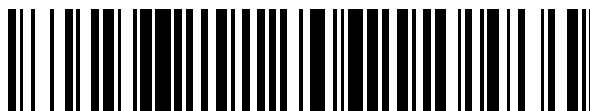


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 856**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2010 E 10167618 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2402391**

54 Título: **Composición de polietileno bimodal para artículos moldeados por inyección**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**KULSHRESHTHA, BHAWNA;
MONNISSEN, LUC y
BLAYAC, LAURENT**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 430 856 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno bimodal para artículos moldeados por inyección

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición de polietileno para artículos moldeados por inyección, en particular para tapones y artículos de cierre.

10 **[0002]** El uso de polietileno bimodal en la fabricación de artículos moldeados por inyección, como tapones y cierres para botellas, es conocido. Para que resulte adecuado para su uso en estas aplicaciones, es necesario usar polietileno de alta densidad (HDPE) con el fin de proporcionar la suficiente rigidez en el tapón.

15 **[0003]** El documento EP 1 146 077 A describe una composición de HDPE bimodal para producir artículos moldeados con un módulo de elasticidad incrementado y una alta ESCR, que comprende un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y alfa-olefina el cual comprende

- i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y
- ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular y un agente nucleante.

20 **[0004]** Según el documento EP 1 146 077 A, los agentes nucleantes más eficaces son aquellos que contienen un grupo orgánico y un grupo polar y que son insolubles en el HDPE, tales como ácidos aromáticos mono- o policarboxílicos o sales de los mismos, con lo cual un agente nucleante particularmente eficaz es benzoato sódico.

25 **[0005]** El documento EP 1 278 797 A describe una composición de poliolefina adecuada para producir tapones para botellas mediante moldeo por inyección, que comprende un polietileno con una densidad mayor que 940 kg/m^3 y por lo menos una amida de ácido graso saturado que contiene entre 8 y 30 átomos de carbono. Preferentemente, esta amida de ácido graso saturado es behenamida.

30 **[0006]** Se sabe en el estado de la técnica que la adición de dichas amidas de ácido graso reduce el coeficiente de fricción, respectivamente la fricción entre un primer artículo fabricado a partir de una poliolefina y otro artículo que esté en contacto con el primero, en particular para evitar la fricción entre un tapón de poliolefina y una botella, con el fin de facilitar el desenroscado del tapón.

35 **[0007]** Tal como se ha mencionado anteriormente, se conoce el uso de polietileno multimodal en la fabricación de artículos moldeados por inyección.

40 **[0008]** El moldeo por inyección se puede usar para realizar una amplia variedad de artículos incluyendo artículos que tienen formas relativamente complejas y una variedad de tamaños. El moldeo por inyección es adecuado, por ejemplo, para la fabricación de artículos usados como tapones y cierres para aplicaciones alimenticias y de bebidas, tales como para botellas que contienen bebidas carbonatadas o no carbonatadas, o para aplicaciones no alimenticias como envases para cosméticos y productos farmacéuticos.

45 **[0009]** El ciclo de moldeo por inyección se puede descomponer en tres fases: llenado, compactación-mantenimiento y enfriamiento. Con el fin de mejorar la eficiencia del proceso, se tiene como objetivo una reducción del tiempo del ciclo de producción. La reducción del tiempo del ciclo se puede lograr en parte induciendo en la resina una T_c (temperatura de cristalización) mayor, que permita que la resina fundida se endurezca a una temperatura más alta. Esto hace que disminuya el tiempo de enfriamiento necesario y facilita la expulsión del artículo del molde a una velocidad mayor.

50 **[0010]** A partir del documento WO 2005/103132 se sabe que el uso de talco como agente nucleante para polietileno lineal de baja densidad provoca un aumento de la temperatura de cristalización, lo cual conduce así adicionalmente a la reducción deseada del tiempo del ciclo.

55 **[0011]** Aunque se ha llevado a cabo mucho trabajo de desarrollo en el sector del polietileno, sigue existiendo una necesidad de composiciones mejoradas de polietileno adecuadas para su uso en el moldeo por inyección, en particular para tapones y cierres, que reduzca tanto el tiempo del ciclo del proceso de moldeo por inyección como el coeficiente de fricción todavía más en comparación con composiciones de polietileno conocidas a partir del estado de la técnica.

