extremo más lejano. El recipiente tubular era realmente muy práctico en la industria de cosmética, por ejemplo.

30 Ejemplo 2

Una mezcla polimérica fabricada a partir de un 60% de Exact 4038 y 40% de Montell 6100P se moldeaba por inyección para formar un recipiente tubular que tenía un cuerpo con una forma de cilindro continuo de 35 mm de diámetro y 150 mm de longitud y una parte del cuello y hombros adaptada para recibir un tapón roscado. El grosor del cilindro continuo variaba de 0,8 mm junto al cuello y parte de los hombros a 0,5 mm en el extremo final. El recipiente tubular era útil para la industria de cosmética.

Ejemplo 3

40 Una mezcla polimérica fabricada a partir de un 24% de Exact 4038, 56% de Affinity 1350 y 20% de Surlyn 9970 se moldeaba por inyección para formar un recipiente tubular que tenía un cuerpo con una forma de cilindro continuo de 35 mm de diámetro y 150 mm de longitud y una parte del cuello y hombros adaptada para recibir un tapón roscado. El grosor del cilindro continuo variaba de 0,8 mm junto al cuello y parte de los hombros a 0,5 mm en el extremo final. El recipiente tubular era útil para la industria de cosmética.

45 Ejemplo 4

Una mezcla polimérica fabricada a partir de un 24% de WSM 168 (Orica Australia Pty Ltd), un 56% de Affinity 1350 y un 20% de Surlyn 9970 se moldeaba por inyección para formar un recipiente tubular que tenía un cuerpo con una forma de cilindro continuo de 35 mm de diámetro y 150 mm de longitud y una parte del cuello y hombros adaptada para recibir un tapón roscado. El grosor del cilindro continuo variaba de 0,8 mm junto al cuello y parte de los hombros a 0,5 mm en el extremo final. El recipiente tubular era útil para la industria de cosmética.

*El ensayo ESCR*

55 Seis secciones delgadas de una mezcla polimérica moldeada por inyección, de 0,65 mm de grosor, se utilizaban para determinar la resistencia a la corrosión por tensosifuración ambiental. Las secciones de 10 mm de ancho se cortan transversalmente a la dirección principal del flujo de la mezcla polimérica en el molde y se tratan seguidamente con algún tratamiento postmoldeo. Cada sección se dobla sobre sí misma y se grapa a 3 mm del pliegue. Las secciones dobladas se sumergen en una solución de Teric N9 al 10% a 50°C (Teric es una marca comercial de Orica Australia Pty Ltd). Las tiras se revisan luego regularmente. Cualquier señal de corrosión es considerada como un fallo. El tiempo en el cual el 50% (3) de las secciones ha fallado se considera como el tiempo de fallo o fracaso de la mezcla polimérica. La prueba concluye después de 360 horas si el polímero todavía resiste.

65 Ejemplo A comparativo

El plastómero Dow Affinity que tiene una cristalinidad de aproximadamente el 34% era moldeado por inyección y se sometía a la prueba ESCR. Los resultados se muestran en la tabla 1.

## ES 2 210 735 T3

### Ejemplos 5 a 7

El plastómero Dow Affinity que tiene una cristalinidad del 34% se mezclaba con polipropileno ADP 126(Montell) en cantidades identificadas en la tabla 1 siguiente. Las mezclas se moldeaban por inyección y se cortaban seis secciones del molde y se sometían a la prueba ESCR. Los resultados se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Plastómero Dow affinity	Polipropileno ADP 126	Prueba ESCR (hr)
Comparativo A	100%		7
5	97.5%	2.5%	30
6	95%	5%	60
7	60%	40%	360+

### Ejemplos 8 a 10

El plastómero Dow Affinity que tiene una cristalinidad de aproximadamente el 34% se mezclaba con Surlyn 9970 (Du Pont) en unas cantidades indicadas en la tabla 2. La mezcla se moldeaba por inyección y se cortaban seis secciones del molde y se sometían a la prueba ESCR. Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	Plastómero Dow Affinity	Surlyn 9970 Du Pont	Prueba ESCR(/hr)
Comparativo A	100%		7
8	97.5%	2.5%	15
9	95%	5%	30
10	70%	30%	360+

### Ejemplo 11

Una mezcla polimérica de un 80% de Dow Affinity (34%), 19% de nylon B3 (BASF) y 1,2% de surlyn 9970 se moldeaba por inyección y se sometía a la prueba ESCR. La mezcla polimérica tenía un resultado de la prueba ESCR de 360+ horas.

### Ejemplo 12

Una mezcla polimérica de un 76% de Dow Affinity (24% de cristalinidad), 20% de nylon B3 (BASF) y 4% de surlyn 9970 se moldeaba por inyección para formar un recipiente de paredes finas. Los recipientes de paredes delgadas se llenaban de gasolina y se sellaban. La mezcla polimérica con un 20% de nylon y un 4% de Surlyn mostraba una permeabilidad a la gasolina aproximadamente 20 veces menor que la de la mezcla que solamente contenía plastómero y Surlyn.

### Ejemplo 13

Un plastómero Dow Affinity con una cristalinidad aproximada del 34% se mezclaba con TiO<sub>2</sub> en la cantidad indicada en la tabla 3. Las mezclas se moldeaban por inyección y se cortaban seis secciones del molde y se realizaban las pruebas de ESCR. Los resultados se muestran en la tabla 3.

