

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 225**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05717131 .6**
96 Fecha de presentación: **23.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1730230**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

54 Título: **Mezclas de polietileno con buena transparencia de contacto**

30 Prioridad:
29.03.2004 EP 04007550

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2012

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 SENEFFE, FELUY, BE**

72 Inventor/es:
**VAN SINOY, Alain;
KOULIC, Christian y
STEPHENNE, Vincent**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 385 225 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

Mezclas de polietileno con buena transparencia de contacto.

La presente invención se refiere a la producción de mezclas de polietileno con buenas propiedades ópticas y mecánicas adecuadas para su uso en aplicaciones de moldeo por soplado.

5 En muchas aplicaciones, el polietileno con rigidez potenciada, resistencia potenciada y resistencia a agrietamiento por esfuerzo ambiental potenciada (ESCR) es importante. Estas propiedades potenciadas son más fácilmente alcanzables con polietileno de peso molecular alto. Sin embargo, a medida que el peso molecular del polímero se incrementa, la procesabilidad de la resina decrece. Proporcionando un polímero con DPM amplia o bimodal, las propiedades deseadas que son características de resina de peso molecular alto se retienen mientras que se mejora la procesabilidad, particularmente la extrudabilidad.

Existen varios procedimientos para la producción de resinas de distribución de peso molecular bimodal o amplia: fundir el mezclado, configuración de reactores en serie, o reactor individual con catalizadores de sitio dual. Se conoce también el uso de un catalizador de sitio dual para la producción de una resina bimodal en un reactor individual.

15 Los catalizadores de cromo para su uso en la producción de poliolefina tienden a ampliar la distribución de peso molecular y en algunos casos pueden producir distribución de peso molecular bimodal pero usualmente la parte de peso molecular bajo de estas resinas contiene una cantidad sustancial del comonomero. Mientras una distribución de peso molecular ampliada proporciona propiedades de procesamiento aceptables, una distribución de peso molecular bimodal puede proporcionar propiedades excelentes. En algunos casos, incluso es posible regular la cantidad de fracción de peso molecular alto o bajo y de este modo regular las propiedades mecánicas.

Se sabe que los catalizadores Ziegler Natta son capaces de producir polietileno bimodal usando dos reactores en serie. Típicamente, en un primer reactor, un homopolímero de peso molecular bajo se forma por la reacción de entre hidrógeno y etileno en presencia del catalizador de Ziegler-Natta. Es esencial que se use en este proceso hidrógeno en exceso y como un resultado, es necesario eliminar todo el hidrógeno del primer reactor antes de que los productos se pasen al segundo reactor. En el segundo reactor, se fabrica un copolímero de etileno y hexeno tal como para producir un polietileno de peso molecular alto. La configuración reversa también puede usarse.

Los catalizadores de metaloceno se conocen también en la producción de poliolefinas. Por ejemplo, el documento EP-A-0619325 describe un procedimiento para preparar poliolefinas tales como polietileno que tienen una distribución de peso molecular multimodal o al menos bimodal. En este procedimiento, se emplea un sistema de catalizador que incluye al menos dos metalocenos. Los metalocenos usados son, por ejemplo, un dicloruro de bis(ciclopentadienilo)circonio y un dicloruro de etileno bis(indenilo)circonio. Usando los dos catalizadores de metaloceno diferentes en el mismo reactor, se puede obtener una distribución de peso molecular que es al menos bimodal. Alternativamente, se puede usar un único componente catalizador de metaloceno en dos reactores de bucle conectados en serie operados bajo diferentes condiciones de polimerización: por ejemplo, la fracción de peso molecular bajo se prepara en el primer reactor de bucle en presencia de hidrógeno y la fracción de peso molecular alto se prepara en el segundo reactor de bucle en presencia de un comonomero, o viceversa.

Varias resinas o mezclas de resina se han usado en aplicaciones de moldeo por soplado, pero ninguna de ellas proporciona un compromiso excelente de transparencia de contacto, brillo, resistencia al impacto, buen procesamiento, resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR) y rigidez. Por ejemplo, la mayoría del polietileno de alta densidad (HDPE) carece de claridad de contacto y brillo. El polietileno de alta densidad preparado con metaloceno (mHDPE) que tiene densidades mayores que $0,940 \text{ g/cm}^3$ carece de ESCR, mientras que el polietileno de densidad media preparado con metaloceno (mMPDE) que tiene densidades de $0,930$ a $0,940 \text{ g/cm}^3$ carece de rigidez.

El documento EP-A-1319685 revela mezclas del primer polietileno de densidad baja lineal producido con metaloceno de peso molecular alto (mLLDPE) que tiene una densidad desde $0,920$ hasta $0,940 \text{ g/cm}^3$ y una HLMI desde $0,05$ hasta 2 dg/minuto y un segundo polietileno de densidad alta (HDPE) preparado bien con Ziegler-Natta o bien con un catalizador basado en cromo, teniendo dicho segundo polietileno una densidad que varía desde $0,950$ hasta $0,970 \text{ g/cm}^3$ y una HLMI desde 5 hasta 100 dg/min . Estas mezclas muestran resistencia al agrietamiento por esfuerzo y resistencia al impacto mejoradas y se usan por lo tanto en aplicaciones donde estas propiedades son de particular importancia, tales como garrafas para gasolina, bidón, recipientes intermedios a granel o tanques de combustible para calefacción. Sin embargo, el documento EP- A-1319685 guarda silencio sobre propiedades ópticas mejoradas.

Se sabe también que la coextrusión va en detrimento de la transparencia, que las resinas tipo PET no pueden proporcionar un amplio rango de formas de recipientes, que el polipropileno aclarado tiene baja resistencia al impacto y capacidades de procesamiento escasas.

Hay así una necesidad para proporcionar resinas que tengan un compromiso mejorado entre propiedades ópticas y mecánicas así como buenas capacidades de procesamiento.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de polietileno que tenga buena transparencia de contacto y buen brillo.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar una mezcla de polietileno que tenga resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental y rigidez.

- 5 También es un objetivo de la presente invención proporcionar una mezcla de polietileno que tenga buenas capacidades de procesamiento.

Es aún otro objetivo de la presente invención proporcionar una mezcla de polietileno que tenga un excelente compromiso entre las propiedades ópticas de brillo y transparencia de contacto y propiedades mecánicas de ESCR y de rigidez.

- 10 Es aún un objeto de la presente invención proporcionar una resina que tenga una distribución de peso molecular multimodal y un comportamiento de procesamiento similar a aquel de resinas basadas en cromo.

