

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 253**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2010 E 10250152 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **10.08.2011 EP 2354184**

54 Título: **Composición de moldeo de polietileno con una relación de craqueo por tensión/rigidez y resistencia al impacto mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**BURYAK, AUDREY;
DIX, ALBRECHT y
KONA, BALAKANTHA RAO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 394 253 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 moldeo de polietileno con una relación de craqueo por tensión/rigidez y resistencia al impacto mejoradas

La presente invención se refiere a una composición de polietileno de alta densidad para moldeo, que tiene una distribución del peso molecular trimodal —es decir, una composición que comprende al menos tres fracciones de polímero de etileno, las cuales poseen diferentes pesos moleculares— y que es particularmente adecuada para producir artículos moldeados, especialmente, artículos moldeados por inyección, soplado y compresión, en particular para tapas y cierres, empaques para transporte, artículos para el hogar y aplicaciones de empaque de paredes delgadas.

El moldeo por inyección puede usarse para fabricar una diversidad de artículos, entre los cuales se incluyen los artículos que tienen formas relativamente complejas y una gran variedad de tamaños. El moldeo por inyección, por ejemplo, es adecuado para la fabricación de tapas, cierres y de artículos empleados en el empaque para transporte, que con frecuencia tienen una forma en particular, adecuada para los objetos que llevan. Los ejemplos de estos artículos incluyen cajas, cubos, palés, cubetas, bandejas y cajones para mercancías. Por otra parte, el moldeo por inyección se usa mucho en la producción de elementos para aplicaciones destinadas a los artículos para el hogar, tales como bols y coladores, bols mezcladores, recipientes para comidas y baldes, así como también, para producir artículos de empaque de paredes delgadas, tales como recipientes plásticos con su parte superior abierta, para comidas congeladas o alimentos frescos o en aplicaciones no referidas a alimentos, como pinturas, adhesivos, cosméticos y productos farmacéuticos.

A medida que crecen los costos de las materias primas y las demandas de consumidores y fabricantes, los minoristas dedicados a la comercialización de polímeros se abocan a encontrar artículos de menor costo y mayor rendimiento para ofrecer a sus clientes. Las 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 una buena resistencia al impacto y, al mismo tiempo, un buen equilibrio entre la resistencia al craqueo ambiental por tracción (ESCR, *environmental stress crack resistance*) (que, por ejemplo, se mide en términos de la prueba de la campana o FNCT [*Full Notch Creep Test*, prueba de propagación de fisuras]) y la rigidez (que, por ejemplo, se mide en función del módulo E). Por supuesto, la composición de polietileno debe tener al mismo tiempo buena procesabilidad, tal como buena capacidad de fluidez.

Para reducir el calibre y producir artículos más livianos, existe una creciente necesidad de utilizar materiales poliméricos más rígidos. Una mayor rigidez permite la fabricación de los artículos con paredes más delgadas y por ende, posibilita que se use menos materia prima por artículo que lo que sucede con los artículos menos rígidos. Las paredes, al ser más delgadas, dan lugar a artículos más livianos y por tanto, reducen los costos de transporte. El hecho de que los artículos sean más livianos también permite una reducción en el tiempo de los ciclos, lo cual reviste una gran importancia. Los artículos más livianos se enfrían más rápido, lo cual permite que el proceso de moldeo se ejecute con mayor frecuencia y que se produzcan más artículos en un periodo dado.

Lamentablemente en el estado actual de la técnica, es sabido que otras propiedades importantes —tales como la resistencia al impacto y la ESCR— se reducen a medida que aumenta la rigidez del polímero. Estas propiedades son contradictorias, al menos en parte, porque por ejemplo, la ESCR mejora al reducirse la densidad, en tanto que la rigidez mejora a medida que aumenta la densidad.

En general, el experto puede mejorar la rigidez y la ESCR de varias maneras conocidas, por ejemplo, aumentando el peso molecular del polímero. Se sabe que los polímeros de mayor peso molecular poseen propiedades mecánicas mejoradas respecto de los polímeros de menor peso molecular. No obstante, al aumentar el peso molecular del polietileno, normalmente se reduce la procesabilidad y, en particular, la capacidad de fluidez del polímero. Los polímeros con escasa fluidez no pueden extruirse ni moldearse fácilmente y por ende, su valor es limitado.

También existe una relación entre la rigidez y resistencia al impacto. Los materiales más rígidos tienden a presentar mayores deficiencias en cuanto a su resistencia al impacto, dado que denotan un comportamiento más quebradizo. Los materiales de alta resistencia al impacto tienden a ser blandos para poder absorber los impactos. Para los artículos moldeados, la capacidad de soportar los impactos es una propiedad importante. No obstante, la fabricación de artículos con alta rigidez y buenas propiedades de impactos es un problema conocido en la técnica.

De este modo, para crear artículos superiores a partir de composiciones de polietileno para moldeo, es importante que la composición utilizada tenga una resistencia al impacto buena o incluso excelente, y que al mismo tiempo, presente un equilibrio de las propiedades mecánicas que también sea bueno o incluso excelente, en particular en cuanto a la ESCR y a la rigidez, según se mide en función del módulo E. Al mismo tiempo, las composiciones de polietileno para moldeo deben denotar una buena procesabilidad, tal como una buena capacidad de fluidez.

Pese a que se trabajado mucho en desarrollo en el campo de las composiciones de polietileno para moldeo, aún existe la necesidad de hallar una composición de polietileno adecuada para usar en el moldeo por inyección, soplado y compresión, en particular para tapas y cierres, empaques para transporte y aplicaciones de artículos para el hogar, que

por un lado, provea una combinación de propiedades mecánicas excelentes, incluso resistencia al impacto, resistencia al craqueo por tensión y rigidez excelentes, así como también, un buen equilibrio entre estas propiedades mecánicas, y, por otro lado, buena procesabilidad, lo cual incluye una buena capacidad de fluidez. Se hace hincapié en que pese a que estas propiedades se contradicen entre sí al menos en parte, según se ha descrito anteriormente, para proveer una

composición de polietileno para aplicaciones de moldeo, hay que lograr cada una de ellas. En el documento de patente europea con el número EP-A-1772486, se describe una composición polimérica trimodal que contiene una pequeña proporción de un componente de peso molecular ultraalto para proporcionar buenas propiedades de rigidez e impacto. No obstante, hemos hallado que el uso de este componente de peso molecular ultraalto puede introducir falta de homogeneidad en la mezcla. El módulo de tracción y la prueba de impacto de Charpy pueden maximizarse realmente, sin perder la homogeneidad en la mezcla, empleando un mayor porcentaje del componente de alto peso molecular, pero usando un peso molecular más bajo. Por lo tanto, no hay necesidad de emplear un componente de peso molecular ultraalto (que tiene, por ejemplo, un peso molecular de 500 kg/mol o más). Es posible obtener mejores resultados usando valores de M_w (*molecular weight*, peso molecular) más accesibles.

Asombrosamente, estas metas pueden alcanzarse mediante una composición de polietileno para moldeo, que comprende una fracción de un homopolímero de bajo peso molecular, una fracción de un homopolímero de peso molecular medio y una fracción de un copolímero de alto peso molecular.