# ES 2 210 735 T3

TABLA 3

Ejemplo	Dow Affinity 1300	TiO <sub>2</sub>	prueba Escr (hr)
A	100%	0%	7
14	96.5%	3.5%	22

Naturalmente se entenderá que la presente invención ha sido descrita puramente por medio de ejemplos, y que pueden realizarse modificaciones en detalle dentro del alcance de la invención.

# ES 2 210 735 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de artículos flexibles, de paredes finas que comprende las etapas de:

- 5 1) utilizar una mezcla polimérica que tenga una ESCR tal como se ha definido aquí, superior a 10 horas cuando se examina según el procedimiento siguiente:
  - 10 (i) una pluralidad de tiras de mezcla polimérica que incorporan cualquier tratamiento posterior al moldeo previsto para el artículo final, que tengan dimensiones de 0,65 mm de grosor y 10 mm de ancho, son moldeadas por inyección a una elevada velocidad de cizallamiento, en unas condiciones de flujo largo, similares o idénticas a las empleadas para fabricar un artículo flexible de paredes finas;
  - 15 (ii) las tiras se doblan hacia atrás sobre ellas mismas y se grapán a 3 mm del pliegue;
  - (iv) las tiras dobladas se sumergen en una solución de un agente de tensofisuración como un nonilfenol etoxilado, por ejemplo, una solución al 10% de Teric N9, que es un nonilfenol etoxilado con 9 moles de óxido de etileno, de Orica Australia Pty Ltd, y se mantienen a una temperatura de 50°C;
  - 20 (v) se observan señales de corrosión; y
  - (vi) el tiempo de fallo equivale a cuando el 50% de las tiras presenta señales de corrosión y cuando al menos un polímero de la mezcla polimérica tiene un MFI superior a 10;
- 25 2) fundir dicha mezcla polimérica;
- 3) apisonar la mezcla polimérica fundida en un molde, teniendo dicho molde una cavidad que produzca un artículo de paredes finas con una sección delgada de 1 mm o menos de grosor y donde la sección delgada sea básicamente continua durante más de 50 mm en la dirección del flujo del polímero fundido en el molde; y
- 30 4) retirar del molde el artículo de paredes finas formado a partir de la mezcla polimérica.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la mezcla polimérica tiene una ESCR mayor a 10 horas, cuando el agente de tensofisuración empleado en la prueba ESCR es un nonilfenol etoxilado.

35 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la mezcla polimérica tiene una ESCR mayor a 10 horas cuando el agente de tensofisuración empleado en la prueba ESCR es una solución al 10% de nonilfenol etoxilado con 9 moles de óxido de etileno.

40 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 donde la mezcla polimérica tiene una ESCR superior a 100 horas.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 donde la mezcla polimérica tiene una ESCR superior a 200 horas.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 donde la mezcla polimérica tiene una ESCR superior a 360 horas.

45 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos un polímero de la mezcla polimérica tiene una MFI mayor a 15, preferiblemente mayor a 20, más preferiblemente mayor a 30.

50 8. Un proceso conforme a la reivindicación 1, donde dicha mezcla polimérica comprende al menos un polímero y al menos un agente compatible y/o al menos un agente nucleante.

55 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde al menos se selecciona un polímero del grupo formado por polietilenos, copolímeros de etileno y una o más olefinas insaturadas, plastómeros, polietilenos “sustancialmente lineales”, polietilenos ramificados, polímeros y copolímeros de etileno fabricados usando metaloceno u otros catalizadores que producirán copolímeros **caracterizados** por una distribución superaleatoria de comonomeros dentro de las cadenas poliméricas, polipropilenos, copolímeros de propileno y etileno y/o una o más olefinas insaturadas, polímeros y copolímeros de propileno fabricados usando metaloceno u otros catalizadores que fabricarán copolímeros **caracterizados** por una distribución super-aleatoria de comonomeros dentro de las cadenas poliméricas, polímeros de ácido poliláctico, polímeros de silano y mezclas de los mismos.

60 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde al menos se selecciona un agente compatible del grupo formado por el etileno-acetato de vinilo; etileno-alcohol vinílico; acetato de polivinilo y alcohol de polivinilo plastificados; poliolefinas sustituidas por alquilo carboxilo; copolímeros de anhídridos de ácidos orgánicos; copolímeros que contienen un grupo epoxi; polietileno clorado; copolímeros de etileno-propileno-butileno etc.; polietileno de densidad ultra baja, de densidad muy baja, de densidad baja, de densidad media y de densidad alta; polipropileno, polibuteno y copolímeros de los mismos; éteres de poliéster; éteres de polieter; copolímeros de acrilonitrilo-metacrilato; copolímeros de bloques que tienen bloques terminales de estireno; semiésteres; polietilenos injertados con amino y alcoxisilano; polímeros de adición de vinilo; copolímeros de bloques de estireno-butadieno; poliolefinas injertadas

## ES 2 210 735 T3

con ácidos; poliolesfinas injertadas con pirrolidina de vinilo; copolímeros de bloques de monómeros dihidricos; ésteres insaturados con injerto de propileno; poliolesfinas modificadas que comprenden grupos funcionales amida, epoxi, hidroxilo ó C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> aciloxi, polioxazolinás, elastómeros de flúor, otros compatibilizadores poliméricos adecuados para el uso con poliolesfinas; partículas revestidas de cualquiera de los mencionados y mezclas de los mismos.

5

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde al menos un agente nucleante se selecciona del grupo formado por talco, mica, compuestos de diversos metales como óxidos y silicatos así como diversos compuestos orgánicos, incluyendo varios colorantes y pigmentos.