En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal que comprende las etapas de:

- 15 (i) proporcionar del 20 al 50 % en peso de una primera resina de polietileno de densidad baja lineal producida con metaloceno (mLLDPE) que tiene una densidad de 0,920 hasta 0,940 g/cm³ y un índice de fluidez MI2 desde 0,1 hasta 10 dg/min;

- 20 (ii) proporcionar desde 50 hasta 80 % en peso de una segunda resina de polietileno bimodal o multimodal preparada bien con un catalizador Ziegler-Natta o bien con un sistema de catalizador de metaloceno, teniendo dicho polietileno una densidad que varía desde 0,940 hasta 0,970 g/cm³ y un índice de fluidez MI2 desde 0,05 hasta 10 dg/min;

- 25 (iii) mezclar físicamente el primero y segundo polietilenos para formar una resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, una densidad que varía desde 0,935 hasta 0,960 g/cm³ y un MI2 desde 0,2 hasta 0,9 dg/min con el índice de fluidez MI2 medido por el procedimiento de ASTM D 1238 usando una carga de 2,16 kg a una temperatura de 190 °C y la densidad medida a 23 °C por los procedimientos de prueba estándar ASTM D 1505.

En la presente memoria descriptiva, los índices de fluidez MI2 y HLMI (Índice de Fluidez de Carga Alta) se miden por los procedimientos de ASTM D 1238 usando una carga respectivamente de 2,16 y 21,6 kg a una temperatura de 190 °C y la densidad se mide a 23 °C por los procedimientos de prueba estándar ASTM D 1505.

- 30 Preferentemente, la mezcla comprende desde 20 hasta 50 % en peso de la primera resina de polietileno preparada con metaloceno y desde 50 hasta 80 % en peso de la resina de polietileno multimodal.

La cantidad de cada componente de polietileno en la mezcla es de aproximadamente 50 % en peso.

Las mezclas más preferidas de acuerdo con la presente invención comprenden:

- bien aproximadamente 50 % en peso de un polietileno producido con metaloceno y aproximadamente 50 % en peso de un polietileno de Ziegler-Natta bimodal;
- 35 - o bien aproximadamente 20 % en peso de la primera resina producida con metaloceno y aproximadamente 80 % en peso de polietileno de Ziegler-Natta bimodal.

- 40 La primera resina de polietileno es monomodal y se produce con un sistema catalizador de metaloceno. La segunda resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular multimodal y puede producirse usando un sistema catalizador de Ziegler-Natta o un sistema catalizador basado en metaloceno: ello puede producirse usando dos o más de esos sistemas catalizadores diferentes en un reactor individual o alternativamente, ello puede producirse con un sistema catalizador individual en dos o más reactores de bucle conectados en serie operados en condiciones de polimerización diferentes. Preferentemente, el segundo polietileno se prepara con un sistema catalizador de Ziegler-Natta.

- 45 La resina de polietileno final tiene una distribución de peso molecular amplia o multimodal y se produce mezclando físicamente las resinas de polietileno primera y segunda.

- 50 El uso de un componente catalizador de metaloceno permite la preparación de una fracción de polietileno de baja densidad lineal que tiene una distribución muy estrecha de peso molecular. Esto produce tanto propiedades de propagación de grietas lentas y rápidas como resultado de un nivel alto y uniforme de distribución de comonomeros en la fracción de baja densidad. La densidad es preferentemente no más de 0,940 g/cm³ y más preferentemente de 0,935 g/cm³ como máximo: esto es algo más bajo que las fracciones de baja densidad que se logra por catalizadores basados en Ziegler-Natta o en cromo, particularmente cuando se usan en un procedimiento de bucle de suspensión. Así el uso de este catalizador de metaloceno permite control preciso de la distribución de peso

molecular y de la densidad de la fracción de peso molecular alto de la resina, proporcionando propiedades mecánicas mejoradas. El índice de fluidez MI2 es preferentemente desde 0,5 a 5 dg/min. Se prefiere que el índice de fluidez del componente de polietileno preparado con metaloceno sea mayor que aquel del componente de polietileno bimodal con el fin de obtener propiedades ópticas buenas.

- 5 La distribución de peso molecular se define por el índice de polidispersividad D que es igual a la proporción P_m/N_m del peso molecular promedio en peso P_m frente al peso molecular promedio en número N_m .

La segunda resina de polietileno tiene una distribución peso molecular bimodal o multimodal y se produce por homopolimerización y/o copolimerización de etileno en presencia de un sistema catalizador de Ziegler-Natta y/o de un sistema catalizador basado en metaloceno. Preferentemente es una resina de polietileno basada en Ziegler-Natta que tiene una distribución peso molecular bimodal.

10 Preferentemente, la densidad de la resina final es desde 0,940 hasta 0,950 g/cm³ y más preferentemente de aproximadamente 0,945 g/cm³. Preferentemente, el índice de fluidez MI2 es desde 0,4 hasta 0,7 dg/min y más preferentemente de aproximadamente 0,5 dg/min. Las resinas consisten no solamente en la fracción de peso molecular alto, sino también una fracción de peso molecular bajo en la que las resinas como un todo tienen una distribución de peso molecular amplia o multimodal. La provisión de una distribución multimodal tal proporciona una combinación de propiedades mecánicas mejoradas de la resina, sin comprometer la procesabilidad. Además, las propiedades ópticas de brillo y transparencia de contacto son excelentes.

La primera y segunda resinas de polietileno constituyen resinas producidas por separado que se mezclan después físicamente para formar la resina de polietileno compuesta que tiene una distribución de peso molecular multimodal. La producción del polietileno que comprende la fracción de peso molecular inferior de la resina compuesta puede controlarse para dar las propiedades de procesamiento deseadas para la resina. Se ha demostrado que la combinación de ramificación baja (idealmente sin ninguna ramificación) en la parte de peso molecular bajo de la resina y la incorporación de comonomero alta en la parte de peso molecular alto mejora significativamente las propiedades de la resina con respecto a crecimiento de grietas lento y resistencia al impacto. Además, las propiedades de procesamiento de la mezcla de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención son excelentes y similares a aquellas de resinas de polietileno basadas en cromo. La rigidez, la deformación y la fractura de fluidez se mejoran por la presencia de la resina de Ziegler-Natta mientras que las propiedades ópticas se mejoran por la presencia de la resina basada en metaloceno. Se ha observado sin embargo que las propiedades de hinchazón y de deformación no son una función lineal de la cantidad de la resina de Ziegler-Natta incluida en la mezcla.

Componente de metaloceno para la preparación de la resina de polietileno de baja densidad.