60 **[0012]** En actualidad se ha observado que usando HDPE bimodal en combinación con talco como agente nucleante y behenamida como agente deslizante, se puede obtener una composición de moldeo de HDPE con efectos inesperados y sinérgicos sobre la temperatura de cristalización y el coeficiente de fricción de la composición.

[0013] Por consiguiente, la descripción da a conocer, en una primera realización, una composición de polietileno bimodal de alta densidad para producir artículos moldeados, que comprende

a) entre un 92,6 y un 99,4% en peso de la composición de un polímero bimodal de alta densidad que comprende un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y alfa-olefina (COMPONENTE A) en combinación con

b) entre un 0,5 y un 2% en peso de la composición de un agente alfanucleante (COMPONENTE B),

c) entre un 0,05 y un 0,4% en peso de la composición de un agente deslizante que es una amida primaria de ácido graso, (COMPONENTE C) y

d) entre un 0,05 y un 5 % en peso de la composición de uno o más aditivos seleccionados de entre antioxidantes, eliminadores de ácido, pigmentos y estabilizadores de UV (COMPONENTE D)

[0014] La presente invención proporciona una composición de polietileno bimodal de alta densidad para producir artículos moldeados, que comprende

a) entre un 92,6 y un 99,4% en peso de la composición de un polímero bimodal de alta densidad que comprende un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y alfa-olefina (COMPONENTE A) en combinación con

b) entre un 0,5 y un 2% en peso de la composición de un agente alfanucleante (COMPONENTE B), seleccionado del grupo compuesto por aditivos inorgánicos, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, dibencilidensorbitoles o sus derivados C1-C8-alkilsustituidos, sales de diésteres de ácido fosfórico, derivados de nonitol, polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano,

c) entre un 0,05 y un 0,4% en peso de la composición de un agente deslizante que es una amida primaria de ácido graso, (COMPONENTE C) seleccionada del grupo compuesto por amidas primarias de ácidos grasos saturados lineales que contienen entre 10 y 25 átomos de carbono y mezclas de las mismas y

d) entre un 0,05 y un 5% en peso de la composición de uno o más aditivos seleccionados de entre antioxidantes, eliminadores de ácido, pigmentos y estabilizadores de UV (COMPONENTE D).

Componente A:

[0015] La composición según la invención, que es un polímero bimodal de alta densidad, comprende por lo tanto, como primer COMPONENTE A, un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y alfa-olefina, que comprende

i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y

ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular.

[0016] Habitualmente, a una composición de polietileno que comprende por lo menos dos fracciones de polietileno, que se han producido bajo diferentes condiciones de polimerización que dan como resultado diferentes pesos moleculares (medios en peso) y distribuciones de pesos moleculares para las fracciones, se le hace referencia como "multimodal". Por consiguiente, en este sentido las composiciones de la invención son polietilenos multimodales. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas por las que está compuesta la composición. Por lo tanto, a una composición compuesta por solamente dos fracciones se le denomina "bimodal".

[0017] La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de dicho polietileno multimodal, presentará dos o más máximos o por lo menos se ensanchará de forma diferenciada en comparación con las curvas correspondientes a las fracciones individuales.

[0018] Por ejemplo, si un polímero se produce en un proceso secuencial de múltiples fases, utilizando reactores acoplados en serie y usando condiciones diferentes en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una de ellas, su distribución de peso molecular y su peso molecular medio en peso propios. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de un polímero de este tipo, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto polimérico resultante total, generando habitualmente una curva con dos o más máximos diferenciados.

[0019] La alfa-olefina del copolímero antes mencionado de etileno y alfa-olefina se selecciona adecuadamente de entre propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno y olefinas cíclicas, situándose típicamente su contenido entre el 0,1 y el 10% en peso.

[0020] Son copolímeros preferidos 1-buteno y 1-hexeno, siendo el más preferido 1-buteno. El contenido del copolímero está preferentemente entre el 0,2 y el 1,0% en peso.

