

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 710**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06027117 .8**  
96 Fecha de presentación: **29.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1939250**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Composición de polietileno para artículos de envasado para transporte moldeados por soplado**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.04.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Johansen, Geir Morten y  
Van Damme, Jean Paul**

74 Agente/Representante:  
**Arias Sanz, Juan**

ES 2 379 710 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 artículos de envasado para transporte moldeados por soplado

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno para artículos moldeados por soplado, en particular para aplicaciones de envasado para transporte, utensilios domésticos y envases de paredes finas, preferentemente de menos de 2 litros de volumen. Adicionalmente, la presente invención se refiere a artículos moldeados por soplado que comprenden dicha composición y al uso de dicha composición para la producción de artículos moldeados por soplado.

10 El moldeo por soplado es un procedimiento de fabricación mediante el cual pueden formarse piezas de plástico huecas. En este procedimiento, una forma tubular de plástico, producida por extrusión o por moldeo por inyección, se usa para formar la pieza. Esta forma, denominada preforma, se ablanda dentro de un molde y después se inyecta con aire u otro gas comprimido. Esto expande la preforma contra los lados de la cavidad del molde, formando un objeto hueco con el tamaño y la forma del molde. El moldeo por soplado se usa a menudo para producir envases y recipientes de plástico.

15 El moldeo por soplado sirve, por tanto, para fabricar una gran diversidad de artículos de diferentes tamaños y formas, en particular recipientes o envases, tales como botellas de plástico para contener fluido. Comparado con el moldeo por inyección, el moldeo por soplado es un procedimiento a baja presión, con presiones típicas del aire de soplado de 150 a 1000 kPa. Este procedimiento a baja presión permite la producción de estaciones de sujeción, de baja fuerza, económicas, mientras que aún pueden producirse piezas con acabados superficiales que varían desde alto brillo hasta con textura. Las bajas tensiones resultantes en las piezas moldeadas ayudan también a hacer a los recipientes resistentes a la deformación y agrietamiento por tensión medioambiental.

20 Los requisitos para las composiciones poliméricas sometidas al procedimiento de moldeo por soplado a menudo están centrados en los aspectos de capacidad de procesamiento de la composición y suficiente rigidez de los artículos huecos producidos. Usando composiciones con una mayor rigidez, el espesor de la pared de los artículos moldeados huecos puede reducirse, ahorrando de esta manera masa de polímero por área unitaria y costes de producción/transporte debido, por ejemplo, a botellas de peso más ligero.

25 Adicionalmente, idealmente, tanto la capacidad de procesamiento como la rigidez deberían conseguirse juntas. Sin embargo, mejorar la fluidez del polímero y, por lo tanto, su capacidad de procesamiento, puede producir productos con una menor rigidez y peores propiedades de impacto. Esto es inaceptable para artículos moldeados por soplado fabricados para aplicaciones tales como envasado o botellas de plástico, donde la rigidez es importante.

30 Por otro lado, las composiciones con un mayor módulo de tracción (es decir, rigidez) frecuentemente son inadecuadas para dar un buen rendimiento en el moldeo por extrusión y soplado. La necesidad de mayores temperaturas o presiones de procesamiento, finalmente, conduce a que se produzcan menos artículos por unidad de tiempo y, de esta manera, la productividad de procesamiento del artículo disminuye.

35 Un indicador de una buena capacidad de procesamiento es la dilatación. Si la dilatación es reducida, entonces se facilita la generación de recipientes de paredes más finas y más ligeros. La composición con una dilatación reducida será más fácil de moldear por soplado, y permitirá mayores capacidades de procesamiento mientras produce productos de mayor calidad y menor peso.

El documento del estado de la técnica EP 570 051 A1 desvela un procedimiento para homopolimerización de etileno en dos etapas de polimerización, en presencia de un catalizador, que comprende bis(ciclopentadienil)cromo.

40 Adicionalmente, los polímeros de etileno de alta densidad (HDPE) bimodales se conocen a partir del documento WO 0 071 615 A1 para moldeo por inyección. Los productos producidos tienen una resistencia mejorada al agrietamiento por tensión medioambiental (ESCR). Sin embargo, al menos uno de los componentes de polietileno debe ser un copolímero de etileno.

El documento EP 783 022 A1 desvela mezclas de HDPE bimodal para diversos procedimientos de moldeo, incluyendo moldeo por soplado. Tanto el componente de alto peso molecular como el componente de bajo peso molecular se produjeron usando un catalizador de metaloceno.

