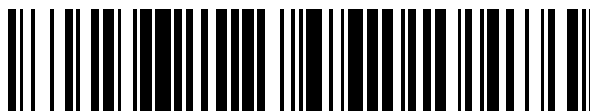


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 839**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/04** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06806088 .8**
- 96 Fecha de presentación: **06.10.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1931729**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2008**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE POLIETILENO PARA MOLDEO POR INYECCIÓN CON UNA RELACIÓN DE RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO POR TENSIÓN/RIGIDEZ Y RESISTENCIA AL IMPACTO MEJORADAS.**

30 Prioridad:  
**07.10.2005 EP 05021885**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.03.2012**

73 Titular/es:  
**BOREALIS TECHNOLOGY OY  
P.O. BOX 330  
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:  
**EGGEN, Svein;  
NORD-VARHAUG, Katrin y  
FREDRIKSEN, Siw, Bodil**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

**ES 2 375 839 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).

## DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno para moldeo por inyección con una relación de resistencia al agrietamiento por tensión/rigidez y resistencia al impacto mejoradas

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno para artículos modelados, especialmente artículos moldeados por inyección y por compresión, en particular para tapones y cierres, envases para transporte, artículos domésticos y aplicaciones de envasado de pared fina. Además, la presente invención se refiere a un artículo  
10 moldeado por inyección o por compresión que comprende dicha composición y a la utilización de dicha composición para la producción de un artículo moldeado por inyección o por compresión.

15 El moldeo por inyección puede utilizarse para preparar una amplia diversidad de artículos, incluyendo artículos que tienen formas relativamente complejas y diversos tamaños. El moldeo por inyección es, por ejemplo, apropiado para la fabricación de tapones y cierres, y artículos utilizados en envases para transporte que a menudo tienen una forma particular apropiada para los objetos que portan. Los ejemplos de dichos artículos incluyen cajas, cubos, palés, baldes, bandejas y cajones. Además, el moldeo por inyección se utiliza ampliamente para producir artículos para aplicaciones domésticas, tales como sumideros y desagües, cuencos para mezclado, recipientes y cubos para alimentos, así como para producir artículos de envasado de pared fina tales como recipientes de plástico abiertos en la parte superior para alimentos congelados o frescos o aplicaciones no alimentarias como pintura, adhesivos,  
20 cosméticos y productos farmacéuticos.

25 El moldeo por inyección es un proceso de moldeo en el que un polímero se funde y a continuación se introduce en un molde por inyección. Durante la inyección inicial, se utiliza una presión alta y el polímero fundido es comprimido. De este modo, después de la inyección en el molde, el polímero fundido inicialmente se expande o se "relaja" para llenar el molde. El molde, sin embargo, está a una temperatura inferior al polímero fundido, por lo tanto, a medida que el polímero fundido se enfría, tiende a producirse contracción. Para compensar este efecto, polímero fundido adicional puede inyectarse lentamente en el molde. Seguidamente, el polímero fundido se enfría adicionalmente para permitir que el artículo moldeado sea extraído del molde sin causar deformación.

30 Propiedades importantes del polímero a moldear por inyección son sus propiedades mecánicas que, a su vez, determinan las propiedades del artículo moldeado final. En particular, el polímero debe tener buena resistencia al impacto y, simultáneamente, un buen equilibrio entre la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental ESCR (que se mide, por ejemplo, en términos de la prueba de Bell) y rigidez (que se mide, por ejemplo, en términos del módulo de Young (E). Por supuesto, la composición de polietileno debe tener, al mismo tiempo, una buena  
35 capacidad de procesamiento, tal como buena fluidez.

40 El documento EP 1 146 077 A1 da a conocer composiciones de polietileno de alta densidad que comprenden un polímero bimodal y un agente de nucleación para producir artículos moldeados con un mayor módulo de Young y una elevada ESCR.

45 El documento EP 1 574 549 A1 da a conocer una composición de polietileno de baja densidad lineal multimodal para producir tuberías de presión que tienen propiedades mecánicas mejoradas tales como lento desarrollo de grietas y rápida propagación de grietas.

50 El documento WO 2004/007610 A1 da a conocer composiciones de polietileno de alta densidad mezcladas en fundido para la producción de tuberías de polietileno de alta densidad corrugadas de pared sencilla y doble, conexiones y accesorios fabricados y moldeados que tienen mejores propiedades físicas y de procesamiento y ESCR.