10

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde al menos un polímero es un polímero o copolímero de polietileno y al menos un agente compatibles es un polímero a base de propileno.

15

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, donde al menos un polímero es un polietileno ramificado, lineal o sustancialmente lineal o bien un copolímero **caracterizado** por una distribución super-aleatoria de comonómeros en las cadenas poliméricas y al menos un agente compatible es un polímero a base de polipropileno.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde el artículo de paredes finas es un tubo.

20

15. Un tubo de paredes finas fabricado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 1.

16. Un tubo de paredes finas de acuerdo con la reivindicación 15, donde el tubo de paredes finas es de construcción unitaria e incorpora un cierre íntegro, estando dicho cierre formado en el molde.

25

17. Un tubo de paredes finas de acuerdo con la reivindicación 15, donde el tubo tiene una longitud de 50 a 150 mm.

30

35

40

45

50

55

60

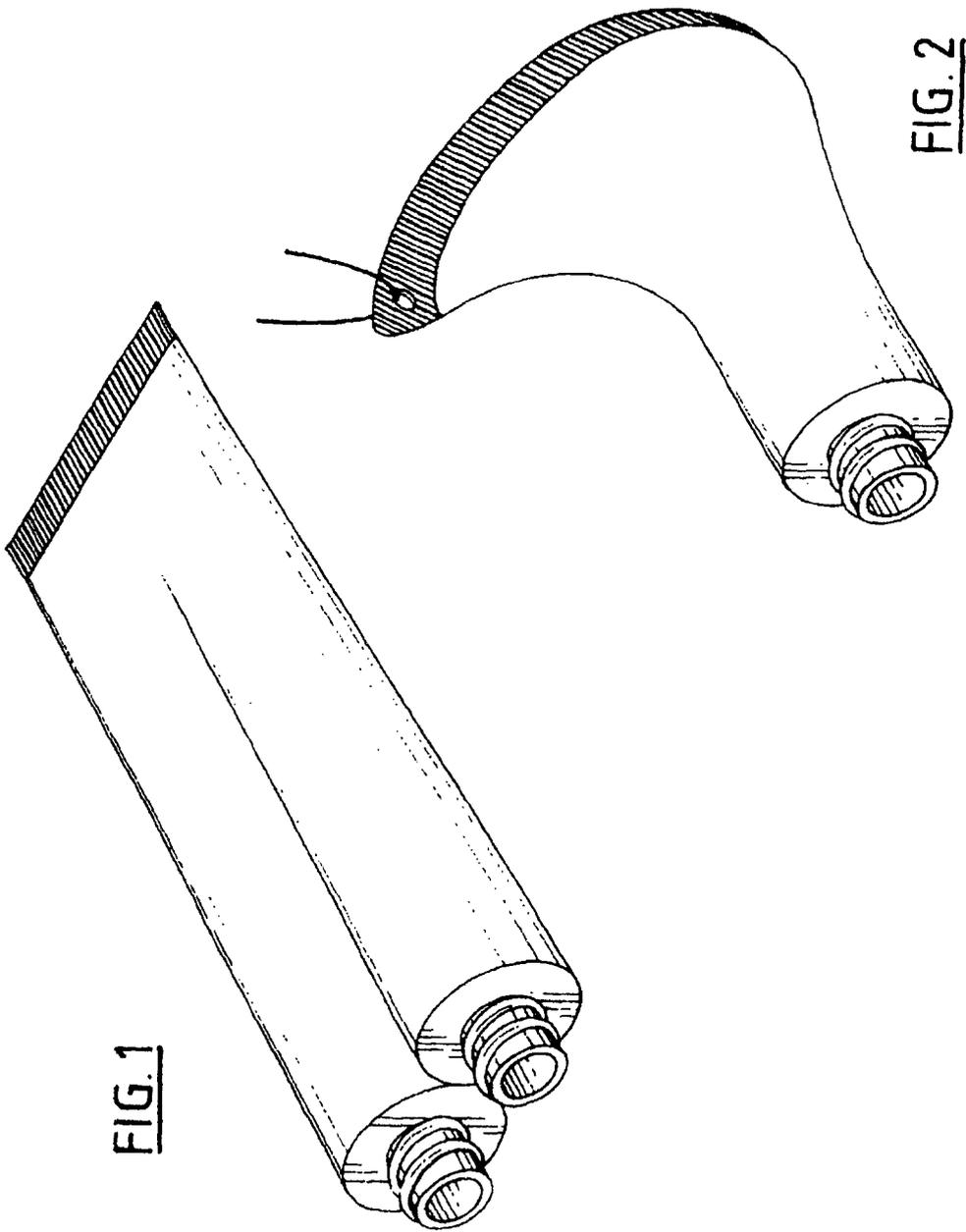
65

---

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

---



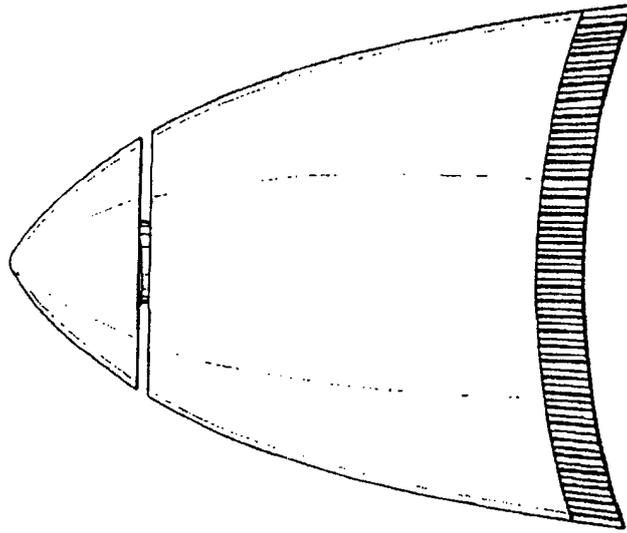


FIG. 4

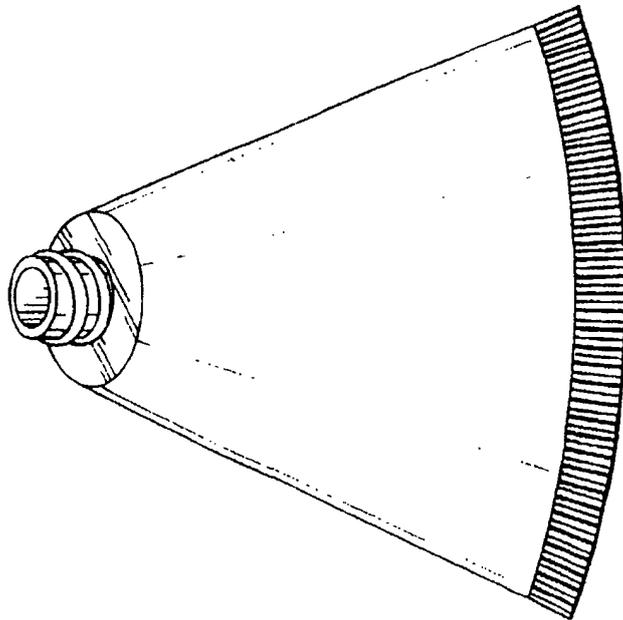


FIG. 3

FIG. 6

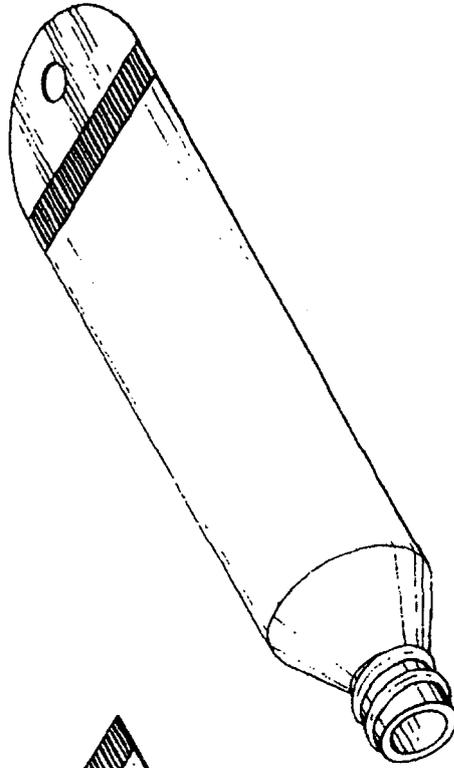


FIG. 5

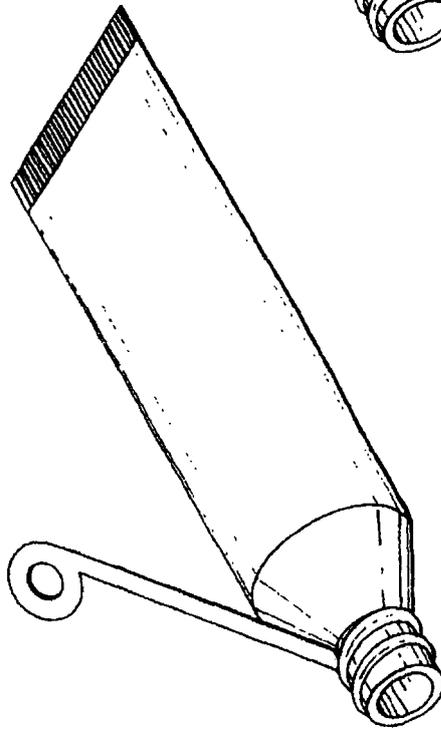


FIG. 8

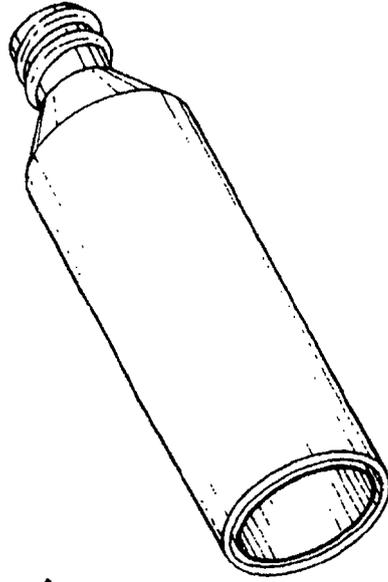
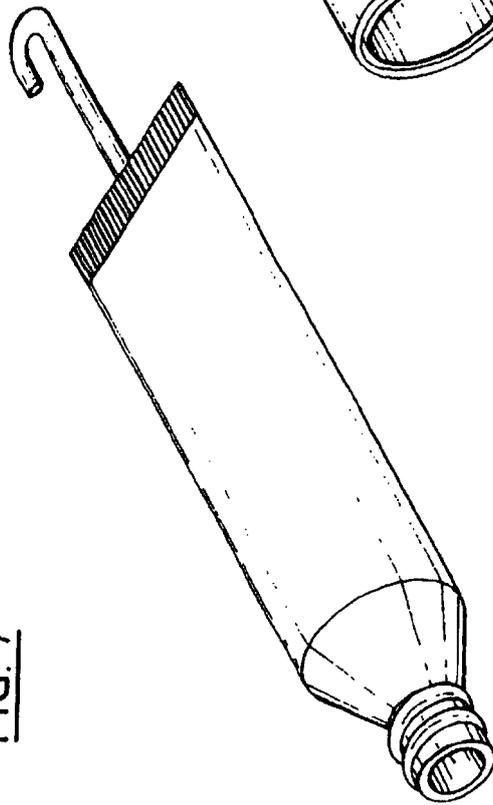