- 5 **[0021]** Las fracciones (i) y (ii) pueden ser ambas copolímeros de etileno u homopolímeros de etileno, aunque preferentemente por lo menos una de las fracciones es un copolímero de etileno.
- 5 **[0022]** Preferentemente, el Componente A comprende un homopolímero de etileno y un Componente de copolímero de etileno.
- 10 **[0023]** Cuando uno de los Componentes sea un homopolímero de etileno, el mismo es preferentemente el Componente con el menor peso molecular medio en peso (M_w), es decir, fracción (i).
- 10 **[0024]** La fracción de bajo peso molecular (i) tiene preferentemente un MFR_2 de 10 g/10 minutos o mayor, más preferentemente de 50 g/10 minutos o mayor, y de la forma más preferentemente de 100 g/10 minutos o mayor. Además, la fracción (i) preferentemente tiene un MFR_2 de 1.000 g/10 minutos o menor, preferentemente 800 g/10 minutos o menor, y de la forma más preferente 600 g/10 minutos o menor.
- 15 **[0025]** De la forma más preferente, la fracción de bajo peso molecular (i) tiene un MFR_2 en el intervalo de entre 300 y 500 g/10 minutos.
- 20 **[0026]** Preferentemente, la fracción (i) es un homopolímero de etileno con una densidad mayor que 960 kg/m^3 , más preferentemente mayor que entre 960 kg/m^3 y 980 kg/m^3 , todavía más preferentemente entre 965 kg/m^3 y 975 kg/m^3 .
- 20 **[0027]** El homopolímero de etileno puede contener cantidades de trazas de comonómeros contaminantes, por ejemplo, comonómeros de alfa-olefina. La expresión homopolímero de etileno, tal como se usa en la presente, se refiere a un polímero de etileno que contiene por lo menos un 99 por ciento en peso de unidades de etileno.
- 25 **[0028]** La fracción de peso molecular mayor (ii) preferentemente es un homo- o copolímero de etileno con una densidad y un MFR_2 menores que para la fracción (i). El MFR_2 y la densidad son tales que el Componente A final tiene las propiedades deseadas según se describe posteriormente de forma detallada.
- 30 **[0029]** De la forma más preferente, la fracción (ii) es un copolímero.
- 30 **[0030]** Se prefiere adicionalmente que la relación de pesos de la fracción (i) con respecto a la fracción (ii) en el Componente A se sitúe en el intervalo de entre 30:70 y 70:30, más preferentemente entre 35:65 y 65:35, de la forma más preferente entre 40:60 y 60:40.
- 35 **[0031]** Cuando en el presente documento se proporcionan características de fracciones (i) y/o (ii) de la composición de la presente invención, estos valores son en general válidos para los casos en los cuales los mismos se pueden medir directamente sobre la fracción respectiva, por ejemplo, cuando la fracción se produce aparte o se produce en la primera fase de un proceso de múltiples fases.
- 40 **[0032]** No obstante, la composición también se puede producir y preferentemente se produce en un proceso de múltiples fases en donde, por ejemplo, las fracciones (i) y (ii) se producen en fases posteriores. En tal caso, las propiedades de las fracciones producidas en la segunda etapa (o etapas posteriores) del proceso de múltiples fases se pueden determinar a partir de polímeros, los cuales se producen por separado en una única fase aplicando condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura, presiones parciales de los reactivos/diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción idénticos) con respecto a la fase del proceso de múltiples fases en la cual se produce la fracción, y usando un catalizador en el cual no hay presente ningún polímero producido previamente. Alternativamente, las propiedades de las fracciones producidas en una fase superior del proceso de múltiples fases también se pueden calcular, por ejemplo, de acuerdo con B. Hagström, *Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme*, Gotenburgo, 19 a 21 de agosto, 1997, 4:13.
- 45 **[0033]** Por lo tanto, aunque no son medibles directamente en los productos del proceso de múltiples fases, las propiedades de las fracciones producidas en fases superiores de dicho proceso de múltiples fases se pueden determinar aplicando cualquiera de los métodos mencionados o ambos métodos. Los expertos podrán seleccionar el método apropiado.
- 50 **[0034]** El componente A es, tal como se ha mencionado anteriormente, un HDPE bimodal.
- 55 **[0035]** La densidad del Componente A preferentemente es 930 kg/m^3 o mayor, más preferentemente es 940 kg/m^3 o mayor, todavía más preferentemente es 945 kg/m^3 o mayor, aún más preferentemente es 950 kg/m^3 o mayor, y de la forma más preferente es 952 kg/m^3 o mayor.
- 60 **[0036]** Además, la densidad del Componente A preferentemente es 980 kg/m^3 o menor, más preferentemente es 975 kg/m^3 o menor, todavía más preferentemente es 965 kg/m^3 o menor y de la forma más preferente es 960 kg/m^3 o menor.