55 Sigue existiendo una necesidad de una composición de polietileno adecuada para su utilización en moldeo por inyección y por compresión, en particular para tapones y cierres, aplicaciones de envases para el transporte y artículos domésticos, que de a conocer una combinación, por un lado, de excelentes propiedades mecánicas incluyendo excelente resistencia al impacto, resistencia al agrietamiento por tensión y rigidez, así como un buen equilibrio entre estas propiedades mecánicas y, por otro lado, buena capacidad de procesamiento, incluyendo buena fluidez.

60 Se hace hincapié en que, aunque estas propiedades al menos en parte son contrarias entre sí, por ejemplo, alta ESCR y alta rigidez, para dar a conocer una composición de polietileno para moldeo por inyección, debe alcanzarse cada una de ellas.

65 La presente invención se basa en el descubrimiento de que dicha composición debe contener una fracción, en una cantidad del 1 al 20% en peso, de un copolímero de etileno con uno o más tipos de comonomeros de alfa-olefina que tiene un peso molecular comparativamente alto, habitualmente por encima de 300.000 g/mol.

La presente invención da a conocer, por lo tanto, un artículo moldeado por inyección o por compresión que comprende una composición de polietileno que comprende

(B) una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno,

(C) una segunda fracción de homopolímero o copolímero de etileno, y

(A) una fracción de un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas, con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 300.000 g/mol o más,

en la que

- la fracción (B) tiene un peso molecular promedio en peso inferior a la fracción (C),
- el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de la fracción (A) es mayor que el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de las fracciones (B) y (C) en un factor de 2 a 6,
- la fracción (A) está presente en la composición en una cantidad del 1 a 20% en peso,
- la composición tiene un  $MFR_2$  de 0,05 a 100 g/10 minutos medido según la ISO 1133,
- la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental ESCR medida en horas según la ASTM 1693, condición B y el módulo de Young EM medido según la ISO 527-2:1993 en MPa cumplen la siguiente relación

$$ESCR \geq -EM \text{ h/MPa} + 1150 \text{ h.}$$

La composición de polietileno según la presente invención tiene propiedades mecánicas mejoradas incluyendo una relación ESCR/rigidez mejorada. El módulo de Young es una medida de la rigidez. Al mismo tiempo, la composición tiene una buena resistencia al impacto y buena capacidad de procesamiento.

Preferentemente, la ESCR en horas y el EM de la composición cumplen la siguiente relación:

$$ESCR \geq -EM \text{ h/MPa} + 1200 \text{ h.}$$

Además, en una realización preferente, en la composición de polietileno

(iii) la resistencia al impacto Charpy CIS (23°C) medida en  $\text{kJ/m}^2$  según la ISO 179:2000 y el  $MFR_2$  en g/10 minutos cumplen la siguiente relación:

$$CIS \geq -12 \log(MFR_2/\text{g}/10 \text{ minutos}) \text{ kJ/m}^2 + 21,6 \text{ kJ/m}^2.$$

Preferentemente, la CIS y el  $MFR_2$  de la composición cumplen la siguiente relación:

$$CIS \geq -12 \log(MFR_2/\text{g}/10 \text{ minutos}) \text{ kJ/m}^2 + 22,6 \text{ kJ/m}^2,$$

más preferente:

$$CIS \geq -12 \log(MFR_2/\text{g}/10 \text{ minutos}) \text{ kJ/m}^2 + 23,6 \text{ kJ/m}^2, \text{ y}$$

y aún más preferente:

$$CIS \geq -12 \log(MFR_2/\text{g}/10 \text{ minutos}) \text{ kJ/m}^2 + 24,6 \text{ kJ/m}^2.$$

Además, en una realización preferente en la composición de polietileno

(iv) la resistencia al impacto Charpy CIS (23°C) medida en  $\text{kJ/m}^2$  según la ISO 179:2000 y la fluidez (FA) medida en términos de la longitud en espiral en cm a una presión de 1000 bares cumplen la siguiente relación:

$$CIS \geq -0,5 FA \text{ kJ/m}^2/\text{cm} + 39 \text{ kJ/m}^2.$$

Esta realización preferente de la composición de polietileno de la presente invención da a conocer un material con un equilibrio mejorado de resistencia al impacto, que es una propiedad importante para el producto final, y fluidez, que es especialmente importante cuando se produce el producto mediante moldeo por inyección.

Preferentemente, la CIS y la FA de la composición cumplen la siguiente relación:

$$\text{CIS} \geq -0,5 \text{ FA kJ/m}^2/\text{cm} + 40 \text{ kJ/m}^2, \text{ y}$$

aún más preferentemente

5

$$\text{CIS} \geq -0,5 \text{ FA kJ/m}^2/\text{cm} + 41 \text{ kJ/m}^2.$$

Más preferente, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez  $\text{MFR}_2$ , como mínimo, de 0,1 g/10 minutos, preferentemente, como mínimo, de 0,3 g/10 minutos, más preferentemente, como mínimo, 0,5 g/10 minutos, aún más preferentemente, como mínimo, de 0,8 g/10 minutos y de la forma más preferente por encima de 1,0 g/10 minutos.