Sumario de la invención

De este modo, la presente invención provee una composición de polietileno de alta densidad para moldeo, que tiene una distribución del peso molecular multimodal, que posee una densidad de acuerdo con la ISO 1183, a 23 °C, comprendida en el intervalo de 945 a 965 kg/m³ y un MFR_{190/2} (*mass flow rate*, caudal de masa) de acuerdo con la ISO 1133 en el intervalo de 0,05 a 25 g/10 min, donde la citada composición de polietileno para moldeo comprende al menos tres fracciones de polímero de etileno, las cuales poseen diferentes pesos moleculares, a saber:

- A) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular, con un peso molecular promedio en peso M_w comprendido en el intervalo de 15 a 40 kg/mol;
- B) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de peso molecular medio, con un peso molecular promedio en peso M_w comprendido en el intervalo de 70 a 180 kg/mol y
- C) del 15 al 50 % en peso de una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular, con un peso molecular promedio en peso M_w comprendido en el intervalo de 200 a 400 kg/mol;

y donde la composición tiene:

un módulo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2: 1993, medida en muestras moldeadas por compresión, de al menos 800 MPa;

una resistencia al impacto de Charpy CIS [*Charpy Resistance Impact*] (23 °C) de acuerdo con la norma ISO 179:2000, medida en muestras con muesca en "V" producidas mediante moldeo por compresión, de al menos 30 kJ/m² y

una resistencia al craqueo ambiental por tracción ESCR, medida como una prueba de propagación de fisuras (FNCT, *full notch creep test*), de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3 a 50 °C y 6 MPa, de al menos 20 h.

Visto desde otro aspecto, la invención provee un artículo moldeado que comprende una composición como la que se ha definido en la presente con anterioridad.

Visto desde otro aspecto, la invención provee el uso de la composición como la que se ha definido en la presente con anterioridad en la fabricación de un artículo moldeado, en particular, un artículo moldeado por compresión o moldeado por inyección.

Visto desde otro aspecto, la invención provee lo siguiente:

Una composición de polietileno de alta densidad para moldeo, que tiene una distribución del peso molecular multimodal, la cual posee una densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C comprendida en el intervalo de 945 a 965 kg/m³ y un MFR_{190/2} de acuerdo con la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 0,05 a 25 g/10 min, donde dicha composición de polietileno para moldeo comprende al menos tres fracciones de polímero de etileno, las cuales poseen diferentes pesos moleculares, a saber:

- A) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de menor peso molecular, con un MFR_{190/2} de 50 a 1000 g/10 min;
- B) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de peso molecular medio con un MFR_{190/21} de 6 a 50 g/10 min y

C) del 15 al 50 % en peso de una fracción de copolímero de etileno de mayor peso molecular con un MFR_{190/21} de 0,05 a 5 g/10 min;

5 y donde la composición tiene lo siguiente:

un módulo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2: 1993, medido en muestras moldeadas por compresión, de al menos 800 MPa;

10 una resistencia al impacto de Charpy CIS (23 °C) de acuerdo con la norma ISO 179:2000, medida en muestras con muesca en "V" producidas por moldeo por compresión, de al menos 30 kJ/m² y

una resistencia al craqueo ambiental por tracción ESCR, medida como una prueba de propagación de fisuras FNCT de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3 at 50 °C y 6 MPa, de al menos 20 h.

15 La invención comprende, asimismo, artículos moldeados fabricados a partir de la misma.

Visto desde otro aspecto, la invención provee un procedimiento para la fabricación de una composición como la que se ha definido en la presente con anterioridad, que comprende mezclar lo siguiente:

20 A) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 15 a 40 kg/mol;

25 B) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 70 a 180 kg/mol y

C) del 15 al 50 % en peso de una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 200 a 400 kg/mol como para formar una composición de polietileno de alta densidad para moldeo, que tiene una distribución peso molecular multimodal,

30 una densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C, comprendida en el intervalo de 945 a 965 kg/m³ y un MFR_{190/2} de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,05 a 25 g/10 min,

35 un módulo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2: 1993, medido en muestras moldeadas por compresión, de al menos 800 MPa;

una resistencia al impacto de Charpy CIS (23 °C) de acuerdo con la norma ISO 179:2000, medida en muestras con muesca en "V" producidas mediante moldeo por compresión, de al menos 30 kJ/m² y

40 una resistencia al craqueo ambiental por tracción ESCR, medida como una prueba de propagación de fisuras FNCT de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3 a 50 °C y 6 MPa, de al menos 20 h.

Descripción detallada de la invención

45 Cabe destacar que la composición polimérica multimodal de la presente invención no se caracteriza por una cualquiera de las características antes definidas, sino por una combinación de todas esas características que se definieron con anterioridad. Mediante esta combinación única de características, es posible obtener una composición de polietileno para moldeo de rendimiento superior, en particular, con relación al equilibrio de rigidez/ESCR y propiedades de impacto.

50 Cuando en la presente se emplee la frase "peso molecular", se hace referencia al peso molecular promedio en peso.

Propiedades de la composición

55 Por lo general, una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en condiciones de polimerización y que da como resultado diferentes pesos moleculares (promedios en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones diferentes, se denomina "multimodal". En consecuencia, en este sentido, las composiciones de la invención son polietilenos multimodal. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas en las que consiste la composición. Así, por ejemplo, una composición que consiste en tres fracciones se llama "trimodal".

60 Según se utiliza en la presente, los términos "multimodal" y "trimodal" cubren los polímeros que tienen al menos tres (o tres exactamente en el caso de los trimodales) componentes diferentes en el polímero. Idealmente, la composición muestra tres máximas centradas por el eje x de la curva de distribución del peso molecular, según se determina por cromatografía de permeación de gel.

De un modo alternativo, la composición muestra un máximo con dos hombros diferenciados por el eje X de la curva de distribución del peso molecular, según se determina por cromatografía de permeación de gel. En dicha curva $d(\log(Mw))$ se grafica como una ordenada contra el $\log(Mw)$, donde Mw significa *molecular weight*, peso molecular.

5 La composición de polietileno para moldeo de la invención comprende, con preferencia, un polímero trimodal que comprende una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular A (fracción LMW_h), una fracción de homopolímero de etileno de peso molecular medio (fracción MMW_h) y una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular (fracción HMW_c), según se definirá de un modo detallado más adelante. Se ha hallado que la composición de polietileno para moldeo de la invención permite la formación de artículos que tienen un equilibrio ideal de propiedades, tienen excelentes propiedades mecánicas y se las procesa fácilmente. En particular, los artículos fabricados a partir de la misma denotan un excelente equilibrio de rigidez/ESCR y una excelente resistencia al impacto.

10 Según se ha indicado anteriormente, la composición multimodal tiene una densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C, comprendida en el intervalo variable, preferiblemente, entre 945 y 965 kg/m^3 , más preferiblemente, entre 950 y 960 kg/m^3 . La composición de polietileno que se reivindica es por cierto, un material de polietileno de alta densidad.

15 El $MFR_{190/2}$ de acuerdo con la norma ISO 1133 de la composición multimodal se encuentra en el intervalo de 0,05 a 25 g/10 min, preferiblemente, de 0,1 a 10 g/10 min. Preferiblemente la composición de polietileno tiene un $MFR_{190/2}$ de al menos 0,1 g/10 min, más preferiblemente, de al menos 0,3 g/10 min y, lo más preferiblemente, de al menos 0,5 g/10 min. Por otro lado, la composición de polietileno tiene un $MFR_{190/2}$ de 25 g/10 min o menos, preferiblemente, de 15 g/10 min o menos y, lo más preferiblemente, de 5,0 g/10 min o menos. Por tanto, el intervalo que más se prefiere es aquel que varía entre 0,5 y 5,0 g/10 min.

20 El módulo de tracción (módulo E) de la composición medido en muestras moldeadas por compresión de la composición de polietileno para moldeo multimodal es de al menos 800 MPa, preferiblemente, de al menos 850 MPa, más preferiblemente de al menos 900 MPa y, lo más preferiblemente, de al menos 950 MPa o más. Las muestras moldeadas por compresión se fabrican tal como se describe en los ejemplos.