- [0037] De este modo, el Componente A de polietileno de alta densidad preferentemente tiene una densidad en el intervalo de entre 945 y 975 kg/m³ y más preferentemente de entre 952 y 960 kg/m³.
- 5 [0038] El Componente A preferentemente tiene un MFR₂ de 0,3 g/10 minutos o mayor, más preferentemente de 0,5 g/10 minutos o mayor y de la forma más preferente de 0,8 g/10 minutos o mayor.
- [0039] Además, el Componente A preferentemente tiene un MFR₂ de 25 g/10 minutos o inferior, más preferentemente de 15 g/10 minutos o inferior, todavía más preferentemente de 5 g/10 minutos o inferior y, de la forma más preferente, de 2 g/10 minutos o inferior.
- 10 [0040] De este modo, el Componente A de polietileno de alta densidad tiene un MFR₂ en el intervalo de entre 0,5 y 5 g/10 minutos y, más preferentemente, de entre 0,8 y 2 g/10 minutos.
- [0041] El Componente A de polietileno preferentemente tiene una distribución de peso molecular MWD, que es la relación de peso molecular medio en peso M_w y el peso molecular medio en número M_n, de 10 ó mayor, más preferentemente de 15 ó mayor, todavía más preferentemente de 17 ó mayor, todavía más preferentemente de 20 ó mayor, y, de la forma más preferente, de 22 ó mayor.
- 15 [0042] Además, el Componente A tiene una MWD de 60 ó inferior, más preferentemente de 40 ó inferior, todavía más preferentemente de 35 ó inferior y, de la forma más preferente, de 30 ó inferior.
- [0043] De este modo, el Componente A de alta densidad tiene preferentemente una MWD en el intervalo de entre 10 y 35 y, más preferentemente, de entre 15 y 30.
- 20 [0044] Se pueden utilizar diferentes reacciones de polimerización y sistemas catalizadores para producir el Componente A de polietileno de alta densidad.
- [0045] Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como Ziegler-Natta (ZN), metallocenos, no metallocenos, catalizadores de Cr, etcétera.
- 30 [0046] En una realización preferida, el polímero de HDPE bimodal se prepara usando un catalizador Ziegler Natta (ZN), por ejemplo, un catalizador ZN convencional.
- [0047] Los catalizadores Ziegler-Natta preferidos comprenden un Componente de metal de transición y un activador. El Componente de metal de transición comprende un metal del Grupo 4 ó 5 del Sistema Periódico (IUPAC) como metal activo. Adicionalmente, puede contener otros metales o elementos, como elementos de los Grupos 2, 13 y 17. Preferentemente, el Componente de metal de transición es un sólido. Más preferentemente, el mismo se ha sustentado sobre un material de soporte, tal como un portador de óxido inorgánico o haluro de magnesio. Se proporcionan ejemplos de dichos catalizadores, entre otros, en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, EP 0 810 235; EP 0 688 794 y WO 99/51646.
- 35 [0048] En una realización, se usa un catalizador de tipo Ziegler Natta, en el que los Componentes activos se dispersan y solidifican dentro de un soporte basado en Mg mediante un método de emulsión/solidificación adaptado para catalizadores de polietileno, por ejemplo, según se da a conocer en el documento WO 03/106510 de Borealis, por ejemplo, de acuerdo con los principios proporcionados en sus reivindicaciones.
- 45 [0049] En otra realización preferible, el catalizador es un catalizador sobre soporte que no es de sílice, es decir, los Componentes Activos no se sustentan sobre un soporte de sílice externo. Preferentemente, el material de soporte del catalizador es un material de soporte basado en Mg. Se describen ejemplos de dichos catalizadores Ziegler Natta preferidos en el documento EP 0 810 235.
- 50 [0050] Todavía en otra realización preferible de la invención, la composición de polietileno se produce usando un catalizador ZN dado a conocer en el documento EP 688794.
- [0051] También se pueden usar cocatalizadores, soportes, portadores y dadores de electrones convencionales.
- 55 [0052] La forma según la cual se produce el Componente A de polietileno de alta densidad de la invención no es crítica para la presente invención. El Componente A se puede producir mediante mezclado mecánico de las fracciones individuales (i) y (ii), por reactor o mezclado en situ, mediante combinaciones de estos dos procesos u otros medios que logren una homogeneización apropiada.
- 60 [0053] Por ejemplo, la composición se puede preparar mediante mezclado mecánico de las dos fracciones en la cantidad deseada, por ejemplo, usando un aparato convencional de composición o mezcla, como un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble husillo.