45 Adicionalmente, el documento EP 1 655 338 desvela un homopolímero bimodal fabricado usando un catalizador que contiene Ti, soportado sobre MgCl<sub>2</sub>. El polímero se emplea en artículos moldeados por inyección y tiene un mayor MFR<sub>2</sub> comparado con la presente invención.

El documento EP 1 525 260 trata de composiciones copoliméricas de HDPE bimodal para botellas para leche moldeadas. Por consiguiente, el uso de copolímeros puede mejorar la ESCR en el polímero.

50 Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de una composición polimérica de etileno adecuada para el uso en moldeo por soplado, en particular para aplicaciones huecas de paredes finas, que proporcione una combinación de propiedades de procesamiento mejores y, por tanto, permita una mayor productividad (producción) pero que, al mismo tiempo, muestre propiedades mecánicas excelentes, incluyendo rigidez del producto. En particular, la composición debería alcanzar una baja dilatación durante la extrusión y, de esta manera, facilitar la producción de un artículo de paredes

finas.

5 Sorprendentemente, se descubrió que una composición de polietileno de dos fracciones de polímero, que presenta simultáneamente un bajo MFR<sub>2</sub> y un alto equilibrio de elasticidad, daba lugar a una composición, que no solo tiene excelentes atributos reológicos/de procesamiento, sino también buenas propiedades mecánicas, tales como mayor rigidez de los productos moldeados por soplado obtenidos. Por lo tanto, la invención describe una solución que, sorprendentemente, es mejor respecto a estos dos atributos, en comparación con la técnica anterior.

La presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende

- (i) una primera fracción de homopolímero de etileno (A), y
- (ii) una segunda fracción de homopolímero de etileno (B),

10 en la que

(I) cualquiera de la fracción (A) y/o la fracción (B) es un homopolímero de etileno con menos del 0,3% en moles de un comonomero,

(II) la fracción (A) tiene un peso molecular promedio menor que la fracción (B), medido por un procedimiento basado en ISO 16014-4: 2003,

15 (III) la fracción (A) tiene un MFR<sub>2</sub> mayor de o igual a 50 g/10 min, determinado de acuerdo con ISO 1133,

(IV) la fracción (B) tiene un MFR<sub>2</sub> de menos de 50 g/10 min, determinado de acuerdo con ISO 1133,

en la que dicha composición de polietileno tiene

(a) un MFR<sub>2</sub> de menos de o igual a 3,0 g/10 min, determinado de acuerdo con ISO 1133, y

(b) un equilibrio de elasticidad ( $\tan_{(0,05)}/\tan_{(300)}$ ) mayor de o igual a 2,8,

20 (c) una densidad de 960 kg/m<sup>3</sup> o mayor, medida de acuerdo con ISO 1183/D, y

(d) una distribución del peso molecular DPM de 10 a 30, medida por un procedimiento basado en ISO 16014-4:2003.

25 Se ha descubierto que las composiciones de polietileno de acuerdo con la invención proporcionan un material mejorado, adecuado para moldeo por soplado, en particular para envasado para transporte y aplicaciones huecas, de paredes finas, que combina unas propiedades de procesamiento muy buenas con unas propiedades mecánicas excelentes, tales como rigidez. Debido a las excelentes propiedades de procesamiento de las composiciones, puede alcanzarse una mayor capacidad de producción de moldeo por soplado. Esto se manifiesta, por ejemplo, en una mayor velocidad de producción de botellas de plástico. Por consiguiente, el número de botellas fabricadas por minuto en una máquina de 30 ruedas Graham podría aumentarse. Además, se requiere una menor contrapresión en la extrusora durante la etapa de moldeo por soplado.

Por homopolímero de etileno se entiende un polímero, derivando la mayor parte en peso del cual de unidades de monómero de etileno. La contribución del comonomero al homopolímero es, más preferentemente, menor del 0,1% en moles y, lo más preferentemente, menor del 0,01% en moles.

35 Las fracciones (A) y (B), como alternativa, pueden ser cualquiera o ambos copolímeros de etileno, sin embargo, preferentemente las fracciones (A) y (B) son homopolímeros de etileno.

El peso molecular promedio en peso Pm de la composición preferentemente es al menos 100.000 kD, más preferentemente al menos 130.000 kD y, lo más preferentemente, al menos 145.000 kD.