El componente catalizador de metaloceno usado en la presente invención es preferentemente un componente de bis(tetrahidroindenil)metaloceno de fórmula general I



en la que THI es un tetrahidroindenilo que puede estar sustituido de la misma manera o de manera diferente uno con respecto al otro en una o más posiciones en el anillo de ciclopentadienilo, el anillo de ciclohexenilo y el puente de etileno, R'' es un puente que confiere estereorigidez entre los dos anillos de ciclopentadienilo, M es un grupo metálico 4 de la Tabla Periódica (Handbook of Chemistry, 76ª edición) y cada Q es el mismo o diferente y puede ser un radical hidrocarbilo o hidrocarboxi que tenga 1-20 átomos de carbono o un halógeno.

40 Cada grupo de sustituyentes sobre el tetrahidroindenilo puede elegirse independientemente de aquellos de fórmula XR_v en la que X se selecciona del grupo IVA, oxígeno y nitrógeno y cada R es el mismo o diferente y se elige a partir de hidrógeno o hidrocarbilo desde 1 hasta 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X. X es preferentemente C. Si el anillo ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos que afecten a la coordinación del monómero olefínico al metal M. Los sustituyentes del anillo de ciclopentadienilo tienen preferentemente R como hidrógeno o CH₃. Más preferentemente, al menos uno y lo más preferentemente ambos anillos ciclopentadienilo están insustituídos.

En una realización particularmente preferida, ambos indenilos están insustituídos.

50 Preferentemente, el puente R'' que es un puente de metileno o de etileno está bien sustituido o bien insustituido.

El metal M es preferentemente circonio, hafnio o titanio, lo más preferentemente circonio.

Hidrocarbilos adecuados para Q incluyen arilo, alquilo, alquenilo, alquilarilo o arilalquilo. Cada Q es preferentemente halógeno.

El dicloruro de etileno bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio es un compuesto de bistetrahidroindenilo particularmente preferido de la presente invención.

Otro componente de catalizador de metaloceno adecuado que puede usarse en la presente invención es un bis-ciclopentadienilo de fórmula II

5

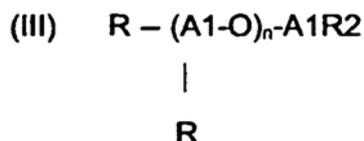


En la que M y Q son según se definen anteriormente.

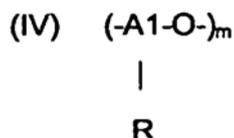
El componente de metaloceno preferido es un tetrahidroindenilo.

10 El componente catalizador de metaloceno usado en la presente invención se puede preparar mediante cualquier procedimiento conocido. Un procedimiento de preparación preferido para preparar el componente de tetrahidroindenilo se describe en J. Org. Chem. 288, 63-67 (1985).

15 El agente de activación usado para activar el componente catalizador de metaloceno puede ser cualquier agente de activación que tenga una acción ionizante conocida para este propósito tal como compuestos que contienen aluminio o compuestos que contienen boro. Los compuestos que contienen aluminio comprenden alumoxano, alquilaluminio y/o ácido de Lewis. Los alumoxanos se conocen bien y comprenden preferentemente alumoxanos oligoméricos lineales y/o alquilalumoxanos cíclicos representados por la fórmula:



20 para alumoxanos lineales, oligoméricos y



para alumoxanos cíclicos, oligoméricos

25 en las que n es 1-40, preferentemente 10-20, m es 3-40, preferentemente 3-20 y R es un grupo alquilo C₁-C₈ y preferentemente metilo.

30 Los cocatalizadores que contienen boro adecuados pueden comprender un borato de trifenilcarbenio tal como tetraquis-pentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio como se describe en el documento EP-A-0427696, o aquellos de la fórmula general [L'-H] + [B Ar₁ Ar₂ X₃ X₄]- como se describe en el documento EP-A-0277004 (página 6, línea 30 a página 7, línea 7).

35 El sistema catalizador de metaloceno puede emplearse en un procedimiento de polimerización de solución, que es homogéneo, o en un procedimiento de suspensión, que es heterogéneo. En un procedimiento de solución, los disolventes típicos incluyen hidrocarburos con 4 a 7 átomos de carbono tales como heptano, tolueno o ciclohexano. En un procedimiento de suspensión es necesario inmovilizar el sistema catalizador sobre un soporte inerte, particularmente un soporte sólido poroso tal como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefina. Preferentemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma dividida finalmente.

40 Materiales de óxido inorgánicos adecuados que se emplean de forma deseable de acuerdo con esta invención incluyen óxidos metálicos de grupo 2a, 3a, 4a o 4b tales como sílice, alúmina y mezclas de los mismos. Otros óxidos inorgánicos que pueden emplearse bien solos o bien en combinación con la sílice, o la alúmina son magnesia, titanía, circonia. Otros materiales de soporte adecuados, sin embargo, se pueden emplear, por ejemplo, poliolefinas funcionalizadas finamente divididas, tales como polietileno finamente dividido. Preferentemente, el soporte es sílice

que tiene un área de superficie comprendida entre 200 y 900 m²/g y un volumen de poro comprendido entre 0,5 y 4 cm³/g.

5 Las cantidades de agente de activación y metaloceno empleadas útilmente en la preparación del sistema catalizador activo pueden variar en un rango amplio. Preferentemente la proporción molar de aluminio o boro a metal de transición está en el rango entre 1:1 y 100:1, preferentemente en el rango de 5:1 y 50:1.

Cuando la reacción de polimerización se lleva a cabo en suspensión, se puede usar una temperatura de reacción que está en el rango de 70 °C a 110 °C. Cuando la reacción se lleva a cabo en solución, se puede usar por selección de un disolvente adecuado una temperatura de reacción en el rango 150 °C a 300 °C. La reacción se puede llevar a cabo en la fase gaseosa usando un catalizador soportado adecuadamente.

10 La cantidad de hidrógeno introducida en el reactor depende del índice de fluidez final deseado de la resina y de la naturaleza del componente catalizador de metaloceno.

15 El MI2 de la resina de polietileno de densidad baja lineal fabricada de acuerdo con la presente invención cae típicamente en el rango de 0,1 a 1 dg/min, preferentemente en el rango 0,5 a 5 dg/min. La densidad está típicamente en el rango 0,920 a 0,940 g/ml. La polidispersividad D está en el rango 2 a 4,5, preferentemente alrededor de 3 y más preferentemente la resina tiene parcialmente ramas de cadena larga para facilitar el procesamiento.

Sistema catalizador de Ziegler-Natta para la preparación de una resina de polietileno bimodal.

El catalizador de Ziegler-Natta preferentemente consiste en un componente de transición metálica (compuesto A) que es el producto de reacción de un compuesto de organomagnesio con un compuesto de titanio y un componente de organoaluminio (compuesto B).