5 **[0054]** Las fracciones (i) y (ii) usadas para el mezclado mecánico se preparan por separado con cualquier método convencional de homopolimerización, respectivamente copolimerización, de etileno, por ejemplo, en fase gaseosa, fase de suspensión, fase líquida (en masa) usando reactores convencionales, tales como un reactor de bucle, un reactor de fase gaseosa, un reactor semi-discontinuo o discontinuo, en presencia de un catalizador de polimerización.

10 **[0055]** La composición también se puede producir mediante mezclado *in situ* de las fracciones (i) y (ii). Mediante el mezclado *in situ*, se pretende la producción de un polímero bimodal en la que las fracciones se producen simultáneamente en una fase de reacción (por ejemplo, usando diferentes catalizadores) y/o se producen en un proceso de dos fases.

15 **[0056]** Un proceso de dos fases se define como un proceso de polimerización en el cual se produce un polímero de comprende dos fracciones produciendo cada fracción en una fase de reacción aparte, habitualmente con condiciones de reacción diferentes en cada fase, en presencia del producto de reacción de la fase previa, que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización usadas en cada fase pueden conllevar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno.

20 **[0057]** Dichas reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno incluyen, aunque sin limitarse a las mismas, polimerización de fase gaseosa, polimerización de fase de suspensión, polimerización de fase líquida y combinaciones de las mismas usando reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, y reactores discontinuos en serie, o en serie y paralelo. El sistema de polimerización usado en la presente invención es preferentemente un sistema de polimerización secuencial dual. Los ejemplos de sistema de polimerización secuencial dual incluyen, aunque sin limitarse a las mismas, polimerización de fase gaseosa/polimerización de fase gaseosa; polimerización de fase gaseosa/polimerización de fase líquida; polimerización de fase líquida/polimerización de fase gaseosa; polimerización de fase líquida/polimerización de fase líquida; polimerización de fase en suspensión/polimerización de fase en suspensión; polimerización de fase líquida/polimerización de fase en suspensión; polimerización de fase en suspensión/polimerización de fase líquida; polimerización de fase en suspensión/polimerización de fase gaseosa; y polimerización de fase gaseosa/polimerización de fase en suspensión.

30 **[0058]** Los sistemas preferidos de polimerización secuencial dual son polimerización de fase líquida/polimerización de fase líquida, polimerización de fase en suspensión/polimerización de fase en suspensión, polimerización de fase gaseosa/polimerización de fase gaseosa o polimerización de fase en suspensión/polimerización de fase gaseosa.