40 Adicionalmente preferentemente, la primera fracción (A) está presente en un 20 a 80% en peso, más preferentemente del 40 al 60% en peso, y/o la segunda fracción (B) está presente en un 80 a 20% en peso, más preferentemente del 60 al 40% en peso, basado en el peso total de la composición de polietileno.

A continuación, se describen las características preferidas de la composición de polietileno de acuerdo con la invención.

La composición de polietileno tiene un MFR<sub>2</sub>, preferentemente, menor de o igual a 1,5 g/10 min, aún más preferido menor de 1,0 g/10 min, lo más preferentemente menor de o igual a 0,85 g/10 min.

45 De preferencia, la fracción (A) tiene un MFR<sub>2</sub> de menos de o igual a 500 g/10 min, preferentemente menor de 200 g/10 min, preferentemente de 30 a 500 g/10 min, más preferentemente de 50 a 500 g/10 min, lo más preferentemente de 80 a 200 g/10 min. Preferentemente, la fracción (B) tiene un MFR<sub>2</sub> mayor de o igual a 0,01 g/10 min, más preferentemente de 0,03 a 2,0 g/10 min, aún más preferentemente de 0,06 a 1,00 g/10 min, y lo más preferentemente de 0,08 a 0,8 g/10 min.

Además, se prefiere que el  $MFR_{21}$  de la composición sea mayor de o igual a 4 g/10 min y, preferentemente, de 50 a 100 g/10 min.

Además, la composición de polietileno tiene una densidad, más preferentemente, mayor de o igual a 964 kg/m<sup>3</sup>. Preferentemente, tanto la fracción (A) como la fracción (B) es un homopolímero de etileno con una densidad de al menos 965 kg/m<sup>3</sup>.

Se prefiere particularmente que la composición de polietileno sea multimodal con respecto a su curva de distribución del peso molecular, preferentemente que sea bimodal.

Normalmente, una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización, que dan como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina "multimodal". Por consiguiente, en este sentido, las composiciones de la invención son polietilenos multimodales. El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones de polímero diferentes en las que consiste la composición. Por lo tanto, por ejemplo, una composición que consiste en dos fracciones solo se denomina "bimodal".

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

Por ejemplo, si un polímero se produce en un procedimiento multietapa secuencial, utilizando reactores acoplados en serie, y usando condiciones diferentes en cada reactor, cada una de las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrá su propia distribución del 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 normalmente una curva con dos o más máximos distinguibles.

La composición de la invención tiene una distribución del peso molecular DPM de 10 a 30. La composición de polietileno, preferentemente, tiene una distribución del peso molecular DPM, que es la proporción del peso molecular promedio en peso  $P_m$  y el peso molecular promedio en número  $M_n$ . Adicionalmente, la composición preferentemente tiene una DPM de 20 o menor.

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

Se prefiere adicionalmente que la composición de polietileno tenga un índice de reducción de cizalla  $SHI_{(2,7/210)}$  mayor de o igual a 30, más preferentemente mayor de o igual a 32. El índice de reducción de cizalla está correlacionado con la DPM de la composición polimérica, pero es independiente del peso molecular.

También preferentemente, el equilibrio de elasticidad ( $\tan(0,05)/\tan(300)$ ) de la composición de polietileno es mayor de o igual a 3,0, preferentemente mayor de o igual a 4,0. La  $\tan 300$  y  $\tan 0,05$  a tasas de cizalla mayores y menores, refleja el equilibrio de elasticidad. La  $\tan(300)$  es la  $\tan(\delta)$  a 300 rad/s y la  $\tan(0,05)$  es la  $\tan(\delta)$  a 0,05 rad/s (medida como se describe a continuación).

Además, la dilatación es preferentemente menor de o igual a 1,8 mm, más preferentemente menor de o igual a 1,66 mm. La dilatación caracteriza el efecto de memoria de forma de un material polimérico después de la extrusión en troquel y, de esta manera, es un parámetro de procesamiento importante. Una menor dilatación indica una menor inclinación del material polimérico a volver a su topografía original antes de la extrusión. Los troqueles de mecanizado más largos o las mayores temperaturas de extrusión sirven para cancelar el efecto de memoria, pero la dilatación depende también de las características estructurales del propio polímero.

Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el módulo de tracción es preferentemente mayor de o igual a 1300 MPa, preferentemente es mayor de o igual a 1400 MPa, más preferentemente es mayor de o igual a 1500 MPa, aún más preferentemente es mayor de o igual a 1600 MPa. La rigidez, como se denota por el módulo E de muestras y productos derivados de la composición de la invención, era muy alta. Este efecto es particularmente útil para aplicaciones como las descritas, porque la cantidad de material necesario para conseguir la estabilidad y rigidez requeridas en las aplicaciones finales puede reducirse si la rigidez es mayor.

Cuando en el presente documento se dan características de las fracciones (A) y/o (B) de la composición de la presente invención, estos valores generalmente son válidos para los casos en los que pueden medirse directamente en la fracción respectiva, por ejemplo cuando la fracción se produce por separado, o se produce en la primera etapa de un procedimiento multietapa.

Sin embargo, la composición puede producirse también, preferentemente, en un procedimiento multietapa en el que, por ejemplo, las fracciones (A) y (B) se producen en etapas posteriores. En dicho caso, las propiedades de las fracciones producidas en la segunda etapa (o etapas adicionales) del procedimiento multietapa, pueden deducirse de los

5 polímeros, que se producen por separado en una sola etapa aplicando condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura, presiones parciales de los reactantes/diluyentes, medio de suspensión, tiempos de reacción idénticos) con respecto a la etapa del procedimiento multietapa en el que se produce la fracción, y usando un catalizador en el que no esté presente polímero producido previamente. Como alternativa, las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del procedimiento multietapa pueden calcularse también, por ejemplo de acuerdo con B. Hagstrom, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, 19 a 21 de agosto de 1997, 4:13.

10 Por lo tanto, aunque no pueden medirse directamente en los productos del procedimiento multietapa, las propiedades de las fracciones producidas en las etapas superiores de dicho procedimiento multietapa pueden determinarse aplicando cualquiera o ambos de los procedimientos anteriores. El especialista será capaz de seleccionar el procedimiento apropiado.

15 Un polietileno multimodal (por ejemplo, bimodal), como se ha descrito anteriormente en el presente documento, como alternativa, puede producirse por combinación mecánica de dos o más polietilenos (por ejemplo, polietilenos monomodales) que tienen máximos centrados de modo diferente en sus DPM. La combinación puede realizarse en cualquier aparato de mezcla convencional.

20 Los polietilenos monomodales requeridos para la mezcla pueden estar disponibles en el mercado, o pueden prepararse usando cualquier procedimiento convencional conocido por el especialista. Cada uno de los polietilenos usados en una combinación y/o la composición de polímero final pueden tener las propiedades descritas anteriormente en el presente documento para el componente de menor peso molecular, el componente de mayor peso molecular y la composición, respectivamente.

Se prefiere adicionalmente que una de las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno, preferentemente la fracción (A), se produzca en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle, y una de las fracciones (A) y (B), preferentemente la fracción (B), se produzca en una reacción en fase gas.

25 Preferentemente, la composición de polietileno multimodal puede producirse por polimerización, usando condiciones que crean un producto de polímero multimodal (por ejemplo, bimodal), por ejemplo usando un sistema catalítico o una mezcla con dos o más sitios catalíticos diferentes, obteniéndose cada sitio de su propio precursor de sitio catalítico, o usando un procedimiento de polimerización de dos o más etapas, es decir multietapa, con diferentes condiciones de procedimiento en las diferentes etapas o zonas (por ejemplo, diferentes temperaturas, presiones, medios de polimerización, presiones parciales de hidrógeno).

30 Preferentemente, la composición multimodal (por ejemplo, bimodal) se produce mediante una polimerización de etileno multietapa, por ejemplo usando una serie de reactores, con adición de comonomero opcional, preferentemente solo en el reactor o reactores usados para la producción del componente o componentes de mayor peso molecular o los diferentes comonomeros usados en cada etapa. Un procedimiento multietapa se define como un procedimiento de polimerización en el que un polímero que comprende dos o más fracciones se produce produciendo cada o al menos dos fracciones de polímero en una etapa de reacción diferente, normalmente con diferentes condiciones de reacción en cada etapa, en presencia del producto de reacción de la etapa previa, que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización usadas en cada etapa pueden implicar homopolimerización convencional de etileno o reacciones de copolimerización, por ejemplo polimerizaciones en fase gas, fase suspensión, fase líquida, usando reactores convencionales, por ejemplo reactores de bucle, reactores de fase gas, reactores discontinuos, (véanse, por ejemplo, los documentos WO 97/44371 y WO 96/18662).