10

Además, la composición preferentemente tiene un  $\text{MFR}_2$  de 25 g/10 minutos o menos, más preferentemente 15 g/10 minutos o menos, aún más preferentemente 10 g/10 minutos o menos, y de la forma más preferente 5 g/10 minutos o menos.

15

Adicionalmente, la composición de polietileno tiene preferentemente una ESCR medida según la prueba de Bell de 150 h o más, más preferentemente de 200 h o más y, de la forma más preferente, de 250 h o más.

20

La composición de polietileno comprende

(A) una fracción de un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas, con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 300.000 g/mol o más.

25

En cualquier punto en el que se utilice la expresión "peso molecular" en el presente documento, significa el peso molecular promedio en peso. Por copolímero de etileno se entiende un polímero del cual la mayor parte en peso, es decir más del 50% en peso, deriva de unidades monoméricas de etileno.

30

Preferentemente, el peso molecular  $M_w$  de la fracción (A) es de 320.000 g/mol o más, aún más preferentemente es de 350.000 g/mol o más.

Preferentemente, el  $M_w$  de la fracción (A) es 1.000.000 g/mol o inferior, más preferentemente 800.000 g/mol o inferior y de la forma más preferente 600.000 g/mol o inferior.

35

Además, es preferente que la fracción (A) tenga una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de 3 o superior, más preferentemente de 4 o superior y de la forma más preferente de 5 o superior.

Adicionalmente, es preferente que la fracción (A) tenga una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de 15 o inferior, más preferentemente de 10 o inferior.

40

El contenido de comonómeros en la fracción (A) preferentemente es de hasta el 15% molar, más preferentemente hasta el 10% molar y de la forma más preferente hasta el 6% molar.

45

Además, el contenido de comonómeros preferentemente es del 0,1% molar o más, más preferentemente es del 1,0% molar o más y aún más preferentemente es del 2,0% molar o más.

Preferentemente, el comonómero de alfa olefina es un comonómero de  $C_{3-20}$ , especialmente de  $C_{3-10}$ , particularmente comonómeros con una única o múltiples insaturaciones etilénicas, en particular alfa-olefinas  $C_{3-10}$  tales como propeno, but-1-eno, hex-1-eno, oct-1-eno, 4-metil-pent-1-eno. Preferentemente, se utilizan but-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno. El but-1-eno es un comonómero especialmente preferente.

50

La fracción (A) está presente en la composición de polietileno en una cantidad del 1 al 20% en peso.

La fracción (A) preferentemente está presente en la composición de polietileno en una cantidad del 1 al 15% en peso, más preferente del 2 al 10% en peso.

55

Además, la densidad de fracción (A) preferentemente es de  $940 \text{ kg/m}^3$  o menos, más preferentemente es de  $935 \text{ kg/m}^3$  o menos y de la forma más preferente es de  $930 \text{ kg/m}^3$  o menos.

60

La composición de polietileno comprende

(B) una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno, y

(C) una segunda fracción de homopolímero o copolímero de etileno,

65

que son diferentes de la fracción (A), y en las que la fracción (B) tiene un peso molecular promedio inferior a la

fracción (C).

Habitualmente, una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina como "multimodal". Por consiguiente, en este sentido, las composiciones de la presente invención son polietilenos multimodales. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas que comprende la composición. De este modo, por ejemplo, una composición que comprende solamente dos fracciones se denomina "bimodal".

La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción de peso del polímero en función de su peso molecular, de dicho polietileno multimodal mostrará dos o más máximos o, como mínimo, estará claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

Por ejemplo, si un polímero se produce en un proceso de fases múltiples secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una, su propia distribución de peso molecular y peso molecular promedio en peso. Cuando la curva de distribución del peso molecular de dicho polímero se registra, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución del peso molecular para el producto polimérico resultante total, produciendo habitualmente una curva con dos o más máximos distintos.

Preferentemente, la fracción de peso de la fracción (B) con respecto al peso total de las fracciones (B) y (C) es superior al 40%.

Además, preferentemente la fracción de peso de la fracción (B) con respecto al peso total de las fracciones (B) y (C) es menor del 60%, más preferentemente es menor del 57% y aún más preferentemente es el 54% o menos.