35 **[0059]** El primer Componente, es decir, el polímero de etileno de bajo peso molecular (fracción (i)), se puede producir en la primera fase del sistema de polimerización secuencial dual, y el segundo Componente, es decir, el polímero de etileno de alto peso molecular (fracción (ii)), se puede preparar en la segunda fase del sistema de polimerización secuencial dual. Alternativamente, el segundo Componente, es decir el polímero de etileno de alto peso molecular (fracción (ii)), se puede realizar en la primera fase del sistema de polimerización secuencial dual, y el primer Componente, es decir el polímero de etileno de bajo peso molecular (fracción (i)), se puede realizar en la segunda fase del sistema de polimerización secuencial dual.

40 **[0060]** A efectos de la presente exposición, el reactor, en el cual las condiciones son propicias para realizar el primer Componente, se conoce como primer reactor. Alternativamente, el reactor en el cual las condiciones son propicias para realizar el segundo Componente se conoce como segundo reactor.

45 **[0061]** Preferentemente, las fases principales de polimerización del proceso de múltiples fases para producir la composición según la invención son tales como se describe en el documento EP 517 868, es decir, la producción de las fracciones (i) y (ii) se lleva a cabo como una combinación de polimerización en suspensión para la fracción (i)/polimerización de fase gaseosa para la fracción (ii). La polimerización en suspensión se lleva a cabo preferentemente en un reactor denominado de bucle. De forma preferente adicionalmente, la etapa de polimerización en suspensión precede a la etapa de fase gaseosa. Dicho proceso de múltiples fases se conoce con el nombre de proceso PE de Borstar®.

50 **[0062]** Otro proceso preferido de múltiples fases para producir la composición según la invención es el proceso de tanques de suspensión dual de Mitsui CX o Hostalen.

55 **[0063]** De forma opcional y ventajosa, las fases principales de polimerización pueden venir precedidas por una prepolimerización, en cuyo caso se produce hasta el 20% en peso, preferentemente entre el 1 y el 10% en peso, más preferentemente entre el 1 y el 5% en peso, de la composición total. El prepólímero es preferentemente un homopolímero de etileno (PE de Alta Densidad). En la prepolimerización, preferentemente la totalidad del catalizador se carga en un reactor de bucle y la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización en suspensión. Dicha prepolimerización conduce a la producción de partículas menos finas en los siguientes reactores y a la obtención de un producto más homogéneo al final.