FIG. 7



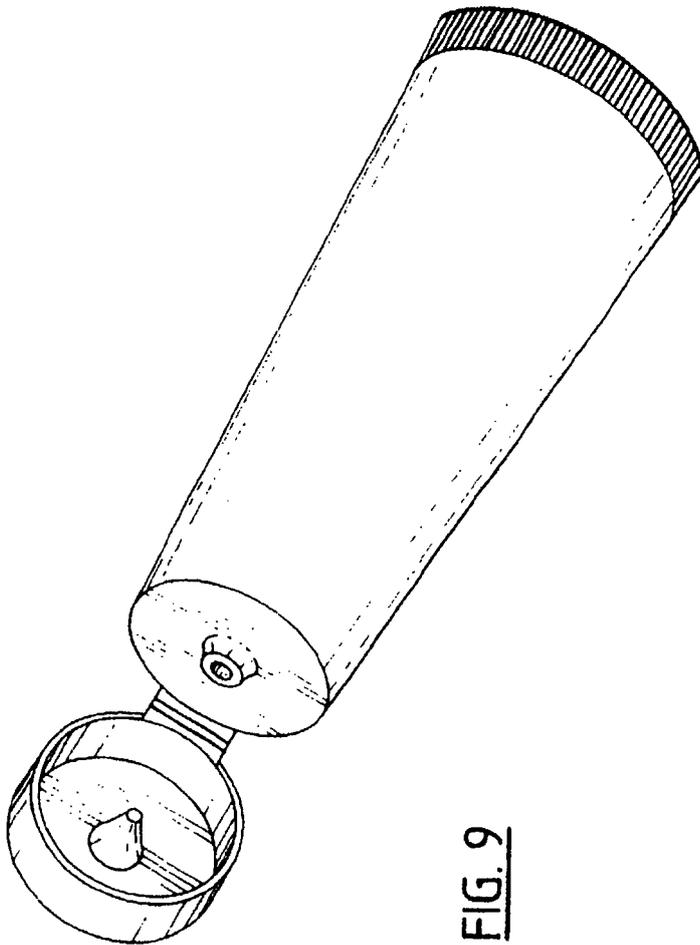


FIG. 9

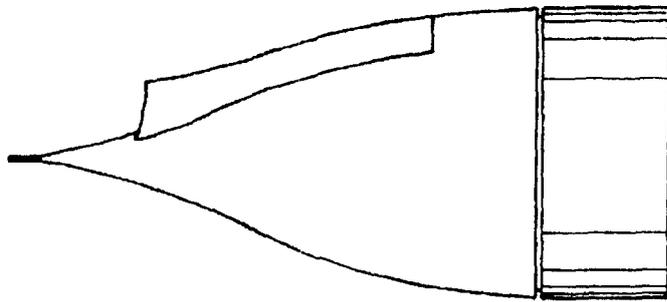


FIG. 10(b)