25 Por otra parte, la composición de la invención tiene una resistencia al impacto de Charpy (23 °C) medida en muestras con muescas en "V" producidas mediante moldeo por compresión de al menos 30 kJ/m^2 , preferiblemente de al menos 35 kJ/m^2 . La composición de la invención tiene, preferiblemente, una resistencia al impacto de Charpy (-20 °C) medida en muestras con muescas en "V" producidas mediante moldeo por compresión de al menos 10 kJ/m^2 , preferiblemente, de al menos 14 kJ/m^2 .

30 Además, la composición de la invención tiene una resistencia al craqueo ambiental por tracción ESCR, medida en una prueba de propagación de fisuras FNCT, de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3 a 50 °C y 6 MPa, de al menos 20 h, preferiblemente al menos 25 h. Esto se mide también en muestras moldeadas por compresión según se describe en detalle en la sección de los ejemplos.

35 Otra característica adicional de la composición de polietileno para moldeo de la invención reside en que posee también buena capacidad de fluidez. Esto se demuestra en los ejemplos, con referencia a una prueba del espiral, en la cual la composición polimérica se inyecta en un molde en espiral, a una presión y distancia (en cm) determinadas, cubierto por la composición polimérica medida como una indicación de sus propiedades de flujo.

40 Preferiblemente, la composición de polietileno para moldeo de la invención posee un parámetro de la prueba del espiral (600 barías) que es de al menos 15 cm, preferiblemente, de al menos 20 cm. Preferiblemente, la composición de polietileno para moldeo de la invención posee un parámetro de la prueba del espiral (1000 barías), que es de al menos 25 cm, preferiblemente, de al menos 30 cm. Preferiblemente, la composición de polietileno para moldeo de la invención posee un parámetro de la prueba del espiral (1400 barías) que es de al menos 35 cm, preferiblemente, de al menos 40 cm.

45 Según se ha indicado anteriormente, la composición de polietileno para moldeo de la invención comprende al menos tres fracciones de polímero de etileno diferentes, que tienen diferentes pesos moleculares. Se prefiere que las fracciones A, B y C conformen los únicos componentes poliméricos presentes en la composición polimérica de la invención. De esta manera, la composición consiste esencialmente en las fracciones A, B y C. Se apreciará que cualquier composición puede contener también aditivos poliméricos estándar. Para que no haya lugar a dudas, si hubiera cualquiera de estos aditivos presentes, las propiedades de la composición se miden en la composición con aditivos.

60 La combinación de las fracciones A, B y C solas se llamará en la presente la "resina base".

Fracción A

65 La fracción A es una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular (fracción LMW_h). El peso molecular de la fracción A se encuentra en el intervalo de 15 a 40 kg/mol, preferiblemente, de 20 a 30 kg/mol.

El MFR_{190/2} de acuerdo con la norma ISO 1133 de la fracción A es preferiblemente de menos 50 g/10 min, más preferiblemente, de al menos 100 g/10 min. El límite superior para el MFR₂ de la fracción de LMW es preferiblemente de 1000 g/10 min.

- 5 La densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C de la fracción LMW_h es preferiblemente de al menos 960 kg/m³; preferiblemente, se ubica en el intervalo de 965 a 980 kg/m³, preferiblemente, en el intervalo de 970 a 975 kg/m³.

10 La frase homopolímero de etileno, según se utiliza en la presente, abarca polímeros que consisten esencialmente en unidades repetidas derivadas del etileno. Los homopolímeros pueden comprender, por ejemplo, al menos 99,8 % en peso, preferiblemente, de al menos 99,9 % en peso, de unidades repetidas que derivan del etileno. En una realización preferida, solo pueden detectarse unidades de etileno en la fracción A.

Fracción B

- 15 La fracción B es una fracción de homopolímero de etileno de peso molecular medio (fracción MMW_h). La fracción MMW_h tiene un peso molecular mayor que la fracción LMW_h y un MFR_{190/2} menor que el de la fracción LMW_h.

20 De este modo, la fracción MMW_h tiene un peso molecular comprendido en el intervalo variable entre 70 y 180 kg/mol, preferiblemente en el intervalo de 100 a 180 kg/mol, preferiblemente de 110 a 160 kg/mol, más preferiblemente, de 120 a 140 kg/mol. Preferiblemente, el MFR_{190/2} de la fracción MMW_h es inferior a 10 g/10 min, preferiblemente, menor que 5 g/10 min y más preferiblemente, inferior a 1 g/10 min. Además, la fracción MMW_h, preferiblemente tiene un MFR_{190/21} variable en el intervalo de 5 a 50 g/10 min, preferiblemente de 10 a 20 g/10 min.

- 25 La densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C de la fracción MMW_h se ubica en el intervalo de 940 a 965 kg/m³, preferiblemente de 945 a 960 kg/m³. Se prefiere que la densidad de la fracción MMW_h sea menor que la de la fracción LMW_h. Preferiblemente habrá por lo menos 5 kg/m³ de unidades entre estos componentes.

30 La frase homopolímero de etileno, según se utiliza en la presente, abarca los polímeros que consisten básicamente en unidades repetidas que derivan del etileno. Los homopolímeros, por ejemplo, pueden comprender al menos 99,8 % en peso, preferiblemente al menos 99,9 % en peso, de unidades repetidas que provienen del etileno. En una realización preferida, solo las unidades de etileno pueden detectarse en la fracción B.

Fracción C

- 35 La fracción C es una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular (fracción HMW_c). La fracción HMW_c tiene un peso molecular mayor que la fracción LMW_h y la fracción MMW_h y un MFR_{190/21}, menor que el de la fracción MMW_h.

40 De esta manera, la fracción HMW_c tiene un peso molecular comprendido en el intervalo de 200 a 400 kg/mol, preferiblemente, de 240 a 400 kg/mol, preferiblemente, de 250 a 350 kg/mol, más preferiblemente, de 265 a 320 kg/mol. En una realización, el Mw de la fracción HMW_c debería ser menor que 300 kg/mol. Se ha encontrado que el hecho de usar un componente de alto Mw con un Mw variable en los intervalos antes citados —por ejemplo, inferiores a 300 kg/mol— maximiza el rendimiento. En particular, el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy se maximizan sin perder en absoluto la homogeneidad en la mezcla. Si bien existen polímeros de mayor Mw, se cree que el uso de una fracción C que tenga un Mw ultraalto por lo general afecta la homogeneidad de la mezcla y por tanto, desmejora el rendimiento mecánico.

- 45 La densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C de la fracción HMW_c preferiblemente es inferior a 925 kg/m³, preferiblemente, menor que 915 kg/m³.

- 50 La fracción HMW_c tiene además, preferiblemente, un MFR_{190/21} comprendido en el intervalo de 0,05 a 5 g/10 min.

55 La frase copolímero de etileno, según se utiliza en la presente, abarca los polímeros que comprenden unidades repetidas provenientes del etileno y al menos un copolímero C₃₋₁₀. Los copolímeros preferidos son binarios y por tanto, comprenden etileno y un solo comonomero. Los comonomeros que se pueden emplear incluyen las alfaolefinas C₃₋₁₀, preferiblemente seleccionadas entre but-1-eno, hex-1-eno, 4-metil-pent-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno y dec-1-eno, más preferiblemente, but-1-eno y hex-1-eno. Preferiblemente, se usa hexeno o buteno, o una mezcla de hexeno y buteno. En una realización de la invención, solo se emplea un comonomero. El comonomero, por ejemplo, es hexeno o buteno, preferiblemente, hexeno.

- 60 Preferiblemente, el copolímero de etilenos contiene de 1 a 15 % en peso, sobre la base del peso de la fracción de etileno de alto peso molecular, de comonomero, preferiblemente, de 2 a 12 % en peso y más preferiblemente, de 5 a 10 % en peso.