El peso molecular promedio en peso  $M_w$  de la fracción (A) con respecto al  $M_w$  de las fracciones (B) y (C) es mayor en un factor, como mínimo, de 2, más preferentemente como mínimo 2,5. Preferentemente, el  $M_w$  de la fracción (A) con respecto al  $M_w$  de las fracciones (B) y (C) es mayor en un factor de, como máximo, 6, más preferentemente de, como máximo, 5.

La fracción (B) preferentemente tiene un  $MFR_2$  de 20 g/10 minutos o superior, más preferentemente de 50 g/10 minutos o superior, aún más preferentemente de 100 g/10 minutos o superior y de la forma más preferente de 200 g/10 minutos o superior.

Además, la fracción (B) preferentemente tiene un  $MFR_2$  de 2000 g/10 minutos o inferior, más preferentemente de 1500 g/10 minutos o inferior y de la forma más preferente de 1000 g/10 minutos o inferior.

Las fracciones (B) y (C) pueden ser ambas copolímeros de etileno u homopolímeros de etileno, aunque preferentemente, como mínimo, una de las fracciones es un copolímero de etileno.

Preferentemente, la composición comprende un componente homopolímero de etileno y un copolímero de etileno.

Preferentemente, la fracción (B) es un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad, como mínimo, de 965 kg/m<sup>3</sup>.

Cuando uno de los componentes es un homopolímero de etileno, éste es preferentemente el componente con el menor peso molecular, es decir la fracción (B).

Preferentemente, la fracción (C) es un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad de menos de 965 kg/m<sup>3</sup>.

De la forma más preferente, la fracción (C) es un copolímero. Puede observarse que la expresión copolímero de etileno se utiliza en el presente documento para referirse a un polietileno que se deriva de etileno y uno o más comonómeros copolimerizables. Preferentemente, el componente o componentes del copolímero de la composición de la presente invención contendrán, como mínimo, el 0,01% molar, más preferentemente, como mínimo, el 0,05% molar y de la forma más preferente, como mínimo, el 0,1% molar de unidades monoméricas no de etileno. Además, preferentemente el copolímero contiene, como máximo, el 5% molar de dichas unidades monoméricas, más preferentemente, como máximo, el 2% molar.

Los copolímeros de etileno preferentes emplean alfa-olefinas (por ejemplo alfa-olefinas C<sub>3-12</sub>) como comonómeros. Los ejemplos de alfa-olefinas adecuadas incluyen but-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno. El but-1-eno es un comonómero especialmente preferente.

En una realización preferente, la composición de polietileno final tiene una viscosidad compleja a una velocidad de cizalla de 0,05 rad/s ( $\eta_{a,0,05}$ ) de 20.000 Pas o menos, más preferentemente de 18.500 Pas o menos y de la forma

más preferente de 15.000 Pas o menos.

Preferentemente, la composición tiene una viscosidad compleja a una velocidad de cizalla de 300 rad/s ( $\eta_{a300}$ ) de 1.000 Pas o menos, más preferentemente de 700 Pas o menos.

5 Además, la composición preferentemente tiene un SHI(1/100) de 5 o más, más preferentemente de 7 o más. Preferentemente, la composición tiene un SHI(1/100) de 25 o menos, más preferentemente de 20 o menos.

10 La densidad de la composición preferentemente es de  $940 \text{ kg/m}^3$  o superior, más preferentemente es de  $945 \text{ kg/m}^3$  o superior, aún más preferentemente es de  $950 \text{ kg/m}^3$  o superior, y de la forma más preferente es de  $960 \text{ kg/m}^3$  o superior.

15 Preferentemente, la composición de la presente invención tiene una resistencia al impacto Charpy (23°C) de  $5 \text{ kJ/m}^2$  o más, aún más preferentemente de  $7 \text{ kJ/m}^2$  o más y de la forma más preferente de  $10 \text{ kJ/m}^2$  o más.

Habitualmente, las composiciones tienen una resistencia al impacto Charpy (23°C) de hasta  $40 \text{ kJ/m}^2$ , más preferentemente de hasta  $50 \text{ kJ/m}^2$ .

20 Además, preferentemente las composiciones tienen una resistencia al impacto Charpy (-20°C) de  $3 \text{ kJ/m}^2$  o más, más preferentemente de  $5 \text{ kJ/m}^2$ .

Habitualmente, las composiciones tienen una resistencia al impacto Charpy (-20°C) de hasta  $10 \text{ kJ/m}^2$ , más preferentemente de hasta  $15 \text{ kJ/m}^2$ .