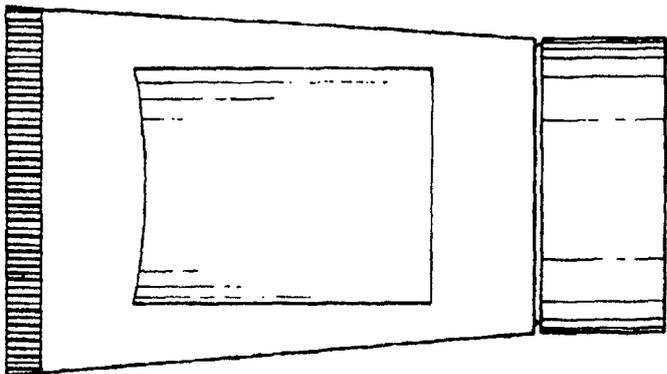
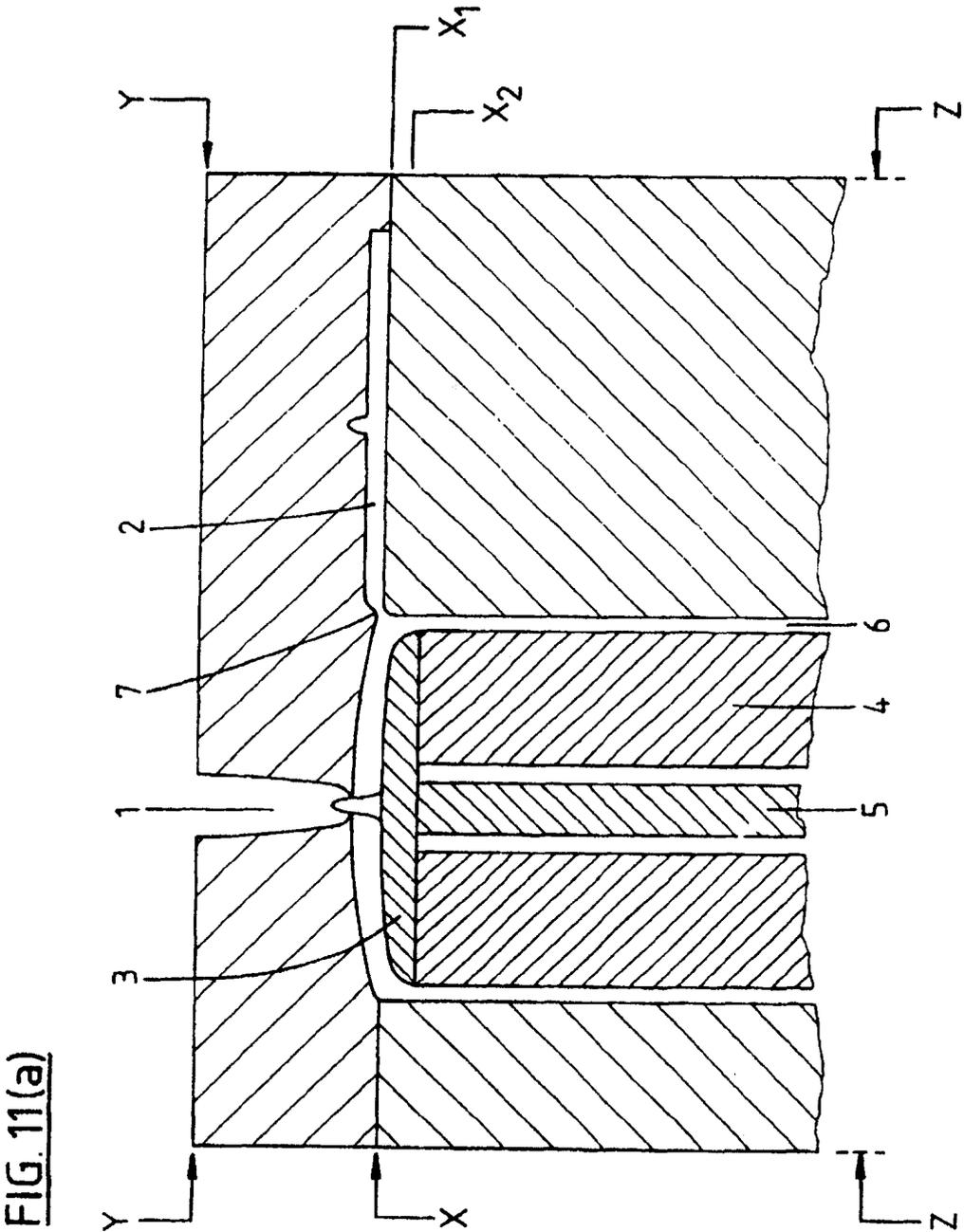
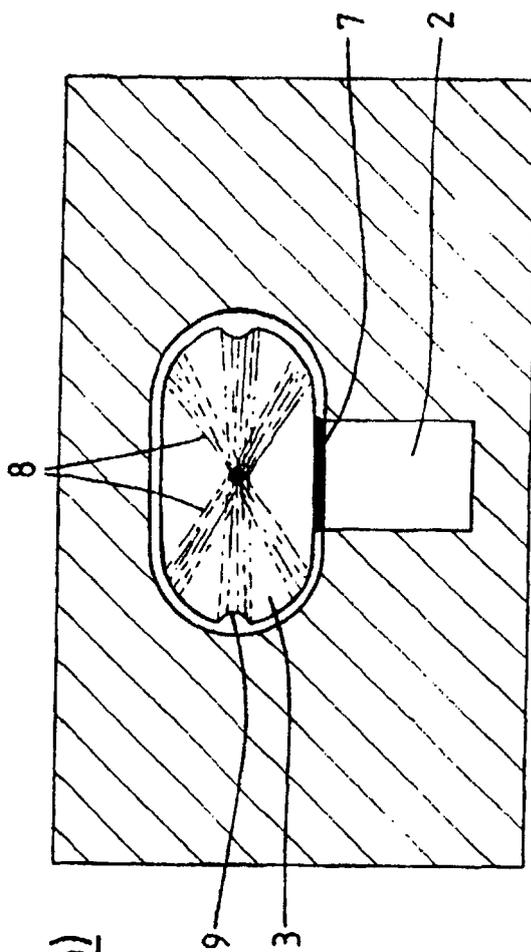