65 La composición de polietileno para moldeo de la invención comprende las fracciones A, B y C en una cantidad del 15 al 50 % en peso, como del 18 al 50 % en peso, preferiblemente del 20 al 50 % en peso para cada fracción; preferiblemente, del 20 al 40 % en peso. En una realización preferida, hay más del 20 % en peso, por ejemplo, al menos

22 % en peso, por ejemplo, al menos 25 % en peso de la fracción C de mayor peso molecular. El hecho de tener cantidades significativas de cada fracción (es decir 20 % en peso o más), en lugar de contar con pequeñas cantidades de una fracción (como por ejemplo, menos del 15 % en peso) maximiza el rendimiento.

5 Preferiblemente, las fracciones A, B y C están presentes en cantidades iguales, es decir de alrededor del 33 % en peso para cada fracción. Se apreciará que un cierto porcentaje de la composición puede formarse a partir de aditivos, que normalmente representarán menos del 5 % en peso, preferiblemente menos del 1,0 % en peso. Los intervalos de porcentajes mencionados se refieren a las cantidades de cada fracción en la composición general.

10 Cuando se dan características de las fracciones (A), (B) y (C) de la composición de la presente invención, estos valores por lo general son válidos para los casos en los que se pueden medir directamente en la respectiva fracción, por ejemplo, cuando la fracción se produce por separado o se produce en la primera etapa de un procedimiento de etapas múltiples. No obstante, la resina base también puede producirse —y, preferiblemente, se produce— en un procedimiento de etapas múltiples en el cual, por ejemplo, las fracciones (A), (B) y (C) se producen en etapas subsiguientes. En tal caso, las propiedades de las fracciones producidas en el segundo y tercer pasos (o en otros pasos) del procedimiento de etapas múltiples pueden inferirse a partir de los polímeros, que se producen por separado en una sola etapa, aplicando condiciones idénticas de polimerización (por ejemplo, una temperatura idéntica, presiones parciales de los reactivos/diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción) con respecto a la etapa del procedimiento de etapas múltiples en la que se produce la fracción, y usando un catalizador en el que no se haya producido un polímero previamente. De un modo alternativo, también pueden calcularse las propiedades de las fracciones producidas en una etapa posterior del procedimiento de etapas múltiples, por ejemplo, de acuerdo con B. Hagström, *Conference on Polymer Processing* (The Polymer Processing Society), *Extended Abstracts and Final Programme*, Gotemburgo, 19 a 21 de agosto de 1997,4:13.

25 De este modo, aunque no puede medirse directamente en los productos obtenidos mediante procedimiento de etapas múltiples, las propiedades de las fracciones producidas en etapas posteriores de dicho procedimiento de etapas múltiples pueden determinarse aplicando uno cualquiera de los métodos anteriores o ambos. El experto podrá seleccionar el método apropiado.

30 **Fabricación**

La manera en la que se produce la composición de polietileno para moldeo de la invención no es crítica para la presente invención. La composición se puede producir por mezcla mecánica de las fracciones individuales, por reactor o mezcla *in-situ* por combinaciones de estos dos procedimientos u otros medios que logren una homogenización apropiada.

35 Por ejemplo, la composición puede prepararse por mezcla mecánica de las tres fracciones en la cantidad deseada, por ejemplo, usando un aparato mezclador o formador de compuestos convencional, como una mezcladora Banbury, un laminador de goma de 2 rodillos, una *Buss-co-kneader* o una extrusora de dos husillos.

40 Las fracciones A, B y C usadas para la mezcla mecánica se preparan por separado, con cualquier método convencional de homo- o co-polimerización de etileno respectivamente, por ejemplo, en fase gaseosa, fase en suspensión, fase líquida (a granel) usando reactores convencionales, tales como, reactor en bucle, reactor en fase gaseosa, reactor discontinuo o semidiscontinuo, en presencia de un catalizador de polimerización. Preferiblemente, las fracciones se producen en una reacción en suspensión, preferiblemente en un reactor en bucle o en una reacción en fase gaseosa.

45 La composición también puede producirse mediante una mezcla *in-situ* de al menos dos de las tres fracciones o de las tres fracciones. Por mezcla *in-situ*, debe entenderse la producción de un polímero multimodal, en el cual las fracciones se producen ya sea simultáneamente en una etapa de la reacción (por ejemplo, usando diferentes catalizadores) y/o se producen en un procedimiento de etapas múltiples. Un procedimiento de etapas múltiples se define como un procedimiento de polimerización, en el cual se produce un polímero que comprende dos o más fracciones, elaborando cada una de las fracciones del polímero o al menos dos de ellas, en una etapa separada de la reacción, usualmente con condiciones diferentes de reacción en cada etapa, en presencia del producto de reacción de la etapa anterior que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización empleadas en cada etapa pueden involucrar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno, por ejemplo polimerización en fase gaseosa, en fase en emulsión, en fase líquida, usando reactores convencionales, por ejemplo, reactores en bucle, reactores en fase gaseosa, reactores de tanque con agitación, reactores discontinuos, etc. (véase por ejemplo el documento de patente con el número WO97/44371 y WO96/18662).

60 De esta manera, la composición de polietileno para moldeo multimodal de la invención puede prepararse mediante una secuencia de reacción en múltiples etapas, que comprende sucesivos pasos de polimerización llevados a cabo en condiciones de reacción diferentes y predeterminadas, en los respectivos reactores dispuestos en serie, con el fin de obtener las respectivas fracciones de polietileno que tienen distintos pesos moleculares. Es posible llevar a cabo un procedimiento de este tipo en un medio de suspensión: en este caso, los monómeros y un regulador del peso molar, preferiblemente hidrógeno, se polimerizan en primer lugar en un primer reactor, en las primeras condiciones de reacción, en presencia de un medio de suspensión y un catalizador adecuado, luego se transfieren a un segundo reactor y después de polimerizan en las segundas condiciones de reacción, y luego se transfieren a un tercer reactor y

se vuelven a polimerizar en las terceras condiciones de reacción, donde las primeras condiciones de reacción difieren de las segundas y terceras condiciones de reacción con el fin de obtener tres fracciones de polietileno que tienen diferentes pesos moleculares.

5 Así, visto desde otro aspecto, la invención provee un procedimiento para la preparación de un polímero, una composición de moldeo como la que se ha definido en la presente con anterioridad, que comprende mezclar las fracciones A, B y C en un aparato mezclador.

Catalizador

10

En cada método de producción, se usa un catalizador de polimerización. Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como Ziegler-Natta (ZN), metallocenos, no metallocenos, catalizadores de Cr, etc. El catalizador puede tener un soporte, por ejemplo, soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contengan Al y soportes basados en dicloruro de magnesio.

15

Preferiblemente, el catalizador es un catalizador de metalloceno. La preparación del catalizador de metalloceno se puede llevar a cabo de acuerdo con los métodos conocidos por la bibliografía —o por analogía con los mismos— y está dentro del alcance de los conocimientos del idóneo.

20

Los citados metallocenos llevan al menos un ligando orgánico, por lo general, 1, 2 o 3, por ejemplo 1 o 2, con unión η al metal, por ejemplo un ligando η^{2-6} , tales como un ligando η^5 . Preferiblemente, un metalloceno es un metal de transición del grupo 4 a 6, convenientemente, titanoceno, zirconoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando η^5 , que es, por ejemplo, un ciclopentadienilo sustituido opcionalmente, un indenilo sustituido opcionalmente, un tetrahidroindenilo sustituido opcionalmente o un fluorenilo sustituido opcionalmente.