25 Preferentemente, la composición tiene un módulo de Young (módulo elástico a la tracción) de 550 MPa o más, más preferentemente de 600 MPa o más, aún más preferentemente de 800 MPa o más y de la forma más preferente por encima de 900 MPa.

30 Además, la composición tiene una distribución de peso molecular MWD ( $M_w/M_n$ ) superior a 5, más preferentemente superior a 10 y de la forma más preferente superior a 20.

La composición de polietileno también puede contener cantidades secundarias de aditivos tales como pigmentos, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, cargas, antioxidantes, auxiliares de procesamiento, generalmente en cantidades de hasta el 10% en peso, preferentemente hasta el 5% en peso.

35 La fracción (A) de la composición de polietileno puede producirse en cualquier método convencional de homopolimerización o copolimerización de etileno, por ejemplo en fase gaseosa, en fase en suspensión, fase líquida (en masa) utilizando reactores convencionales, tal como reactor en bucle, reactor en fase gaseosa, reactor semi-discontinuo o discontinuo.

40 Preferentemente, el componente (A) se produce en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor en bucle o en una reacción en fase gaseosa.

45 La composición de polietileno de la presente invención puede producirse mezclando la fracción (A) con una resina a base de polietileno, mecánicamente, por ejemplo mediante mezcla en línea, o in situ.

50 Por "mezclado in situ", se entiende la producción de un polímero multimodal en el que las fracciones se producen simultáneamente en una fase de la reacción (por ejemplo, utilizando dos catalizadores diferentes), y/o se producen en un proceso de múltiples fases. Un proceso de múltiples fases se define como un proceso de polimerización en el que un polímero que comprende dos o más fracciones se produce, produciendo cada una o, como mínimo, dos fracciones poliméricas en una fase de reacción diferente, habitualmente con diferentes condiciones de reacción en cada fase, en presencia del producto de reacción de la fase previa que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización utilizadas en cada fase pueden implicar reacciones de homopolimerización o copolimerización de etileno convencionales, por ejemplo polimerizaciones en fase gaseosa, fase en suspensión, fase líquida, utilizando reactores convencionales, por ejemplo reactores en bucle, reactores en fase gaseosa, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos (véase, por ejemplo, los documentos WO97/44371 y WO96/18662).

60 En la realización preferente en la que la composición comprende las fracciones (A), (B) y (C), es preferente que las fracciones (A), (B) y/o (C) se produzcan en una reacción de múltiples fases.

Además, en esa realización preferente, la composición se produce de modo que, como mínimo, una de las fracciones (B) y (C), preferentemente (C), se produzca en una reacción en fase gaseosa.

65 Más preferente, una de las fracciones (B) y (C) de la composición de polietileno, preferentemente la fracción (B), se produce en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor en bucle, y una de las fracciones (B) y (C),

preferentemente la fracción (C), se produce en una reacción en fase gaseosa.

Por consiguiente, es preferente que las fracciones (B) y (C) de la resina de polietileno se produzcan en diferentes fases de un proceso de múltiples fases. Además, es preferente que también la fracción (A) se produzca en una fase de dicho proceso de múltiples fases. Sin embargo, también es posible añadir la fracción (A) a la (B) y la (C) mediante mezcla en línea.

Preferentemente, el proceso de múltiples fases comprende, como mínimo, una fase en fase gaseosa en la que, preferentemente, se produce la fracción (C).

También es posible producir los componentes (A) y (C) o (A) y (B), preferentemente (A) y (C) en la misma fase de reacción, preferentemente en una reacción en fase gaseosa, añadiendo un segundo catalizador a dicha fase de reacción con alta capacidad de  $M_w$  y apropiada capacidad de incorporación de comonómeros.

Más preferente, la fracción (C) se produce en una posterior fase en presencia de la fracción (B) que ha sido producida en una fase previa. Adicionalmente, es preferente que la fracción (A) se produzca en una fase que precede a las fases en las que se producen la fracción (B) y la (C). Esto significa que, si la composición final comprende las fracciones (A), (B) y (C), (A) se prepara preferentemente en la primera fase.

Se conoce previamente la producción de polímeros de olefina multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en un proceso de múltiples fases que comprende dos o más reactores conectados en serie. Como ejemplo de esta técnica anterior, puede mencionarse el documento EP 517 868, como un proceso de múltiples fases preferente para la producción de la resina de polietileno.

Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tal como Ziegler-Natta (ZN), metallocenos, no metallocenos, catalizadores de Cr. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo, con soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes a base de dicloruro de magnesio. Preferentemente el catalizador es un catalizador ZN.