20 Para preparar el compuesto A,

- se pueden seleccionar compuestos de titanio adecuados a partir de compuestos de titanio halogenados tetraivalentes, preferentemente compuestos de titanio de la fórmula general $TiX_n(OR)_{4-n}$ en la que n es 1 a 4, X representa cloro o bromo y R representa radicales de hidrocarburo idénticos o diferentes, especialmente grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 1 a 18, preferentemente 1 a 10, átomos de carbono;

25 - se pueden seleccionar compuestos de organomagnesio adecuados a partir de alcoholatos de magnesio, preferentemente aquellos de la fórmula general $Mg(O)R_2$, en la que R representa los radicales de hidrocarburo idénticos o diferentes, preferentemente grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 1 a 10 átomos de carbono; se prefieren alcoholatos de magnesio que tienen grupos de alquilo desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

El compuesto de titanio preferido es $TiCl_4$.

30 Esta reacción se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas desde 0 hasta 200 °C, determinándose el límite superior de la temperatura por la descomposición del compuesto de titanio halogenado tetraivalente usado; se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas desde 60 hasta 120 °C.

35 Subsiguientemente, el producto de reacción de alcoholato de magnesio y de compuesto de titanio halogenado tetraivalente que es insoluble en hidrocarburos se libera a partir de compuesto de titanio no reaccionado lavándolo varias veces con uno de los anteriores diluyentes inertes en los que el compuesto de titanio (IV) usado es fácilmente soluble.

Los contenidos de titanio del compuesto A pueden estar dentro del rango desde 0,05 hasta 10 mg-átomo, por gramo de compuesto A. Ello puede controlarse por el tiempo de reacción, la temperatura de reacción y la concentración del compuesto de titanio halogenado tetraivalente usado.

40 La concentración del componente de titanio fijado en el compuesto de magnesio está ventajosamente en el rango de 0,005 a 1,5 mmol, preferentemente desde 0,03 hasta 0,8 mmol, por litro de agente dispersante o de volumen de reactor.

Generalmente, son posibles concentraciones incluso mayores.

45 El compuesto B de organoaluminio puede ser productos de reacción de hidruros de trialkilaluminio o dialquilaluminio con radicales de hidrocarburos que tienen 1 a 16 átomos de carbono. Otros compuestos de organoaluminio adecuados se pueden seleccionar a partir de compuestos de organoaluminio clorados, por ejemplo monocloruros de dialquil-aluminio de la fórmula R_2AlCl o sesquicloruros de alquil-aluminio de la fórmula $R_3Al_2Cl_3$, en las que R de las fórmulas representa radicales de hidrocarburo idénticos o diferentes, preferentemente grupos alquilo que tienen 1 a 16 átomos de carbono.

50 El organoaluminio se puede usar en una concentración desde 0,5 hasta 10 mmol por litro de volumen de reactor.

Opcionalmente, se emplea un cocatalizador tal como un trietilaluminio (TEAL) en el reactor.

La reacción de polimerización se lleva a cabo preferentemente en dos o más reactores conectados en serie operados en condiciones diferentes con el fin de preparar resinas que tengan una distribución en peso molecular bimodal o multimodal.

5 Un sistema catalizador de metaloceno se puede usar también en dos o más reactores para preparar la resina de densidad alta que tiene una distribución de peso molecular multimodal. De acuerdo con una realización de acuerdo con la presente invención, las resinas de polietileno se producen cada una individualmente en un reactor separado, preferentemente un reactor de bucle y están físicamente mezcladas entre sí por ejemplo por extrusión o por mezcla de fusión.

10 La resina final tiene una excelente resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR), una rigidez y una resistencia al impacto muy altas y una transparencia de contacto y un brillo muy buenos. También tiene buenas capacidades de procesamiento que son similares a aquellas de resinas de polietileno basadas en cromo. De forma más importante ello tiene un compromiso excelente entre todas estas propiedades.

15 Además, el primer componente de polietileno de baja densidad usado en la mezcla de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fluidez bastante grande y así no tiene un peso molecular muy alto. Esto permite la producción a velocidad muy alta de botellas que tienen buena transparencia de contacto. Se pueden producir hasta 10.000 botellas/hora con la mezcla de polietileno de acuerdo con la presente invención.

La mezcla de polietileno se usa en el moldeo por soplado, el moldeo por inyección y las aplicaciones de moldeo por soplado e inyección así como en la extrusión de tubos.

20 Preferentemente, se usa para preparar artículos que tengan una capacidad desde 1 ml hasta 10 litros, preferentemente desde 50 ml hasta 3 litros.

A causa de sus buenas propiedades ópticas la resina es adecuada para el envasado de cosméticos o de productos domésticos.

Lista de figuras.

25 La figura 1 representa cuatro botellas preparadas respectivamente con una resina de polietileno de Ziegler-Natta bimodal puro Finathene BM593 (R2), con una mezcla que comprende 25 % en peso de resina R2 y 75 % en peso de una resina de polietileno preparado con metaloceno Finacene M3509 (R1), con una mezcla de 50 % en peso de R2 y 50 % en peso de R1 y con una resina R1 pura.

30 La figura 2 representa las distribuciones de peso molecular, determinadas por cromatografía de permeación de gel, del metaloceno de partida y de resinas de polietileno de Ziegler-Natta bimodales y de mezclas que contienen respectivamente 25, 50 y 75 % en peso de la resina bimodal.

La figura 3 representa el índice de flujo del fundido MI2 expresado en dg/min como una función del porcentaje de resina de polietileno bimodal expresado en %.

La figura 4 representa una gráfica log-log de la viscosidad expresada en Pa.s como una función de la frecuencia expresada en rad/s.

35 La figura 5 representa una gráfica del brillo expresado en % como una función de la cantidad de la resina de polietileno bimodal expresada en %.

La figura 6 representa un gráfico de la turbidez expresada en % como una función de la cantidad de resina de polietileno bimodal expresada en %.

40 La figura 7 representa una gráfica de la compresión dinámica expresada en newtons como una función de la cantidad de resina de polietileno bimodal, expresada en %.

La figura 8 representa una gráfica del aumento de diámetro expresado en cm como una función de comparación de longitud expresada en cm para un diámetro de troquel de 2,2 cm.

Ejemplos.

45 Varias de las mezclas de polietileno se han preparado a partir de una resina de metaloceno R1 vendida por ATOFINA Research con el nombre Finacene ® M3509 y una resina bimodal de Ziegler-Natta R2 vendida por ATOFINA Research con el nombre Finathene® BM593.

Las propiedades de las resinas de partida se resumen en la tabla I.

TABLA I.