25

El compuesto de metalloceno puede tener una fórmula I:



30

en la cual:

35 cada Cp es, independientemente, un ligando homo- o heterociclopentadienilo insustituido o sustituido y/o fusionado, por ejemplo, un ligando ciclopentadienilo sustituido o insustituido, indenilo sustituido o insustituido o fluorenilo sustituido o insustituido; el o los sustituyentes opcionales se seleccionan, preferiblemente, entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo-C₁-C₂₀, alquenilo-C₂-C₂₀, alquinilo-C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo-C₆-C₂₀ o aril-C₇-C₂₀-alquilo), ciclo-C₃-C₁₂-alquilo que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en la parte del anillo, heteroarilo-C₆-C₂₀, haloalquilo- C₁-C₂₀, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ, -SRⁿ, -PRⁿ₂ o -NRⁿ₂, donde cada Rⁿ es independientemente, un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo-C₁-C₂₀, alquenilo-C₂-C₂₀, alquinilo-C₂-C₂₀, ciclo-C₃-C₁₂-alquilo o arilo-C₆-C₂₀; o, por ejemplo, en el caso de -NRⁿ₂, los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo, de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos,

40

45 T es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo, un puente de 1-4 átomos de carbono y 0-4 heteroátomos, donde los heteroátomos pueden ser, por ejemplo Si, Ge y/o átomo/s de O, por lo cual cada uno de los átomos del puente puede llevar independientemente, sustituyentes, tales como alquilo-C₁-C₂₀, tri(alquil-C₁-C₂₀-)sililo, tri((alquil-C₁-C₂₀-)siloxi o sustituyentes arilo-C₆-C₂₀); o un puente de 1-3, por ejemplo, de uno o dos heteroátomos, tales como átomo/s de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo -SiR¹₂, donde cada R¹ es independientemente alquilo-C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ o residuo de tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, tales como un residuo de trimetilsililo,

45

50 M es un metal de transición del grupo 4 a 6, por ejemplo, del grupo 4, por ejemplo, Ti, Zr o Hf,

50

55 cada A es independientemente un ligando sigma, tales como H, halógeno, alquilo-C₁-C₂₀, alcoxilo-C₁-C₂₀, alquenilo-C₂-C₂₀, alquinilo-C₂-C₂₀, ciclo- C₃-C₁₂-alquilo, arilo-C₆-C₂₀, ariloxi-C₆-C₂₀, aril-C₇-C₂₀-alquilo, aril-C₇-C₂₀-alquenilo, -CH₂-Y, donde Y es arilo-C₆-C₂₀, heteroarilo-C₆-C₂₀, alcoxilo-C₁-C₂₀, ariloxi-C₆-C₂₀, -NRⁿ₂, -SiRⁿ₃ u OSiRⁿ₃, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃ o NRⁿ₂; cada Rⁿ es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo-C₁-C₂₀, alquenilo-C₁-C₂₀, alquinilo-C₁-C₂₀, ciclo-C₃-C₁₂-alquilo o arilo-C₆-C₂₀; o por ejemplo en el caso de -NRⁿ₂, los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

55

Cada una de las partes del anillo antes mencionadas solas o como una porción de la parte del sustituyente para Cp, A, Rⁿ o R' puede ser sustituida, por ejemplo, con alquilo C₁-C₂₀, que puede contener Si y/o átomos de O;

60

n es 0, 1 o 2, por ejemplo 0 o 1;

m es 1, 2 o 3, por ejemplo 1 o 2;

65

q es 1, 2 o 3, por ejemplo 2 o 3, donde m+q equivale a la valencia de M.

Más preferiblemente, un compuesto de metalloceno de la fórmula II:



5 donde ambos Cp son un ligando homo- o hetero-ciclopentadienilo opcionalmente sustituido u opcionalmente fusionado;

M es Zr o Hf,

10

y ambas X son $-\text{CH}_2\text{-Y}$, donde Y es arilo- C_{6-20} , heteroarilo- C_{6-20} , alcoxi- C_{1-20} , ariloxi- C_{6-20} , $-\text{NR}''_2$, $-\text{SiR}''_3$ u OSiR''_3 ,

donde R'' es un hidrocarbilo- C_{1-20} o, en el caso de $-\text{NR}''_2$, los dos sustituyentes R pueden formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

15

En la fórmula (II), ambos Cp son un ligando homo- o heterociclopentadienilo, opcionalmente sustituido u opcionalmente fusionado, por ejemplo, un ligando ciclopentadienilo sustituido o insustituido, un indenilo sustituido o insustituido o un fluorenilo sustituido o insustituido.

20

Dichos o dichos sustituyente/s opcionales presentes en el grupo Cp se seleccionan entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquil- C_{1-20} , alquenil- C_{2-20} , alquiniil- C_{2-20} , ciclo- C_{3-12} -alquilo, aril- C_{6-60} o aril- C_{7-20} -alquilo), hetero- C_{3-12} -cicloalquilo, heteroaril- C_{5-20} , haloalquil- C_{1-20} , $-\text{NR}'_2$, $-\text{SiR}'_3$ u OSiR'_3 , donde R' es un hidrocarbilo- C_{1-20} (por ejemplo alquil- C_{1-20} , alquenil- C_{2-20} , alquiniil- C_{2-20} , ciclo- C_{3-12} -alquilo o aril- C_{2-20}) o en el caso de $-\text{NR}'_2$, los dos sustituyentes R' pueden formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

25

Cp denota, preferiblemente, ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido según se definió antes. Más preferiblemente, Cp denota ciclopentadienilo o tetrahidroindenilo.

En una realización preferida, los dos grupos Cp permanecen sin sustitución o están los dos sustituidos con la misma cantidad y clase de sustituyente. Los sustituyentes preferidos incluyen alquil- C_{1-20} , aril- C_{6-20} o aril- C_{7-20} -alquilo.

30

En especial, preferiblemente, los grupos Cp están insustituidos o llevan ambos un sustituyente alquil- C_{1-6} , tales como metilo, etilo, isopropilo o n-butilo.

M es preferiblemente Zr o Hf, en especial, preferiblemente, Hf

35

Preferiblemente ambas Y se seleccionan entre arilo C_{6-20} , $-\text{NR}''_2$, $-\text{SiR}''_3$ u OSiR''_3 , donde R'' se define igual que antes.

Más preferiblemente $-\text{CH}_2\text{-Y}$ es bencilo o $-\text{CH}_2\text{-SiR}''_3$, donde R'' es alquil- C_{1-6} o aril- C_{1-10} .

Se prefieren particularmente los siguientes compuestos:

40

Bis(n-butilciclopentadienil)Hf-dibencilo,

Bis(metilciclopentadienil)Hf-dibencilo,

45

Bis(1,2-dimetilciclopentadienil)Hf-dibencilo,

Bis(n-propilciclopentadienil)Hf-dibencilo,

Bis(i-propilciclopentadienil)Hf-dibencilo,

50

Bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)Zr-dibencilo,

Bis(tetrahidroindenil)Zr-dibencilo,

55

Bis(n-butilciclopentadienil)Hf $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$,

Bis(n-propilciclopentadienil)Hf $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$,

Bis(i-propilciclopentadienil)Hf $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$

60

Bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)Zr $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$,

El compuesto que más se prefiere de todos es el Bis(n-butilciclopentadienil)Hf-dibencilo.

La preparación de los metalocenos empleados de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo de conformidad con los métodos conocidos por la bibliografía o por analogía con los mismos y está dentro de las habilidades de un idóneo en la materia.

5 Los compuestos de metaloceno de la fórmula I se pueden producir, por ejemplo tal como se describe en el documento de patente europea con el número EP 1.462.464.

10 La composición del catalizador que se usa preferiblemente en la invención comprende, además, un soporte impregnado en alumoxano, preparado al poner en contacto un alumoxano o un alumoxano modificado con sílice, como material portador inerte.

15 Existen diversos métodos para preparar el alumoxano y los alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitativos se describen en los siguientes números de patente de los Estados Unidos: 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656 y en las publicaciones europeas con los números EP-A-0 561476, EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594-218 y en el documento de patente con el número WO 94/10180, todos ellos incorporados en su totalidad en la presente por referencia.