45 Las composiciones poliméricas producidas en un procedimiento multietapa se designan también combinaciones "in situ". Por consiguiente, se prefiere que las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno se produzcan en las diferentes etapas de un procedimiento multietapa. Preferentemente, el procedimiento multietapa comprende al menos una etapa en fase gas, en la que, preferentemente, se produce la fracción (B). Adicionalmente preferido, la fracción (B) se produce en una etapa posterior, en presencia de la fracción (A), que se ha producido en una etapa previa.

50 Previamente se sabía cómo producir polímeros de olefina multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en un procedimiento multietapa que comprende dos o más reactores conectados en serie. Un ejemplo de esta técnica anterior se describe en el documento EP 517 868, incluyendo todas sus realizaciones preferidas, como se describe en el mismo, como un procedimiento multietapa preferido para la producción de la composición de polietileno de acuerdo con la invención.

55 Preferentemente, las etapas de polimerización principales del procedimiento multietapa para producir la composición de acuerdo con la invención son tal como se describen en el documento EP 517 868, es decir, la producción de las fracciones (A) y (B) se realiza como una combinación de polimerización en suspensión para la fracción (A) y polimerización en fase gas para la fracción (B). La polimerización en suspensión se realiza, preferentemente, en un reactor denominado de bucle. Adicionalmente preferido, la etapa de polimerización en suspensión precede a la etapa en fase gas.

Opcional y ventajosamente, las etapas de polimerización principales pueden ir precedidas de una pre-polimerización, en la que se produce hasta el 20% en peso, preferentemente del 1 al 10% en peso, más preferentemente del 1 al 5% en

peso, de la composición total. El prepolímero es preferentemente un homopolímero de etileno (PE de Alta Densidad). En la pre-polimerización, preferentemente todo el catalizador se carga en un reactor de bucle y la pre-polimerización se realiza como una polimerización en suspensión. Dicha pre-polimerización conduce a que se produzcan partículas menos finas en los siguientes reactores, y a que se obtenga un producto más homogéneo al final.

5 Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como Ziegler-Natta (ZN), metallocenos, no metallocenos, catalizadores de Cr. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo, con soportes convencionales, incluyendo sílice, soportes que contienen Al y soportes basados en dicloruro de magnesio. Preferentemente, el catalizador es un catalizador de ZN, más preferentemente el catalizador es un catalizador de ZN no soportado sobre sílice y, más preferentemente, es un catalizador de ZN basado en  $MgCl_2$ .

10 El catalizador de Ziegler-Natta adicionalmente, comprende preferentemente un compuesto metálico del grupo 4 (numeración de grupos de acuerdo con el nuevo sistema IUPAC), preferentemente titanio, dicloruro de magnesio y aluminio.

El catalizador puede estar disponible en el mercado o producirse de acuerdo o de forma análoga a la bibliografía. Para la preparación del catalizador preferible utilizable en la invención, se hace referencia a los documentos WO 2004055068 y WO 2004055069 de Borealis, los documentos EP 0 688 794 y EP 0 810 235. Los catalizadores de Ziegler-Natta particularmente preferidos se describen en el documento EP 0 810 235. Preferentemente las fracciones de la composición de polietileno de la invención se producen usando un catalizador de Ziegler-Natta.

El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros de los dos o más reactores, formando juntas las diferentes curvas de distribución del molecular peso de estos polímeros una curva de distribución del molecular peso que tiene un máximo ancho, o dos o más máximos, es decir, el producto final es una mezcla de polímero bimodal o multimodal.

Se prefiere que la resina de base, es decir, la totalidad de todos los constituyentes poliméricos, de la composición de acuerdo con la invención, sea una mezcla de polietileno bimodal que consiste en las fracciones (A) y (B), que opcionalmente adicionalmente comprende una pequeña fracción de pre-polimerización en la cantidad como se ha descrito anteriormente. Se prefiere también que esta mezcla de polímero bimodal se haya producido por polimerización como se ha descrito anteriormente, en diferentes condiciones de polimerización en dos o más reactores de polimerización conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenidas de esta manera, es más preferido que la polimerización se realice en una combinación de reactor de bucle/reactor en fase gas.