El catalizador Ziegler-Natta comprende preferentemente además un compuesto metálico del grupo 4 (numeración del grupo según el nuevo sistema de la IUPAC), preferentemente titanio, dicloruro de magnesio y aluminio.

En la producción de la resina, preferentemente se aplica una etapa de mezcla, en la que la composición de la resina de base, es decir la mezcla, que se obtiene habitualmente como un polvo de resina de base procedente del reactor, se extruye en una extrusora y, a continuación, se aglomera en gránulos de polímero de una manera conocida en la técnica.

Opcionalmente, pueden añadirse aditivos u otros componentes poliméricos a la composición durante la etapa mezcla en la cantidad, tal como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, la composición de la presente invención obtenida del reactor se mezcla en la extrusora junto con aditivos, de una manera conocida en la técnica.

La presente invención se refiere además a un artículo moldeado por inyección o por compresión que comprende la composición de polietileno tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento, un proceso para preparar el artículo moldeado por inyección o por compresión que comprende moldeo por inyección o por compresión de la composición en un artículo y a la utilización de la composición de polietileno para moldeo por inyección o por compresión.

## Experimentos y Ejemplos

### 1. Definiciones y métodos de medición

#### a) Peso molecular

El peso molecular promedio en peso  $M_w$  y la distribución de peso molecular ( $MWD = M_w/M_n$  en la que  $M_n$  es el peso molecular promedio en número y  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un método basado en la ISO 16014-4:2003. Un instrumento de más de 150 CV de Waters se utilizó con la columna 3 x HT&E styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El conjunto de columna se calibró utilizando calibrado universal con estrechos patrones de MWD PS (la constante de Mark Howings K:  $9,54 \times 10^{-5}$  y a: 0,725 para PS, y K:  $3,92 \times 10^{-4}$  y a: 0,725 para PE). La proporción de  $M_w$  y  $M_n$  es una medición de la amplitud de la distribución, dado que cada una está influida por el extremo opuesto de la "población".

#### b) Densidad

Todas las densidades se miden según la ISO 1183/D.

c) Índice de fluidez

5 El índice de fluidez (MFR) se determina según la ISO 1133 y se indica en g/10 minutos. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C y puede determinarse a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>), 5 kg (MFR<sub>5</sub>) o 21,6 kg (MFR<sub>21</sub>).

d) Índice de adelgazamiento por cizalla SHI

10 Las mediciones reológicas dinámicas se llevaron a cabo con un reómetro, concretamente Rheometrics RDA-II QC, en muestras moldeadas por compresión en atmósfera de nitrógeno a 190°C utilizando placas de 25 mm de diámetro y geometría de placa de un hueco de 1,2 mm. Los experimentos de cizalla oscilatoria se realizaron en el intervalo de viscosidad lineal de tensión a frecuencias de 0,05 a 300 rad/s (ISO 6721-1).

15 Los valores del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') módulo complejo (G\*) y viscosidad compleja (eta\*) se obtuvieron en función de la frecuencia (omega). Eta(100 rad/s) se utiliza como abreviatura de la viscosidad compleja a una velocidad de cizalla de 100 rad/seg.

20 El Índice de adelgazamiento por cizalla (SHI), que se correlaciona con MWD y depende del M<sub>w</sub>, se calculó según Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" [Caracterización reológica de fracciones de polietileno] Heino, EX., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11º (1992), 1, 360-362, y "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene" [La influencia de la estructura molecular sobre algunas propiedades reológicas del polietileno], Heino, EX., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.)

25 El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades complejas eta<sub>(1)</sub> y eta<sub>(100)</sub> a una tensión de cizalla constante de 1 kPa y 100 kPa, respectivamente. El índice de adelgazamiento por cizalla SHI(1/100) se define como la proporción de las dos viscosidades eta<sub>(1)</sub> y eta<sub>(100)</sub>.

30 Las definiciones y las condiciones de medición también se describen en detalle en la página 8 línea 29 a la página 11, línea 25 del documento WO 00/22040.

e) Resistencia al impacto Charpy

35 La resistencia al impacto Charpy se determinó según la ISO 179:2000 en muestras con muesca en V a 23°C (resistencia al impacto Charpy (23°C)) y -20°C (resistencia al impacto Charpy (-20°C)). Las muestras se produjeron mediante moldeo por inyección.

f) ESCR

40 La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) se determinó en horas según la ASTM 1693, condición B, a 50°C y utilizando el 10% de Igepal co-630.

g) Rigidez

45 Como medición de la rigidez, el módulo de Young (módulo elástico a la tracción) de las composiciones se midió en muestras moldeadas por inyección según la ISO 527-2: 1993. El módulo se midió a una velocidad de 1 mm/minuto.