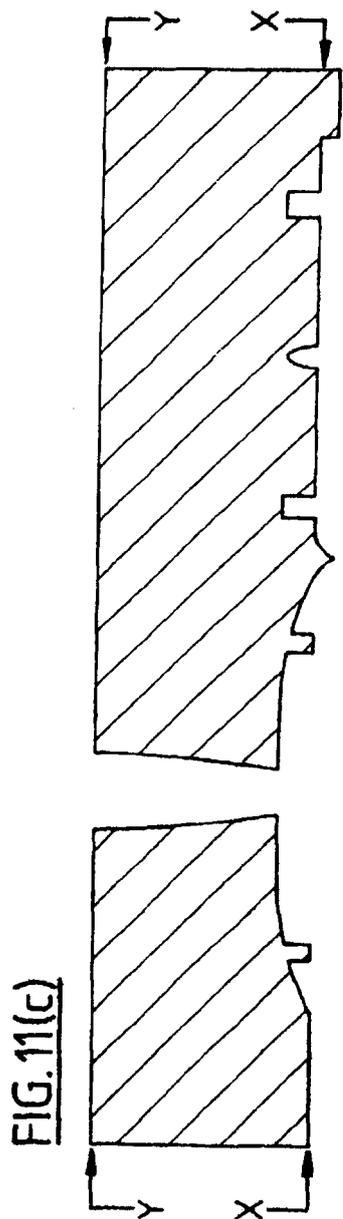
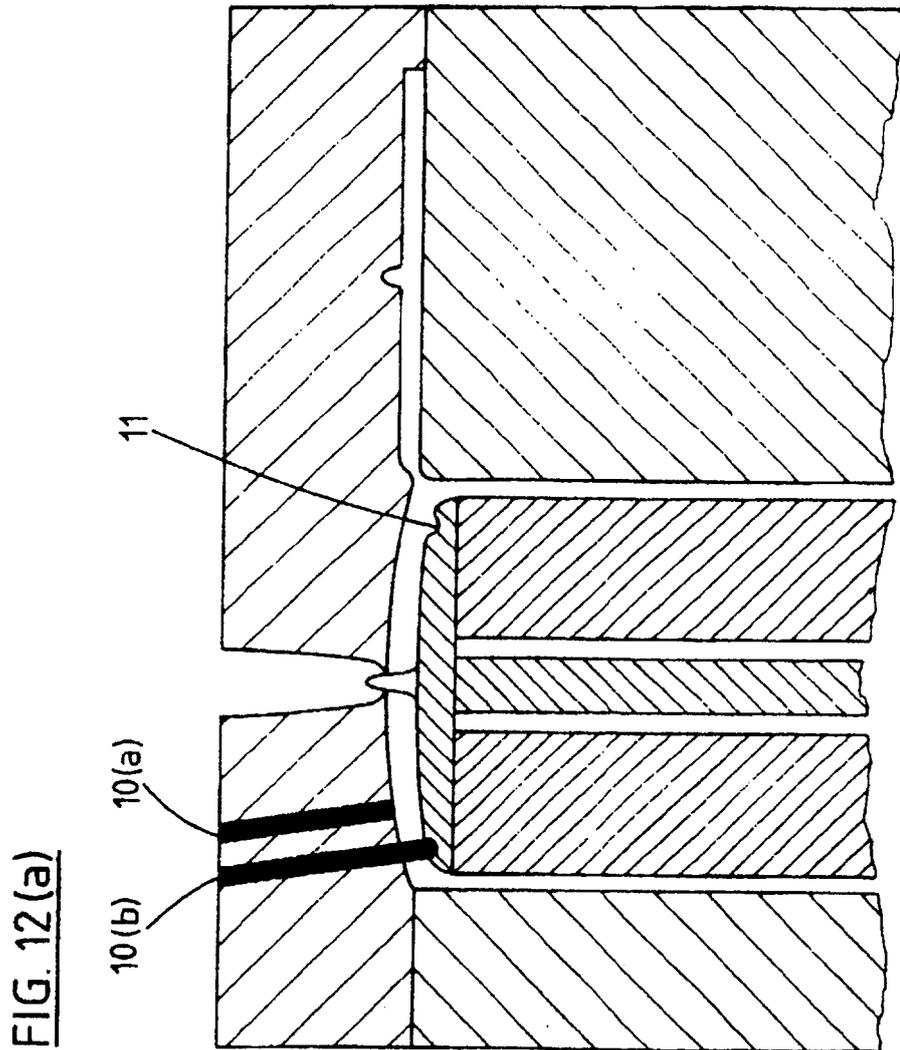