30 Preferentemente, las condiciones de polimerización en el procedimiento de dos etapas preferido, se eligen de manera que el polímero de peso molecular comparativamente menor, que no tiene contenido de comonomero, se produzca en una etapa, preferentemente la primera etapa, debido a un alto contenido de agente de transferencia de cadena (gas hidrógeno), mientras que el polímero de peso molecular mayor que tiene un contenido de comonomero se produce en otra etapa, preferentemente la segunda etapa. El orden de estas etapas, sin embargo, puede invertirse.

35 En la realización preferida de la polimerización en un reactor de bucle seguido de un reactor en fase gas, la temperatura de polimerización en el reactor de bucle, preferentemente, es de 85 a 115 °C, más preferentemente es de 90 a 105 °C y, lo más preferentemente, es de 92 a 100 °C, y la temperatura en el reactor en fase gas, preferentemente, es de 70 a 105 °C, más preferentemente es de 75 a 100 °C y, lo más preferentemente, es de 82 a 97 °C.

40 En la producción de la composición de la presente invención, preferentemente se aplica una etapa de formación de compuesto, en la que la composición de la resina de base, es decir, la combinación, que se obtiene típicamente como un polvo de la resina de base del reactor, se extruye en una extrusora y después se granula en gránulos de polímero de una manera conocida en la técnica.

Opcionalmente, pueden añadirse aditivos u otros componentes del polímero a la composición durante la etapa de formación de compuesto en la cantidad como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, la composición de la invención obtenida del reactor se combina en la extrusora junto con los aditivos, de una manera conocida en la técnica.

45 La extrusora puede ser, por ejemplo, cualquier extrusora usada convencionalmente. Un ejemplo de una extrusora para la presente etapa de formación de compuesto pueden ser aquellas suministradas por Japan steel works, Kobe steel o Farrel-Pomini, por ejemplo JSW 460P.

50 Aún adicionalmente, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por soplado que comprende una composición de polietileno como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, este artículo es un recipiente, más preferentemente una botella, preferentemente con un volumen de menos de 2 litros.

Adicionalmente, la invención también se refiere al uso de la composición de polietileno de la invención descrita anteriormente para moldeo por soplado, preferentemente de recipientes, por ejemplo una botella, preferentemente para alimentos y bebidas.

55 El moldeo por soplado de la composición descrita anteriormente en el presente documento puede realizarse usando

cualquier equipo convencional de moldeo por soplado. Un procedimiento de moldeo por soplado típico puede realizarse a una temperatura de 180 a 220 °C.

### Parte experimental y ejemplos

#### 1. Definiciones y procedimientos de medición

#### 5 a) Peso molecular

El peso molecular promedio en peso  $P_m$  y la distribución del peso molecular ( $DPM = P_m/M_n$ , en la que  $M_n$  es el peso molecular promedio en número y  $P_m$  es el peso molecular promedio en peso) se miden por un procedimiento basado en ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus con una columna 3 x HT&E Styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140 °C. El conjunto de columna se calibró usando un calibrado universal con patrones de PS de DPM estrecha (la constante K de Mark Howings:  $9,54 \cdot 10^{-5}$  y a: 0,725 para PS, y K:  $3,92 \cdot 10^{-4}$  y a: 0,725 para PE). La proporción de  $M_w$  y  $M_n$  es una medida de la anchura de la distribución, puesto que cada uno está influido por el extremo opuesto de la "población".

#### b) Densidad

Todas las densidades se miden de acuerdo con ISO 1183/D.

#### 15 c) Proporción Caudal en Estado Fundido/Caudal

El caudal en estado fundido (MFR) se determina de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, de la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor sea el caudal en estado fundido, 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>).

#### 20 d) Índice de Reducción de Cizalla SHI

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

25 Los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ) módulo complejo ( $G^*$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) se obtuvieron como una función de la frecuencia ( $\omega$ ).  $\eta_a$  (100 rad/s) se usa como una abreviatura para la viscosidad compleja a una tasa de cizalla de 100 rad/s.

30 El índice de reducción de cizalla (SHI), que está correlacionado con la DPM, y es independiente del  $P_m$ , se calculó de acuerdo con Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11<sup>a</sup> (1992), 1, 360-362, y "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).

35 El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades complejas  $\eta_{a(2,7)}$  y  $\eta_{a(210)}$  a una tensión de cizalla constante de 2,7 kPa y 210 kPa, respectivamente. El índice de reducción de cizalla  $SHI_{(2,7/210)}$  se define como la proporción de las dos viscosidades  $\eta_{a(2,7)}$  y  $\eta_{a(210)}$ .