Resina	R1	R2
Densidad (g/cm ³)	0,9345	0,9579
MI2 (dg/min)	0,93	-
HLMI (dg/min)	28,5	27,7
Nm (Da)	32133	12329
Pm (Da)	81318	166544
D	2,5	13,5

5 Las mezclas se prepararon por mezclado de fusión, usando respectivamente 10 % en peso no de acuerdo con la invención, 25 % en peso no de acuerdo con la invención, 50 % en peso, 75 % en peso y 90 % en peso no de acuerdo con la invención de la resina R2 de Ziegler-Natta bimodal, siendo el resto la resina de polietileno preparada con metaloceno R1 y se sedimentaron en una extrusora Thoret.

Se prepararon después botellas en una máquina de moldeo por soplado Krupp Kautex KEB 5-430 a partir de pellas mezcladas en seco. Las características de las botellas fueron como sigue:

- peso = 20 g
- capacidad = 430 ml
- 10 - grosor de las paredes = 0,5 a 0,7 mm.

Las condiciones de moldeo por soplado fueron como sigue:

- diámetro de husillo = 40 mm
- herramienta = 13/12 mm
- 15 - husillo que comprende 11 zonas, con la temperatura variando desde 180 °C en la zona 1 hasta 190 °C en la zona 3 y permaneciendo a 190 °C desde la zona 3 hasta la zona 11
- temperatura de cabezal de husillo = 190 °C
- temperatura de masa = 180 °C
- presión = 23.200.000 pascales (232 baras)
- velocidad de la extrusora = 40 rpm
- 20 - rendimiento = 10 kg/h
- par = 30 amp

Las botellas se probaron después para transparencia de contacto, brillo, turbidez, ESCR y compresión dinámica.

25 Se midió el brillo siguiendo el procedimiento de prueba estándar ASTM D 2457-90. Se midió la turbidez siguiendo el procedimiento de la prueba estándar ASTM D1003-2000. ESCR se midió siguiendo el procedimiento de prueba estándar ASTM D-1693-70 en condición B con antrox al 100 % (ESCR100).

Se midió la compresión dinámica tras el procedimiento de prueba estándar ASTM D 2659-95.

Se puede ver la transparencia de contacto en la figura 1 que muestra claramente que la transparencia de contacto de la botella preparada con la resina bimodal R2 es muy escasa y que la transparencia de contacto buena de la botella preparada con la resina de metaloceno R1 no está alterada por la adición de resina bimodal R2.

30 Las distribuciones de peso molecular de las resinas de partida y de varias resinas finales, según se determinan por cromatografía de permeación del gel (GPC), se representan en la Figura 2.

El índice de fluidez MI2 de la resina final como una función del porcentaje del componente de polietileno bimodal está representado en la Figura 3. Ello muestra una disminución gradual del índice de fluidez con cantidad creciente de la resina bimodal.

Las viscosidades de las resinas de partida y de varias mezclas se representan en la figura 4: ello muestra un incremento progresivo en viscosidad con cantidad creciente de resina bimodal a frecuencias bajas.

5 Los resultados de brillo están representados en la figura 5. Se puede ver muy claramente que las propiedades de brillo excelentes, asociadas generalmente con resinas de polietileno preparadas con metaloceno, permanecen excelentes para cantidades de resina de polietileno bimodal añadidas de hasta el 80 % en peso.

De manera más interesante, los valores de turbidez, conocidos por ser excelentes para resinas de polietileno preparadas con metaloceno, muestran una mejora marcada para cantidades de polietileno bimodal añadido de hasta el 50 % en peso y permanecen equivalentes para aquellas resinas preparadas con metaloceno para cantidades de resina de polietileno bimodal añadidas de hasta el 80 % en peso. Esto se puede ver en la figura 6.

10 La compresión dinámica se incrementa con cantidades crecientes de resina de polietileno bimodal, hasta cantidades de resina bimodal del 90 % en peso como se puede ver en la figura 7.

15 La resina basada en cromo Lacqtene® 2002 TH40 comercializada por ATOFINA (resina R3) se ha usado para la comparación. Tiene una densidad de 0,940 g/cm³, que es equivalente a aquella de una mezcla que comprende el 25 % en peso de resina R1 y el 75 % en peso de resina R2. El valor de brillo de la resina basada en cromo es del 10 % y su valor de turbidez es del 75 % según se compara con valores para la mezcla respectivamente del 90 % y del 45 %.

20 Una mezcla de resina que comprende 50 % en peso de resina R1 y 50 % en peso de resina R2 y que tiene una densidad de 0,947 g/cm³ se comparó en brillo, turbidez y ESCR con una resina de polietileno preparada con metaloceno vendida por ATOFINA Research con el nombre Finacene® ER2263 (resina R4) que tiene la misma densidad de 0,947 g/cm³. Los resultados se presentan en la Tabla II.

TABLA II.

Resina	R4	R1 al 50 % en peso + R2 al 50 % en peso
ESCR100 (h)	20	> 1000
brillo (%)	60	80
turbidez (%)	65	48

25 Así se puede ver que una resina que se conoce normalmente por tener excelentes propiedades de ESRC y de brillo pierde sus buenas prestaciones para las densidades mayores de 0,940 g/cm³ típicas de las densidades de las mezclas de acuerdo con la presente invención.

30 Se observó también que aunque el aumento se incrementa y la deformación disminuye con cantidades crecientes de la resina de Ziegler-Natta, todavía el cambio no fue lineal, se puede ver en la figura 8 que el aumento de diámetro de mezclas preparadas con diversas proporciones de resinas R1 y R2 cae fuera del rango de aumentos de cualquiera de las resinas tomada sola. La mezcla preparada con 75 % en peso de resina R2 (Ziegler-Natta) y 25 % en peso de resina R1 (metaloceno) se parece estrechamente a aquella de una resina basada en cromo (CR).