FIG. 10(a)







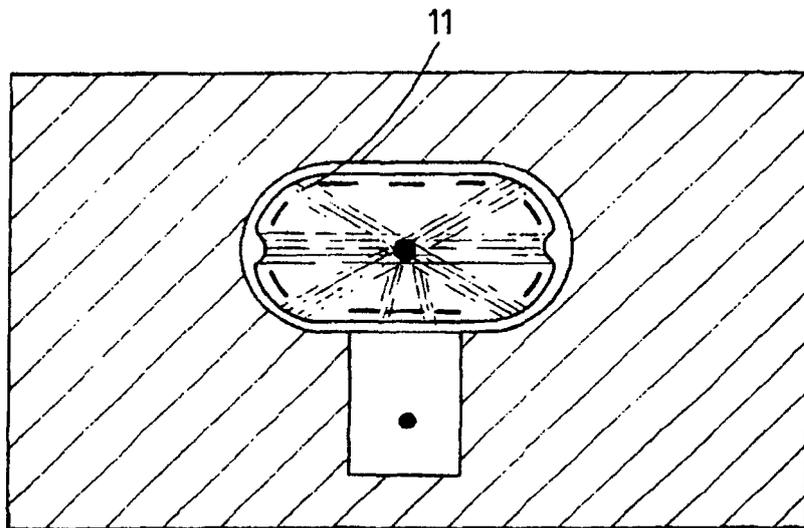
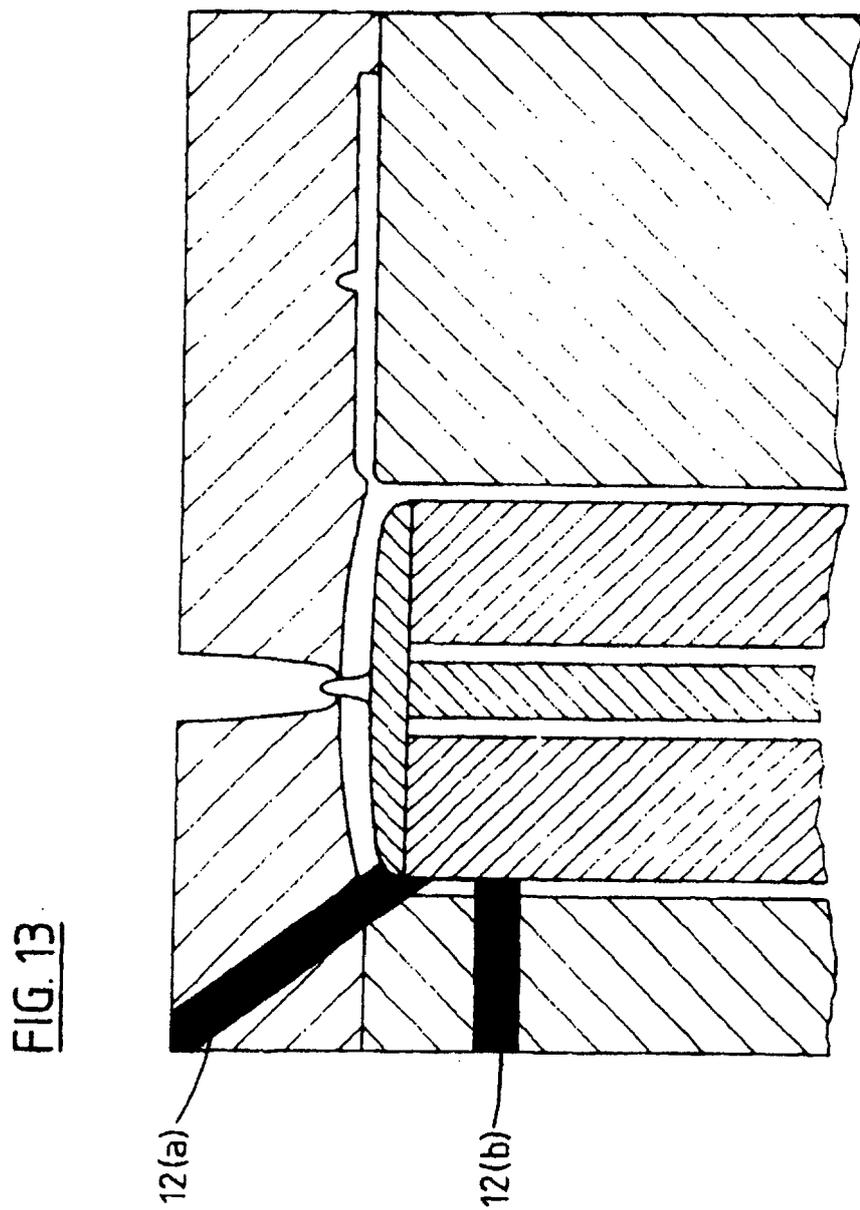
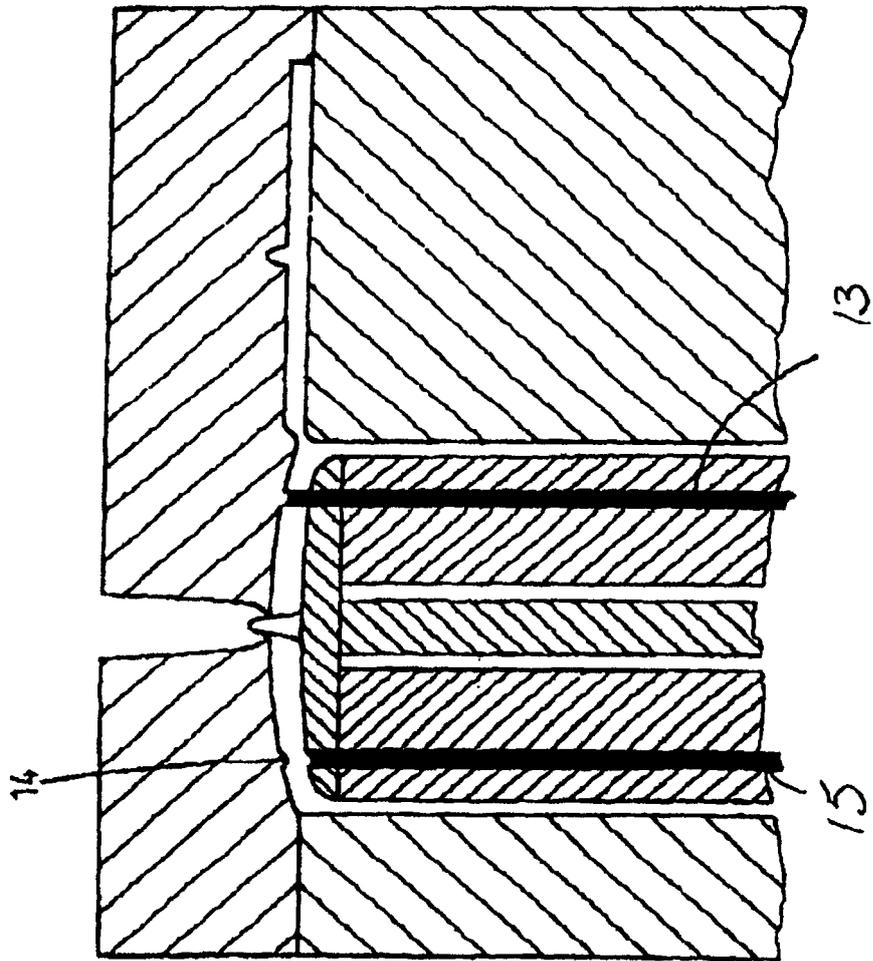


FIG. 12(b)





**FIG. 14**