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

#### e) Equilibrio de elasticidad

40 Las mediciones reológicas dinámicas se realizaron con un reómetro, en concreto un Rheometrics RDA-II QC, sobre muestras moldeadas por compresión en atmósfera de nitrógeno a 190 °C, usando placas de 25 mm de diámetro, y una geometría de placa con un hueco de 1,2 mm. Los experimentos de cizalla oscilatoria se realizaron dentro del intervalo de viscosidad lineal de deformación a frecuencias de 0,05 a 300 rad/s (ISO 6721-1).

45 Las mediciones de viscosidad dinámica RDA resultantes proporcionaron: módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), tangente de pérdida ( $\tan(\delta) = G''(\omega)/G'(\omega)$ ), y el valor absoluto de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) como una función de la frecuencia ( $\omega$ ).

La tangente de pérdida es:  $\tan(\delta) = G''(\omega)/G'(\omega)$ . Por tanto,  $\tan(300) = G''(300)/G'(300)$  y  $\tan(0,05) = G''(0,05)/G'(0,05)$ .

El equilibrio de elasticidad =  $\tan(0,05)/\tan(300)$ .

50 f) La dilatación se midió a una longitud del extruido de 5 cm, mientras una cámara de infrarrojos medía el extruido a 3,2 cm por debajo del troquel, en un reómetro capilar RH10 Advanced de Malvern, de acuerdo con ISO 11443: 1995, a 190

°C. El diámetro del pistón era 12 mm y la velocidad del pistón 2 mm/min. El diámetro del troquel era de 1 mm y la longitud del troquel de 5 mm. El ángulo de entrada del troquel era de 180°, mientras el precalentamiento fue de 10 minutos.

g) Propiedades de tracción

- 5 Las propiedades de tracción (módulo E) se midieron sobre muestras moldeadas de acuerdo con ISO 527-2:1993. Las muestras de ensayo se prepararon de acuerdo con ISO3167. Las muestras de ensayo multipropósito generadas, de tipo B, se moldearon por compresión y se molieron de acuerdo con ISO 527-2:1993. El módulo se midió a una velocidad de 50 mm/min.

## 2. Ejemplos

- 10 La composición de polietileno 1 de acuerdo con la invención se produjo usando el siguiente procedimiento:

En un reactor de bucle de 450 dm<sup>3</sup>, que funcionaba a 95 °C y 5,8 MPa, se introdujeron 36 kg/hora de etileno, 85 kg/hora de propano, 85 g/hora de hidrógeno y el catalizador de polimerización *Lynx 200*, en una cantidad tal que la velocidad de producción de PE era de 34 kg PE/hora. *Lynx 200* es un catalizador que contiene titanio soportado sobre MgCl<sub>2</sub>, disponible en Engelhard Corporation Pasadena, EE.UU.

- 15 El polímero (que contiene el catalizador activo) se separó del medio de reacción y se transfirió a un reactor en fase gas, que funcionaba a 85 °C y 2 MPa, añadiéndose hidrógeno, etileno y, opcionalmente, comonomero de 1-buteno adicional, para producir un polietileno a 61,8 kg/hora.

Las condiciones de reacción aplicadas y las propiedades del material se muestran en la Tabla I. El polímero de la invención se comparó con una composición de polietileno disponible en el mercado: Ejemplo Comparativo 1, que es un catalizador de Cr para HDPE unimodal.

20

Tabla I:

	Unidades	Ejemplo 1
<b>reactor de bucle</b>		
Temperatura	°C	95
Presión	MPa	58
[C <sub>2</sub> ]	% en moles	4
Proporción H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	mol/kmol	380
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	130
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	>965
<b>reactor en fase gas</b>		
Temperatura	°C	95
[C <sub>2</sub> ]	% en moles	12
Proporción H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	mol/kmol	120
Proporción C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> *	mol/kmol	0
División	% en peso	45
MFR <sub>2</sub> en el reactor	g/10 min	0,7

La Tabla II describe las propiedades de la composición de polímero final y las muestras de ensayo.

El módulo de tracción se midió sobre placas moldeadas por compresión, como se ha descrito en la sección de procedimientos.