Las mezclas de la presente invención ofrecen así el compromiso más ventajoso de brillo, transparencia de contacto, ESCR, resistencia y procesabilidad.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una composición de resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal que comprende las etapas de:
- 5 (i) proporcionar del 20 al 50 % en peso de una primera resina de polietileno de densidad baja lineal producida con metaloceno (mLLDPE) que tiene una densidad desde 0,920 hasta 0,940 g/cm³ y un índice de fluidez MI2 desde 0,1 hasta 10 dg/min;
- 10 (ii) proporcionar desde 50 hasta 80 % en peso de una segunda resina de polietileno bimodal o multimodal preparada bien con un catalizador Ziegler-Natta o bien con un sistema de catalizador de metaloceno, teniendo dicho polietileno una densidad que varía desde 0,940 hasta 0,970 g/cm³ y un índice de fluidez MI2 desde 0,05 hasta 10 dg/min;
- 15 (iii) mezclar físicamente el primero y segundo polietilenos para formar una resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, una densidad que varía desde 0,935 hasta 0,960 g/cm³ y un MI2 desde 0,2 hasta 0,9 dg/min con el índice de fluidez MI2 medido por el procedimiento de ASTM D 1238 usando una carga de 2,16 kg a una temperatura de 190 °C y la densidad medida a 23 °C por los procedimientos de prueba estándar ASTM D 1505.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el primer mLLDPE tiene una densidad de no más de 0,935 g/cm³.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que el primer mLLDPE tiene un índice de fluidez del fundido MI desde 0,5 hasta 5 dg/min.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la segunda resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular bimodal.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 en el que la segunda resina de polietileno se produce con un sistema catalizador de Ziegler-Natta.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la cantidad de cada componente de polietileno en la mezcla es de aproximadamente el 50 % en peso.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el componente catalizador de metaloceno usado para preparar el mLLDPE es dicloruro de etileno bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio.
- 30 8. Uso de la composición de polietileno preparada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por soplado e inyección o aplicaciones de extrusión de tubo.
9. Uso de la resina de polietileno preparada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para preparar artículos con un buen balance de ESCR, rigidez, transparencia de contacto y brillo.
10. Uso de la resina de polietileno preparada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de botellas a alta velocidad.
- 35 11. Envasado de cosméticos o de productos domésticos producido con la composición de polietileno preparada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