h) Flujo en espiral

50 El ensayo en espiral se lleva a cabo utilizando un aparato de moldeo por inyección Engel ES330/65 cc90 con un molde en espiral y una presión de 600, 1000 ó 1400 bares

diámetro del tornillo: 35 mm

55 máx. desplazamiento del pistón: 150 cm<sup>3</sup>

presión de inyección espec.: 600, 1000 ó 1400 bares

60 forma de la herramienta: forma oval; proporcionada por Axxicon; grosor 2 mm, anchura: 5 mm

temperatura en la pre-cámara y troquel: 230°C

temperatura en la zona 2/zona 3/zona 4/zona 5: 230°C/230°C/225°C/200°C

65 ciclo de inyección: tiempo de inyección incluyendo mantenimiento: 10 s



- tiempo de refrigeración: 15 s
- 5 presión de inyección: Sigue de la longitud predeterminada del material de ensayo.
- presión de permanencia = presión de inyección
- velocidad del tornillo: 30 rpm
- 10 presión del sistema: 10 bares
- trayectoria de medición: debe seleccionarse de modo que el tornillo se detenga 20 mm antes de su posición final al final de la presión de permanencia.
- 15 temperatura de la herramienta: 40°C
- La longitud del flujo en espiral puede determinarse inmediatamente después de la operación de inyección.
- 20 2. Composiciones de polietileno
- a) Fracciones de peso molecular ultra-elevado (fracción (A))
- Se prepararon polímeros de etileno de peso molecular ultra-elevado (UHMW) de la siguiente manera:
- 25 Reactor: reactor de acero inoxidable, 2 l y 17 l
- Medio del reactor: iso-Butano (900 ml, 8500 ml)
- 30 Gas inerte: Nitrógeno
- Temperatura: 85°C
- Comonomero: 1-Buteno
- 35 Adición de hidrógeno: Discontinua
- Alimentación de etileno: Discontinua y continua
- Adición de comonomero: Discontinua y continua
- 40 Al/Ti (mol/mol): 25
- Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador de ancla. Las polimerizaciones se realizaron en una suspensión de i-butano a 85°C a una presión total de 22,2 bares (excepto para un ensayo, como se indica en la tabla 1). Para el tamaño del reactor de 2 l, se utilizaron 900 ml de i-butano y para el tamaño del reactor de 17 l, se utilizaron 8500 ml de i-butano.
- 50 Como catalizador, Lynx 200<sup>TM</sup>, un catalizador que contiene titanio soportado sobre MgCl<sub>2</sub> disponible de Engelhard Corporation Pasadena, Estados Unidos.
- Se utilizó TEAL como cocatalizador. Se utilizó una proporción Al/Ti (mol/mol) de 25. El comonomero era 1-buteno. Se añadió hidrógeno como un lote al comienzo de la reacción. Se añadió etileno de forma continua durante la polimerización para mantener una presión del reactor constante. Se añadió 1-buteno tanto como un lote al comienzo de la reacción, como en cascada con etileno durante la polimerización.
- 55 Una vez que la polimerización estaba completa, el reactor se ventiló y el contenido se expuso al aire.
- Las propiedades de este polímero se muestran en la tabla 1.

Tabla 1:

Polímero	Componentes de UHMW					Condiciones de Polimerización				
	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	MWD	Buteno % en peso	Densidad	T/°C	p/bar	H <sub>2</sub> /bar	1-buteno (% en peso frente a etil.)	1-buteno lote/g
A1	440.000	65.000	6,8	6,6	914	85	22,2	0,05	5	292
A2	420.000	100.000	4,2	3,4	925	85	23,8	0,15	3	21
A3	420.000	70.000	6	4,1	923,6	85	22,2	0,15	7	20
A4	720.000	85.000	8,5	6	915	85	22,2	0	5	292

b) Composiciones

5 En los ejemplos 2 a 5, el 5% en peso de polímeros de UHMW, A1 a A4, respectivamente, se mezclaron mecánicamente con una resina a base de polietileno bimodal de referencia (ejemplo 1). La resina bimodal de referencia se preparó de acuerdo con el documento EP 1 187 876, en particular con los ejemplos descritos en ese documento. La división entre la fracción de bajo y alto peso molecular (fracciones (B) y (C)) era de 50/50.

10 Las mezclas se mezclaron en una extrusora de doble tornillo a pequeña escala Prism de 24 mm dos veces con una temperatura de fusión de 190 a 230°C (datos del proceso registrados). Se añadieron 1000 ppm de Irganox B561 a las mezclas.