25

Tabla II:

Producto Final	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1
MFR <sub>2</sub> (190°C, 2,16 kg) (g/10 min)	0,7	0,9
MFR <sub>21</sub> (190°C, 2,16 kg) (g/10 min)	68	61
DPM	15	8,2
Pm (kD)	150000	140000
Mn	9600	17000
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	965	963
SHI <sub>(2,7/210)</sub>	33	29
Equilibrio de elasticidad (tan <sub>(0,05)</sub> /tan <sub>(300)</sub> )	4,03	2,68
Dilatación (mm)	1,65	1,84
Módulo de tracción (MPa)	1630	1350
Producción de botellas en una máquina de ruedas Graham doble (botellas/min)	300	240

5 Los datos en la Tabla II muestran que la composición de la invención tiene un mayor índice de reducción de cizalla y equilibrio de elasticidad que el HDPE unimodal convencional usado para moldeo por soplado pero, al mismo tiempo, produce artículos moldeados por soplado con propiedades mecánicas mucho mejores. Además, la dilatación se reduce. Por consiguiente, la composición descrita anteriormente en el presente documento, será más fácil de moldear por soplado y facilitará las altas capacidades de procesamiento mientras produce productos de calidad superior y menor peso.

10 Para examinar la capacidad de procesamiento del producto, las botellas se fabricaron en una máquina de ruedas Graham. Las velocidades de producción resultantes en la máquina de moldeo por soplado fueron de 240 botella/min a 300 botellas/min para los materiales comparativos y de la invención, respectivamente. Además, las botellas de la invención tenían una mayor rigidez, lo que hizo posible reducir el peso de la botella.

Por lo tanto, el número de artículos moldeados por soplado por unidad de tiempo puede aumentarse significativamente, mientras que se mejoran las propiedades mecánicas de los artículos moldeados por soplado.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de polietileno que comprende
  - (i) una primera fracción de homopolímero de etileno (A), y
  - (ii) una segunda fracción de homopolímero de etileno (B),
- 5 en la que
  - (I) cualquiera de la fracción (A) y/o la fracción (B) es un homopolímero de etileno con menos del 0,3% en moles de un comonómero,
  - (II) la fracción (A) tiene un peso molecular promedio menor que la fracción (B), medido por un procedimiento basado en ISO 16014-4:2003,
  - 10 (III) la fracción (A) tiene un MFR<sub>2</sub> mayor de o igual a 50 g/10 min, determinado de acuerdo con ISO 1133,
  - (IV) la fracción (B) tiene un MFR<sub>2</sub> de menos de 50 g/10 min, determinado de acuerdo con ISO 1133,
 en la que dicha composición de polietileno tiene
  - (a) un MFR<sub>2</sub> de menos de o igual a 3,0 g/10 min, determinado de acuerdo con ISO 1133, y
  - (b) un equilibrio de elasticidad ( $\tan_{(0,05)}/\tan_{(300)}$ ) mayor de o igual a 2,8,
  - 15 (c) una densidad de 960 kg/m<sup>3</sup> o mayor, medida de acuerdo con ISO 1183/D, y
  - (d) una distribución del peso molecular DPM de 10 a 30, medida por un procedimiento basado en ISO 16014-4:2003.
2. Una composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la primera fracción (A) está presente en un 20 a 80% en peso, y/o la segunda fracción (B) está presente en un 80 a 20% en peso, basado en el peso total de la composición de polietileno.
- 20 3. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que fracción (A) tiene un MFR<sub>2</sub> de menos de o igual a 500 g/10 min y/o una fracción (B) tiene un MFR<sub>2</sub> mayor de o igual a 0,01 g/10 min, determinado de acuerdo con ISO 1133.
4. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el MFR<sub>21</sub> de la composición es mayor de o igual a 4 g/10 min, determinado de acuerdo con ISO 1133.
- 25 5. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición es multimodal con respecto a su curva de distribución del peso molecular.
6. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un índice de reducción de cizalla SHI<sub>(2,7/210)</sub> mayor de o igual a 30.
- 30 7. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el equilibrio de elasticidad ( $\tan(0,05)/\tan(300)$ ) de la composición es mayor de o igual a 3,0.
8. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la dilatación es menor de o igual a 1,8 mm.
9. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el módulo de tracción es mayor de o igual a 1300 MPa, medido de acuerdo con ISO 527-2:1993.
- 35 10. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las fracciones de la composición se producen en diferentes etapas de un procedimiento multietapa.
11. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las fracciones de la composición se producen usando un catalizador de Ziegler-Natta.
- 40 12. Un artículo moldeado por soplado, que comprende la composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. El artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el artículo es un recipiente o una botella.
14. Uso de la composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para moldeo por
- 45 soplado.