20 Preferiblemente, los alumoxanos, en particular, el metilalumoxano o el metilalumoxano modificado, el isobutilalumoxano, por ejemplo, TIBAO (tetrakisobutilalumoxano) o HIBAO (hexaisobutilalumoxano) se emplean para impregnar el soporte. Más preferiblemente, se usa el metilalumoxano (MAO).

25 La relación molar del Al del componente alumoxano al metal del catalizador de un solo sitio se encuentra en el intervalo de entre 0,3:1 a 2000:1, preferiblemente, de 20:1 a 800:1 y, lo más preferiblemente, de 50:1 a 500:1.

30 Preferiblemente se emplea sílice como portador inerte. El área superficial, volumen del poro y el tamaño de partícula de la sílice pueden elegirse de acuerdo con los requerimientos del procedimiento de polimerización específico, donde se usarán los catalizadores. Por lo general, es posible usar partículas de sílice que tengan un área superficial variable en el intervalo de entre alrededor de 10 y aproximadamente 700 m²/g (método BET), un volumen de poro variable en el intervalo de entre alrededor de 0,1 y aproximadamente 6,0 cm³/g y un tamaño de partícula promedio variable en el intervalo de entre alrededor de 10 y aproximadamente 500 pm. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, ahumada o en cualquier otra forma.

35 Se prefiere además que el material portador esté calcinado, es decir, que se trate con calor al aire y luego, con un gas no reactivo, tal como el nitrógeno. Este tratamiento se realiza, preferiblemente, a una temperatura superior a los 100 °C, más preferiblemente, de 200 °C o mayor, por ejemplo, de 200-800 °C, en particular, de 600 °C aproximadamente. El tratamiento de calcinación se efectúa, preferiblemente, durante varias horas, por ejemplo durante 2 a 30 horas, más preferiblemente, durante unas 10 horas.

40 El soporte impregnado con alumoxano se obtiene poniendo en contacto un alumoxano con sílice y calentando a una temperatura variable de 50 °C a 100 °C. Esta sílice que contiene alumoxano se usa como soporte para el metaloceno de la fórmula (I) o (II).

45 Preferiblemente, el soporte impregnado con alumoxano contiene menos del 15,0 % en peso de aluminio, más preferiblemente, del 9,0 al 14,5 % en peso y, lo más preferiblemente, del 10,0 al 14,0 % en peso de aluminio, sobre la base del peso total del material de soporte y del alumoxano.

50 El catalizador se carga preferiblemente en el material de soporte a razón de 0,05 a 4 %, preferiblemente de 0,1 a 3,0 %, especialmente, de 0,2 a 2,0 %, en peso de material activo con relación al peso en seco del material de soporte.

55 La composición de polietileno de la invención también puede contener cantidades menores de aditivos, tales como pigmentos, agentes nucleantes, agentes antiestática, cargas, antioxidantes, auxiliares del procesamiento, etc., por lo general, en cantidades de hasta 10 % en peso, preferiblemente de hasta 5 % en peso.

Aplicaciones

60 La composición para moldeo de la invención se puede usar para formar cualquier artículo moldeado, por ejemplo, un artículo moldeado por soplado o rotomoldeo. En particular, la presente invención se refiere, además, a un artículo moldeado por inyección o compresión, que comprende la composición de polietileno, tal como se ha descrito en la presente con anterioridad. En otro aspecto, la invención provee un procedimiento para preparar el artículo moldeado por inyección o compresión, que comprende el moldeo por inyección o compresión de la composición para dar forma a un artículo, y se refiere al uso de la composición de polietileno para el moldeo por inyección o compresión.

65 Los artículos moldeados por inyección preferidos incluyen los recipientes tales como botellas, tapas y cierres, empaques para transporte, tales como cajas, cajones para mercancías, cubos etc., aplicaciones en artículos para el hogar, tales como baldes, envases para alimentos y fregaderos y artículos de empaque de paredes delgadas, tales como recipientes

plásticos con su parte superior abierta, para comidas congeladas o alimentos frescos, o para aplicaciones no alimenticias, tales como pinturas, adhesivos, cosméticos y productos farmacéuticos.

La invención se describirá ahora con referencia a las siguientes figuras y a los siguientes ejemplos no limitativos.

La figura 1 muestra la relación entre la FNCT y el MFR, donde se representa claramente que la combinación de la invención da lugar a propiedades ventajosas.

En la figura 2 graficamos la medición de Charpy a los 23 °C, contra el valor de MFR₂. Podemos lograr altos valores de Charpy con un MFR bajo (y por lo tanto, un Mw elevado), lo cual significa que podemos combinar una buena resistencia al impacto con una alta rigidez.

Sección experimental y ejemplos

1. Definiciones y métodos para las mediciones

GPC: promedios del peso molecular, distribución del peso molecular e índice de polidispersión (Mn, Mw, MWD, PDI, por sus siglas en inglés).

Los promedios del peso molecular (Mw, Mn), la distribución del peso molecular (MWD) y su amplitud, lo cual se describe por el índice de polidispersión, $PDI = Mw/Mn$ (donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se determinaron por cromatografía de permeación de gel (GPC, *gel permeation chromatography*) de acuerdo con la norma ISO 16014-4:2003 y la norma ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con un detector de índice de refracción diferencial y un viscosímetro en línea con columnas de gel TSK 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT TSK-gel de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-Di terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente, a 140 °C y a un índice de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de la solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003), con al menos 15 controles de poliestireno (PS, *polystyrene*) estándar de MWD angosto, comprendidos en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP empleadas son las indicadas en la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-4,0 mg del polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) y manteniendo por un máximo de tres horas, a una temperatura máxima de 160 °C, con agitación suave y continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

Densidad

La densidad del polímero se determinó de acuerdo con el método D de la norma ISO 1183-1987, en especímenes moldeados por compresión.

Caudal de masa

El caudal de masa (MFR, *melt flow rate*) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y está indicado en g/10 min. El MFR es una indicación de la capacidad de fluidez, y por ende, de la procesabilidad del polímero. Cuanto más elevado es el caudal de masa, 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_{190/2}), 5 kg (MFR_{190/5}) o 21,6 kg (MFR_{190/21})

Resistencia al impacto de Charpy

La resistencia al impacto de Charpy se determinó de acuerdo con la norma ISO 179:2000 en muestras con muescas en "V" de 80 x 10 x 4 mm³ a 23 °C (resistencia al impacto de Charpy (23 °C)) y a -20 °C (resistencia al impacto de Charpy (-20 °C)). Las muestras se cortaron de unas placas de 4 mm de espesor, preparadas por moldeo por compresión, de acuerdo con la norma ISO 293:2004, usando las condiciones que se definen en el capítulo 3.3 de la norma ISO 1872-2:2007.

Módulo de tracción

Como medición para la rigidez, el módulo de tracción (módulo E) de las composiciones se midió a 23 °C en especímenes moldeados por compresión, de acuerdo con la norma ISO 5272:1993. Las muestras moldeadas por compresión se cortaron de unas placas de 4 mm de espesor, se prepararon mediante moldeo por compresión de acuerdo con la norma ISO 293:2004, usando las condiciones que se definen en el capítulo 3.3 de la norma ISO 1872-2:2007. El módulo se midió a una velocidad de 1 mm/min.

Prueba de FNCT

El craqueo ambiental por tracción (ESCR, *environmental stress crack resistance*) se midió de acuerdo con el método de la prueba de propagación de fisuras (FNCT, *full notch creep test*) de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3, a 50 °C y

5 con una tensión de 6 MPa, con una profundidad de la fisura de 1 mm y donde las dimensiones de los especímenes eran de 123 mm x 6 mm, x 20 mm. El disolvente usado era Igepal CO-630 vol. 10 % en agua desionizada. Se emplearon muestras moldeadas por compresión. Las muestras se cortaron de unas placas de 6 mm de espesor, preparadas por moldeo por compresión de acuerdo con la norma ISO 293:2004, aplicando las condiciones que se definen en el capítulo 3.3 de la norma ISO 1872-2:2007.