15 Además, para comparar, las propiedades de una composición de polietileno bimodal comercial sin una fracción de UHMW y una composición de polietileno unimodal comercial se dan como los ejemplos comparativos 6 y 7, respectivamente, en la tabla 2.

20 Las propiedades de las composiciones obtenidas se dan en la tabla 2.

# ES 2 375 839 T3

Tabla 2:

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. Comparativo 6	Ej. Comparativo 7
	Referencia (B+C) "Bimodal"	Ref. + 5% en peso de A1	Ref. + 5% en peso de A2	Ref. + 5% en peso de A3	Ref. + 5% en peso de A4	PE bimodal comercial	PE unimodal comercial
MFR2	1,3	0,93	0,91	0,9	0,73	3,5	0,78
densidad	956,2	955,4	952,9	953,5	952,5	953	951,4
MWD	18					14	8,3
Mw (kD)	145					115	140
<b>Procesabilidad</b>							
longitud en espiral 600 bares (cm)	27,8		25,6	25,9	25	31,6	
longitud en espiral 1000 bares (cm)	40,8		38,8	38,8	38,5	45,6	
longitud en espiral 1400 bares (cm)	54,4		50,9	50,9	50,6		
SHI 1/100	9,7	10	9,8	9,8	13	6,7	9,5
eta0,05	10235	13354	13868	13773	18188	4410	
eta300	525	571	590	587	592	441	
<b>Propiedades mecánicas</b>							
Charpy +23°C (kJ/m2)	17,5	29,1	28	27	22	8,6	
Charpy -20°C (kJ/m2)	8,4	12,1	12	12	11	6,7	
Bell (h)	230	530	390	470	710	60	12
Módulo de Young (MPa)	850	785	820	830	845	870	
<b>Relaciones en las reivindicaciones</b>							
-EM + 1150	300	365	330	320	305	280	
-12 log MFR2 + 21,6	20,2	22,0	22,1	22,1	19,8	16,2	22,9
-0,5 FA + 39	18,6	-	19,6	19,6	19,8	16,2	

**REIVINDICACIONES**

1. Artículo moldeado por inyección o por compresión que comprende una composición de polietileno que comprende

- 5 (B) una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno,  
 (C) una segunda fracción de homopolímero o copolímero de etileno, y  
 10 (A) una fracción de un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas, con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 300.000 g/mol o más,

en la que

- 15 - la fracción (B) tiene un peso molecular promedio en peso inferior a la fracción (C),  
 - el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de la fracción (A) es mayor que el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de las fracciones (B) y (C) en un factor de 2 a 6,  
 20 - la fracción (A) está presente en la composición en una cantidad del 1 al 20% en peso,  
 - la composición tiene un  $MFR_2$  de 0,05 a 100 g/10 minutos, medido según la ISO 1133,  
 25 - la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental ESCR medida en horas según la ASTM 1693, condición B y el módulo de Young EM medido según la ISO 527-2:1993 en MPa cumplen la siguiente relación

$$ESCR \geq -EM \text{ h/MPa} + 1150 \text{ h.}$$

2. Artículo, según la reivindicación 1, en el que

- 30 la resistencia al impacto Charpy CIS (23°C) medida en  $\text{kJ/m}^2$  según la ISO 179:2000 y el  $MFR_2$  en g/10 minutos cumplen la siguiente relación:

$$CIS \geq -12 \log(MFR_2/g/10 \text{ minutos}) \text{ kJ/m}^2 + 21,6 \text{ kJ/m}^2.$$

- 35 3. Artículo, según la reivindicación 1 ó 2, en el que la resistencia al impacto Charpy CIS (23°C) medida en  $\text{kJ/m}^2$  según la ISO 179:2000 y la fluidez (FA) medida en términos de la longitud en espiral en cm a una presión de 1000 bares cumplen la siguiente relación:

$$40 \quad CIS \geq -0,5 FA \text{ kJ/m}^2/\text{cm} + 39 \text{ kJ/m}^2.$$

4. Artículo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fracción (A) tiene un peso molecular promedio en peso de 320.00 a 1.000.000 g/mol.

45 5. Artículo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de comonomero de la fracción (A) es del 1 al 15% molar.

50 6. Artículo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la fracción (A) tiene una densidad de  $940 \text{ kg/m}^3$  o menos medida según la ISO 1183/D.

7. Artículo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las fracciones (A), (B) y/o (C) se producen en una reacción de múltiples fases.

55 8. Artículo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición tiene una densidad de  $940 \text{ kg/m}^3$  o superior medida según la ISO 1183/D.