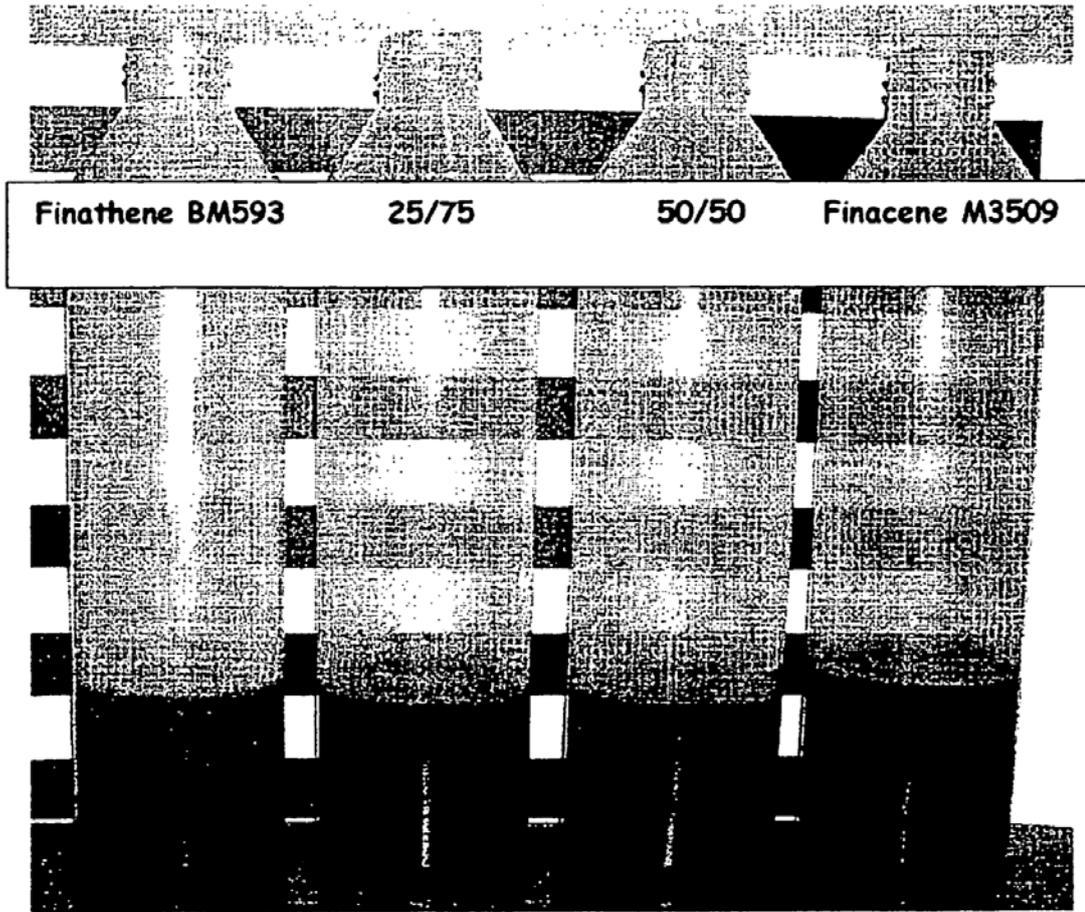


FIGURA 1

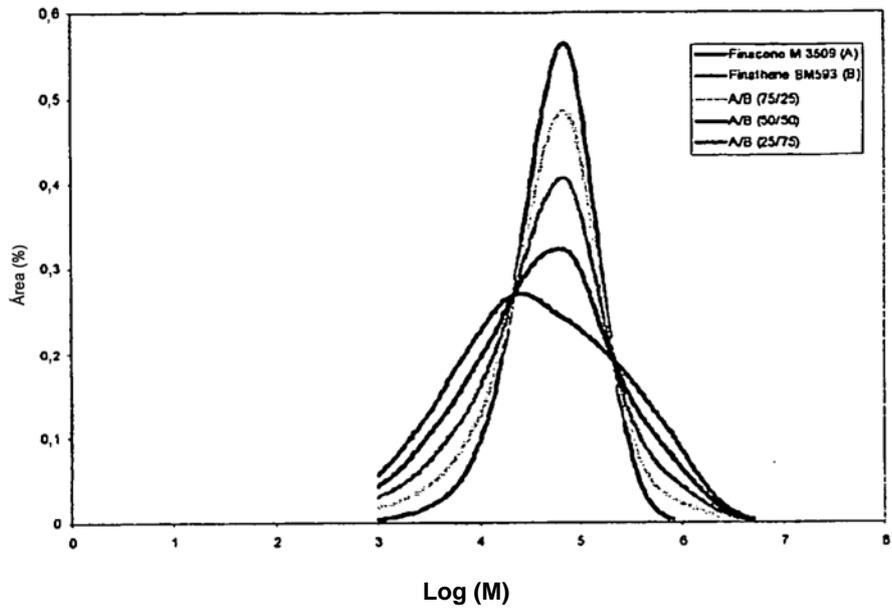


FIGURA 2

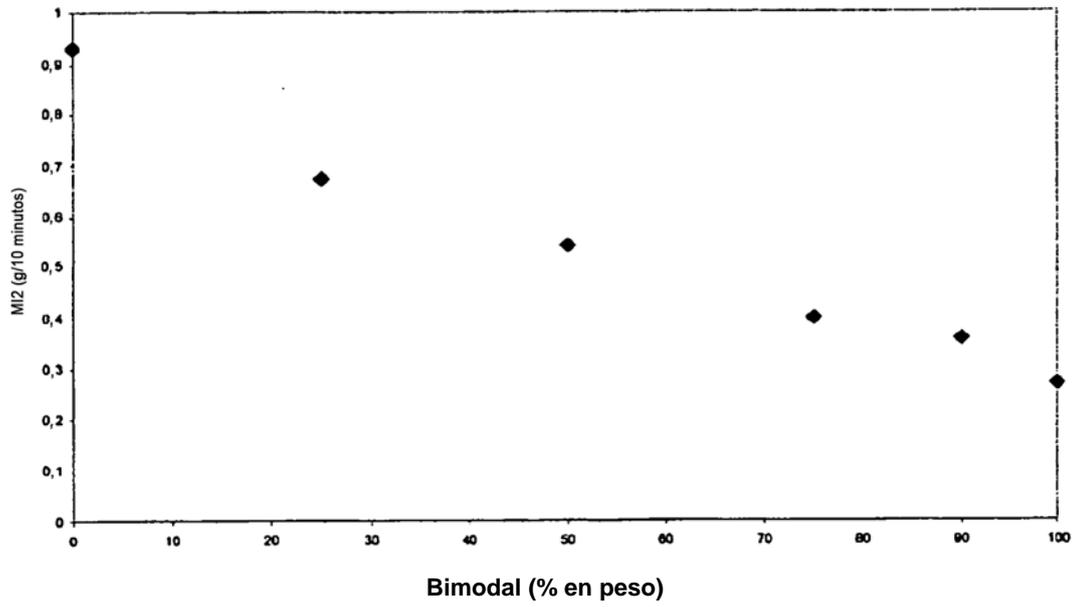


FIGURA 3

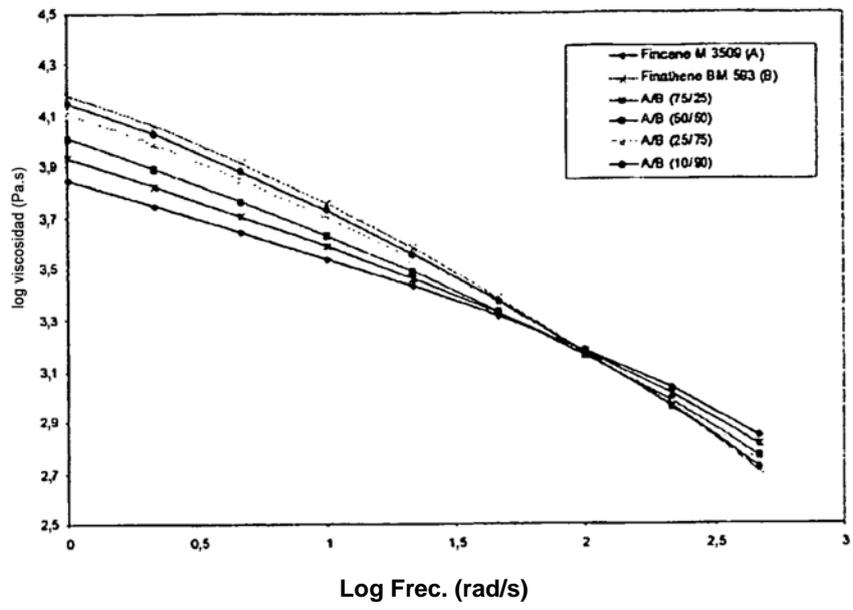


FIGURA 4