Flujo en espiral

10 La prueba del espiral se lleva a cabo usando un aparato para moldeo por inyección Engel ES330/65 cc90, con un molde en espiral y una presión de 600, 1000 o 1400 barías.
 Diámetro del tornillo: 35 mm.
 Desplazamiento máximo del pistón: 150 cm³.
 Presión específica de la inyección: 600, 1000 o 1400 barías.
 15 Forma de la herramienta: forma ovalada; provisto por Axxicon; espesor: 2 mm; ancho: 5 mm; temperatura en la precámara y troquel: 230 °C.
 Temperatura en la zona 2/ zona 3/ zona 4/ zona 5: 230 °C/ 230 °C/ 225 °C/ 200 °C.
 Ciclo de inyección: tiempo de inyección, incluida la retención: 10 seg.
 Tiempo de enfriamiento: 15 seg.
 20 Presión de inyección: sigue del largo predeterminado del material de prueba. Presión de residencia = presión de inyección
 Velocidad del tornillo: 30 rpm.
 Presión del sistema: 10 barías.
 Trayectoria de medición: debe escogerse de manera tal que el tornillo se detenga 20 mm antes de su posición final al final de la presión de residencia.
 25 Temperatura de la herramienta: 40 °C.

La longitud del flujo en espiral puede determinarse inmediatamente después de la operación de inyección.

Contenido del comonomero

30 El contenido del comonomero de los productos obtenidos se midió de una manera conocida, de acuerdo a la espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared spectroscopy*) calibrada con ¹³C-NMR, usando un espectrómetro IR Nicolet Magna 550, junto con el software Nicolet Omnic FTIR.

35 Unas películas que tenían un espesor de aproximadamente 220 a 250 µm se moldearon por compresión desde las muestras. Se prepararon unas películas similares de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. Los espesores se midieron de al menos cinco puntos de la película. Las películas luego se frotaron con una lija para eliminar las reflexiones. Para evitar la contaminación, las películas no se tocaron con la mano. Para cada muestra y cada muestra de calibración, se prepararon al menos dos películas. Las películas se comprimieron de los
 40 pelets, usando una prensa para películas Graceby Specac, a 150 °C, usando un tiempo de precalentamiento de 3 + 2 minutos, un tiempo de compresión de 1 minuto y de 4 a 5 minutos de enfriamiento. Para cada muestra con alto peso molecular, el tiempo de precalentamiento podía prolongarse o de lo contrario, se podía incrementar la temperatura.

45 El contenido del comonomero se determinó a partir de la absorbancia en un valor de onda de aproximadamente 1378 cm⁻¹. El comonomero usando en las muestras de calibración fue el mismo que el comonomero presente en las muestras. El análisis se llevó a cabo usando una resolución de 2 cm⁻¹, una amplitud de valores de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ y una cantidad de pasadas de 128. Se ejecutaron al menos dos espectros de cada película.

50 El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro, partiendo de valores de onda variables entre 1430 y 1100 cm⁻¹. La absorbancia se mide como la altura del pico, seleccionado lo que se denomina línea de base corta o larga, o ambas. La línea de base corta se traza en alrededor de 1410-1320 cm⁻¹ a través de los puntos mínimos y la línea de base larga, entre alrededor de 1410 y 1220 cm⁻¹. Es necesario hacer calibraciones específicamente para cada tipo de línea de base. Además, el contenido de comonomeros de una muestra desconocida debe ubicarse dentro del
 55 intervalo de los contenidos del comonomero de las muestras de calibración.

2. Preparación del catalizador

Ejemplo 2.1: preparación del complejo de metalloceno

60 El complejo de catalizadores usado en los ejemplos de polimerización fue bis(n-butil-ciclopentadienil)hafnio-dibencilo, (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂, y se preparó de acuerdo con el "Ejemplo 2 de preparación de los catalizadores" del documento de patente con el número WO2005/002744, partiendo del dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)hafnio (provisto por Witco).

65 La preparación de catalizadores se realizó en un reactor discontinuo de 160 litros, en el cual se agregó una solución de complejo de metalloceno. La velocidad de mezcla fue de 40 rpm durante la reacción y de 20 rpm durante el secado. El

reactor se lavó cuidadosamente con tolueno antes de la reacción y se inertizó con nitrógeno, después de la adición de sílice

Ejemplo 2.2: preparación de la composición de catalizadores

5 Primero se suspendieron 10,0 kg de sílice activado (portador de sílice comercial, XP02485A, que tenía un tamaño de partícula promedio de 20 μm , proveedor: Grace) en 21,7 kg de tolueno seco, a temperatura ambiente. Luego, la suspensión de sílice se incorporó a 14,5 kg de 30 % en peso de metilalumoxano en tolueno (MAO, provisto por Albemarle) durante 3 horas. Con posterioridad, la mezcla de MAO/sílice se calentó a 79 °C durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente otra vez. La solución resultante se hizo reaccionar con 0,33 kg de (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ en tolueno (67,9 % en peso) durante 8 horas, a temperatura ambiente. El catalizador se secó bajo purga de nitrógeno durante 5,5 horas a 50 °C. El catalizador obtenido tenía una relación molar de Al/Hf de 200, una concentración de Hf de 0,44 % en peso y una concentración de Al de 13,2 % en peso.

15 3. Composición de polietileno para moldeo

Ejemplo 3.1 Preparación de las fracciones A, B y C

20 La fracción A de homopolímero de etileno de bajo peso molecular (fracción LMW_h), una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso medio (fracción MMW_h) y una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular (fracción HMW_c) se produjeron por separado, en una planta que tenía un reactor de prepolimerización (prepolimerizador del tipo en bucle, de 50 dm³) y un reactor en bucle 500 dm³.

25 El catalizador preparado anteriormente se colocó en el reactor de prepolimerización como una suspensión aceitosa al 15 % en peso (primol 352).

Los demás parámetros de reacción se describen en la tabla 1.

Tabla 1:

Fracción	LMW _h	MMW _h	HMW _c
Prepolimerización			
T [°C]	60	60	60
Presión [barias]	60	60	60
Material de alimentación del catalizador [g/h]	35	29,7	15,2
Material de alimentación antiestática [ppm] Octastat 3000	5	5	0
Material de alimentación de etileno [kg/h]	0	2	0
Material de alimentación de H ₂ [g/h]	0	1	0
Material de alimentación de propano [kg/h]	47	47	34
Bucle			
T [°C]	85	85	80
Presión [barias]	57	57	57
Material de alimentación de etileno [kg/h]	37	37	30
Material de alimentación de H ₂ [g/h]	8	1,8	0
Material de alimentación de hexeno [kg/h]	0	0	5
Material de alimentación de propano [kg/h]	82	82	82
C ₂ -conc. [%mol]	7,6	6,2	6,2
Relación de H ₂ /C ₂ (mol/kmol)	0,48	0,07	0,06

Relación de C ₆ /C ₂ (mol/kmol)	-	-	207
Tasa de producción [kg/h]	32,3	34,0	29,1
Propiedades			
Irganox B225 [ppm]	2000	2000	2000
MFR _{190/2} [g/10 min]	340	0,93	-
MFR _{190/21} [g/10 min]	-	17	0.89
Fracción	LMW_h	MMW_h	HMW_c
Densidad [kg/m ³]	972,4	954,5	907,4
M _w [kg/mol]	24	129	272
Contenido de C ₆ [% en peso]	-	-	8,6

3.2. Preparación de la composición de polietileno para moldeo

5 Las tres fracciones LMW_h, MMW_h y HMW_c se mezclaron en proporciones iguales (33,3 % en peso cada una) y se homogeneizaron por fusión en una extrusora.

10 La preparación del compuesto se realizó en una extrusora de dos husillos intercomunicados, corrotativa Prism TSE 16, con un diámetro del husillo D de 16 mm y una relación L/D de 25, que usaba husillos de mezcla de alta intensidad. Equipados con bloques de amasado. El perfil de temperaturas en la extensión del husillo se fijó en 210 °C / 215 °C / 220 °C / 215 °C / 210 °C, con una tasa de productividad de 1-1,5 kg/h y una velocidad del husillo de 200 RPM.

Cada composición se extruyó dos veces, para garantizar la homogenización apropiada. Las propiedades de la composición pueden observarse en la tabla 2.

15 3.3. Ejemplos comparativos

20 Las propiedades de la composición de la invención del Ejemplo 3.2 se compararon con las propiedades de un polietileno de alta densidad para moldeo bimodal comercial, de grado Borstar® MB6561 (Borealis), diseñado para el moldeo por inyección y compresión, producido por la tecnología Borstar PE (CEX 1).

Además, se usó una composición trimodal tomada del documento de patente europea con el número EP 1.772.486, Ejemplo 3, como ejemplo comparativo 2 (CEX2).

25 En el ejemplo comparativo 3, comparamos nuestra invención con un HDPE bimodal de grado para único sitio, formado a partir de un componente de homopolímero de etileno y un copolímero de etileno-hexeno

Las propiedades de las composiciones pueden observarse en la Tabla 2.

Tabla 2:

	Ejemplo 10 de la invención	CEX1 (MB6561)	CEX2 (EP1772486, Ej.3)	CEX3 Bimodal SSC (homo/C6)
Densidad [kg/m ³]	951,9	956	952,9	959
MFR _{190/2} [g/10 min]	0,9	1,5	0,91	0,9
Módulo de tracción [MPa]	990	900	820	1000
Impacto de Charpy (+23 °C), [kJ/m ²]	38	9,4	28	16,4
Impacto de Charpy (-20 °C), [kJ/m ²]	16,8	3,5	12	25
FNCT (50 °C, 6 MPa), [h]	30	20	-	9

ES 2 394 253 T3

Flujo en espiral (600/1000/1140 bar) [cm]	20,7/32,0/43	29/42/56	25,6/38,8/50,9	24/36/48
--	--------------	----------	----------------	----------

Los datos de la tabla 2 se graficaron en las figuras 1-2. La figura 1 muestra la relación entre FNCT y MFR, que demuestra claramente que la combinación de la invención da origen a propiedades ventajosas.

- 5 En la figura 2, graficamos la medición de la resistencia al impacto de Charpy a los 23 °C contra el valor de MFR₂. También podemos alcanzar altos valores de módulo con un MFR bajo (y por ende, un alto Mw), lo cual implica que podemos combinar una buena resistencia al impacto con una alta rigidez.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno de alta densidad para moldeo, que tiene una distribución de peso molecular multimodal, que posee una densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C, comprendida en el intervalo de 945 a 965 kg/m³ y un MFR_{190/2} de acuerdo con la norma ISO 1133, comprendido en el intervalo de 0,05 a 25 g/10 min, donde dicha composición de polietileno para moldeo comprende al menos tres fracciones de polímero de etileno, las cuales poseen diferentes pesos moleculares, a saber:
- 5 A) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular, con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 15 a 40 kg/mol;
- 10 B) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de peso molecular medio, con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 70 a 180 kg/mol y
- 15 C) del 15 al 50 % en peso de una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular, con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 200 a 400 kg/mol;
- y donde la composición tiene:
- un módulo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2: 1993, medido en muestras moldeadas por compresión, de al menos 800 MPa;
- 20 una resistencia al impacto de Charpy CIS (23 °C) de acuerdo con la norma ISO 179:2000 medida en muestras con muesca en "V" producidas mediante moldeo por compresión de al menos 30 kJ/m² y
- 25 una resistencia al craqueo ambiental por tracción ESCR medida como una prueba de propagación de fisuras FNCT de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3, a 50 °C y 6 MPa, de al menos 20 h.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una resistencia al impacto de Charpy (- 20 °C) de acuerdo con la norma ISO 179:2000 medida en muestras con muescas en "V" producidas por moldeo por compresión de al menos 10 kJ/m².
- 30 3. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual hay al menos 20 % en peso de cada fracción A), B) y C).
4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual el componente B tiene una densidad de 940 a 965 kg/m³.
- 35 5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual el componente C tiene una densidad menor que 915 kg/m³.
- 40 6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual la fracción C es un copolímero de etileno-hexeno.
7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual la fracción C forma al menos 25 % en peso de la composición.
- 45 8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que tiene una resistencia al craqueo ambiental por tracción ESCR medida como una prueba de propagación de fisuras FNCT de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3 a 50 °C y 6 MPa, de al menos 20 h.
- 50 9. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual las fracciones A, B y C se fabrican usando un catalizador de sitio único.
10. Un artículo moldeado que comprende una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente.
- 55 11. El uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la fabricación de un artículo moldeado, en particular un artículo moldeado por compresión o un artículo moldeado por inyección.
12. Una composición de polietileno de alta densidad para moldeo, que tiene una distribución del peso molecular multimodal, que tiene una densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C, comprendida en el intervalo de 945 a 965 kg/m³ y un MFR_{190/2} de acuerdo con la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 0,05 a 25 g/10 min, donde dicha composición de polietileno para moldeo comprende al menos tres fracciones de polímero de etileno, las cuales poseen diferentes pesos moleculares:
- 60 A) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular con un MFR_{190/2} de 50 a 1000 g/10 min.
- 65

ES 2 394 253 T3

- B) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de peso molecular medio con un $MFR_{190/21}$ de 6 a 50 g/10 min y
- 5 C) del 15 al 50 % en peso de una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular con un $MFR_{190/21}$ de 0,05 a 5 g/10 min;
- y donde la composición tiene:
- 10 un módulo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2: 1993, medido en muestras moldeadas por compresión, de al menos 800 MPa;
- una resistencia al impacto de Charpy CIS (23 °C) de acuerdo con la norma ISO 179:2000 medida en muestras con muesca en "V" producidas mediante moldeo por compresión de al menos 30 kJ/m² y
- 15 una resistencia al craqueo ambiental por tracción ESCR medida como una prueba de propagación de fisuras FNCT de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3 at 50 °C y 6 MPa, de al menos 20 h.
13. Un procedimiento para la fabricación de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende mezclar lo siguiente:
- 20 A) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 15 a 40 kg/mol;
- 25 B) del 15 al 50 % en peso de una fracción de homopolímero de etileno de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 70 a 180 kg/mol y
- C) del 15 al 50 % en peso de una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso Mw comprendido en el intervalo de 200 a 400 kg/mol, para formar una composición de polietileno de alta densidad para moldeo que tiene una distribución de peso molecular multimodal,
- 30 una densidad de acuerdo con la norma ISO 1183 a 23 °C, comprendida en el intervalo de 945 a 965 kg/m³ y un $MFR_{190/2}$ de acuerdo con la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 0,05 a 25 g/10 min,
- 35 un módulo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2: 1993, medido en muestras moldeadas por compresión, de al menos 800 MPa;
- una resistencia al impacto de Charpy CIS (23 °C) de acuerdo con la norma ISO 179:2000 medida en muestras con muesca en "V" producidas mediante moldeo por compresión de al menos 30 kJ/m² y
- 40 una resistencia al craqueo ambiental por tracción ESCR medida como una prueba de propagación de fisuras FNCT de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3 a 50 °C y 6 MPa, de al menos 20 h.