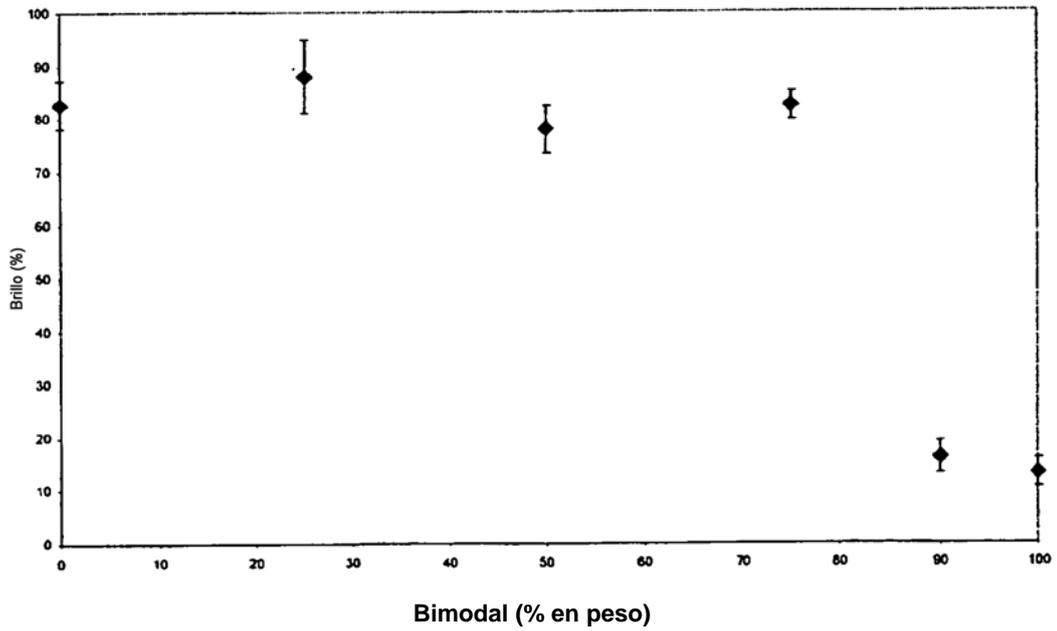


FIGURA 5

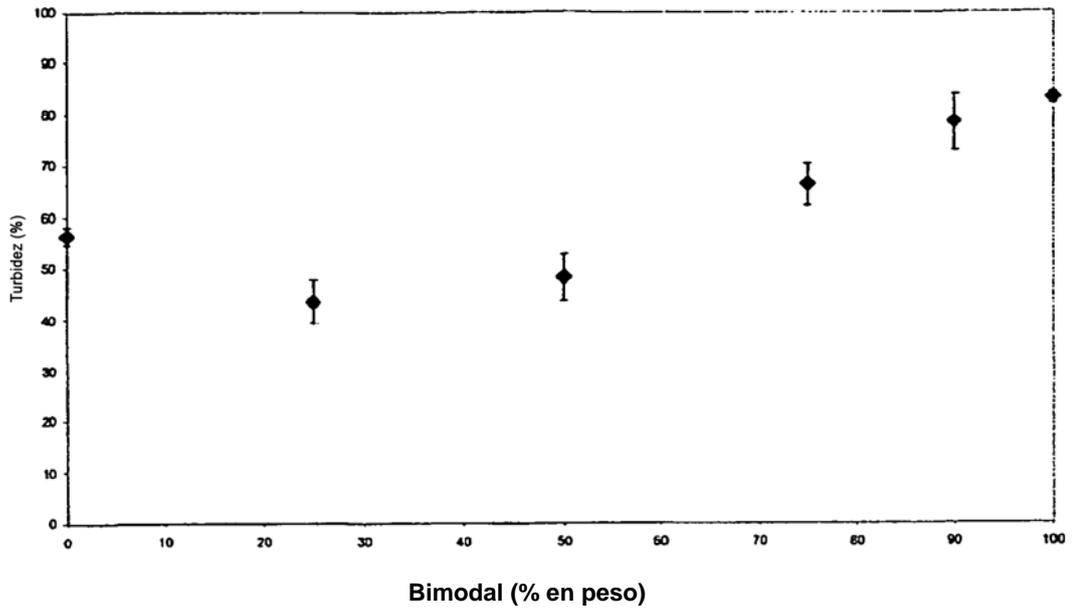


FIGURA 6

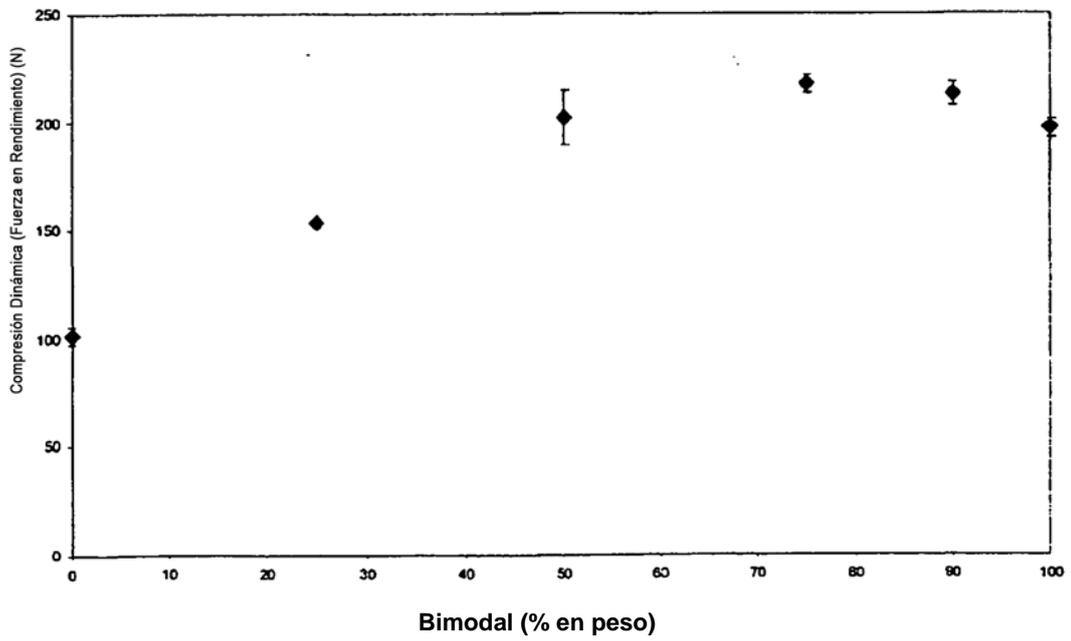


FIGURA 7

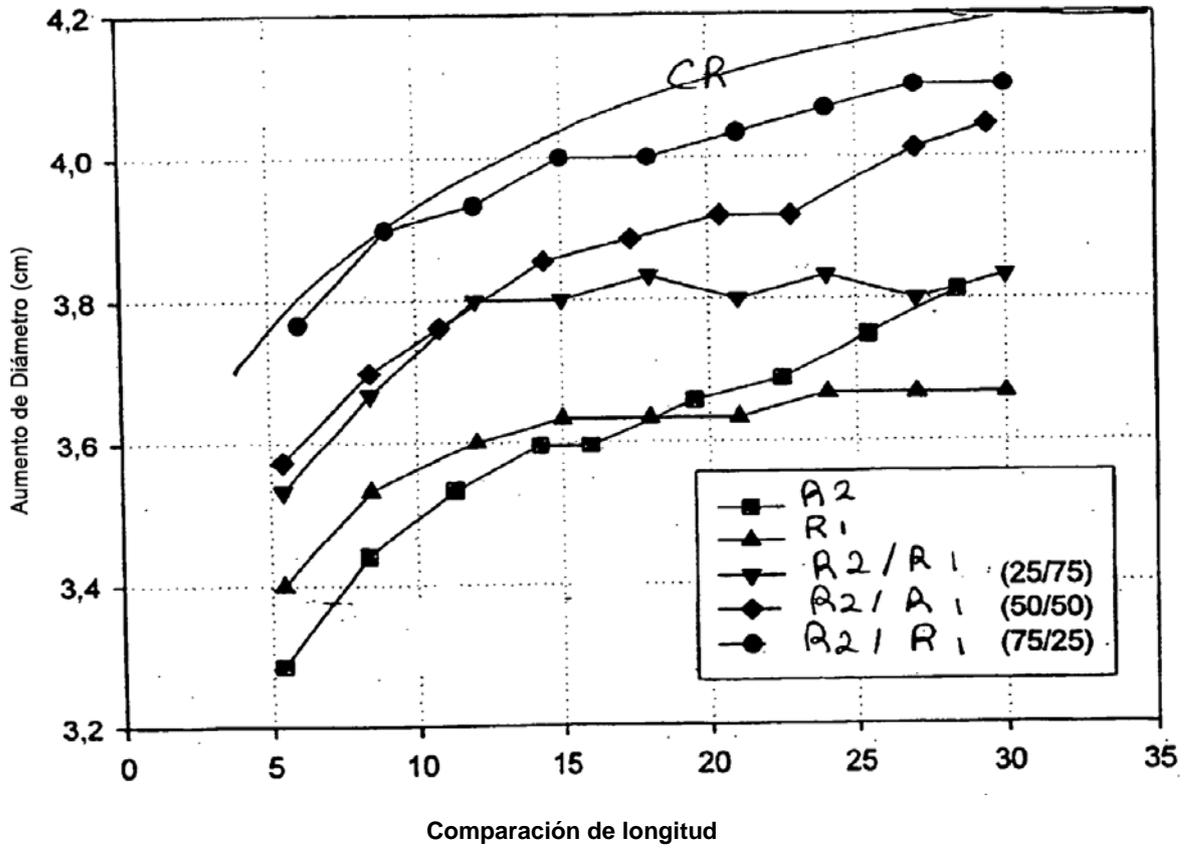


FIGURA 8