- 5 **[0064]** El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros de los dos reactores principales, formando conjuntamente las diferentes curvas de distribución de pesos moleculares de estos polímeros una curva de distribución de pesos moleculares que presenta un máximo amplio, es decir, el producto final es una mezcla polimérica bimodal.
- 10 **[0065]** Se prefiere que la resina de base, es decir, la totalidad de todos los constituyentes poliméricos, de la composición según la invención sea una mezcla de polietileno bimodal compuesta por las fracciones (i) y (ii), comprendiendo adicionalmente de forma opcional una pequeña fracción de prepolymerización en la cantidad según se ha descrito anteriormente.
- 15 **[0066]** Se prefiere también que esta mezcla polimérica bimodal se haya producido mediante polimerización tal como se ha descrito anteriormente bajo diferentes condiciones de polimerización en dos reactores de polimerización conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción así obtenida, lo más preferible es que la polimerización se lleve a cabo en una combinación de un reactor de bucle/un reactor de fase gaseosa o en una combinación de tanque de suspensión agitado/tanque de suspensión agitado.
- 20 **[0067]** Preferentemente, las condiciones de polimerización en el método preferido de dos fases se selecciona de manera que el polímero de peso molecular comparativamente bajo que no presenta ningún contenido de comonómeros se produzca en una fase, preferentemente la primera fase, debido a un alto contenido de agente de transferencia de cadena (gas hidrógeno), mientras que el polímero de alto peso molecular que presenta un contenido de comonómero se produce en otra fase, preferentemente la segunda fase. No obstante, el orden de estas fases se puede invertir.
- 25 **[0068]** El Componente A se puede combinar con el Componente D para formar una composición.
- [0069]** Esta composición se define como Componente A'.
- 30 **[0070]** La Composición A' tiene una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental ESCR (ASTM D-1693, Condición B, 10% Igepal), de 40 h o mayor, preferentemente 60 h o mayor, más preferentemente de 80 h o mayor, todavía más preferentemente de 100 h o mayor, y de la forma más preferente de 200 h o mayor.
- [0071]** La ESCR de la Composición A' puede ser de hasta 300 h o incluso de hasta 400 h.
- 35 **[0072]** Preferentemente, la ESCR de la Composición A' está en el intervalo de entre 100 h y 400 h, preferentemente de entre 200 y 300 h.
- [0073]** Preferentemente, el Componente A' de la invención tiene un módulo de tracción de por lo menos 800 MPa, más preferentemente de por lo menos 825 MPa, más preferentemente por lo menos 850 MPa y, de la forma más preferente, por lo menos 900 MPa.
- 40 **[0074]** Típicamente, un límite superior para el módulo de tracción es 1.000 MPa o incluso 1.200 MPa.
- [0075]** Un intervalo típico para el módulo de tracción es entre 850 y 1.200 MPa, preferentemente entre 900 y 1.000 MPa.
- 45 **[0076]** Preferentemente, el Componente A' de la invención tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) de 4 kJ/m² o mayor, más preferentemente 5 kJ/m² o mayor, todavía más preferentemente 7 kJ/m² o mayor y, de la forma más preferente, 8 kJ/m² o mayor.
- 50 **[0077]** Además, el Componente A' tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) de hasta 15 kJ/m² o incluso hasta 20 kJ/m².
- [0078]** Preferentemente, el Componente A' tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) en el intervalo de entre 7 y 20 kJ/m², preferentemente en el intervalo de entre 8 y 15 kJ/m².
- 55 **[0079]** Adicionalmente el Componente A' tiene preferentemente una resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) de 2 kJ/m² o mayor, más preferentemente de 2,5 kJ/m² o mayor, todavía más preferentemente de 3 kJ/m² o mayor y, de la forma más preferente, de 3,5 kJ/m² o mayor.
- 60 **[0080]** El Componente A' tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) de hasta 8 kJ/m², más preferentemente de hasta 10 kJ/m².
- [0081]** Preferentemente, el Componente A' tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) en el intervalo de entre 3 y 10 kJ/m², preferentemente en el intervalo de entre 3,5 y 8 kJ/m².

Componente B

[0082] La composición de la invención contiene además un agente alfanucleante.

5 [0083] Son ejemplos de agentes alfa-nucleantes adecuados

- aditivos inorgánicos tales como talco, sílice o caolín;
- sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, por ejemplo, benzoato sódico o tertbutilbenzoato de aluminio;
- dibencilidensorbitol o sus derivados C₁-C₈ alquil-sustituídos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol;
- sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilénbis (4,6,-di-terbutilfenil) fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metilén-bis(4,6-di-tbutilfenil)]fosfato de aluminio;
- derivados de nonitol como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O[(4-propilfenil)metilén]-nonitol o
- polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano

15

[0084] Los agentes alfa-nucleantes preferidos son agentes nucleantes inorgánicos, más preferentemente se usa talco como agente nucleante.

20

[0085] Se pueden usar tipos diferentes de talco, como talco con una alta relación de aspecto, talco en polvo fino y talco compactado o mezclas de los mismos.

[0086] Antes de formar la composición, el talco usado tiene un tamaño de partícula d₉₅ de 50 micras o menor, preferentemente 25 micras o menor, y, de la forma más preferente, 15 micras o menor, medido mediante difracción láser según la ISO 13320-1:1999.

25

[0087] Preferentemente, el tamaño de partícula d₉₅ antes de formar la composición del Componente (B) preferentemente no es menor que 1 micra, más preferentemente no menor que 2 micras, medido mediante difracción láser según la ISO 13320-1:1999.

30

[0088] Además, el tamaño medio de partícula d₅₀ se puede seleccionar entre 0,5 y 40 μm, preferentemente entre 0,7 y 20 μm y más preferentemente entre 1,0 y 10 μm, medido por difracción láser según la ISO 13320-1:1999.

[0089] El tamaño medio (o mediano) de partícula es el diámetro de las partículas en el que el 50% de las partículas son más grandes y el 50% son más pequeñas. Se indica como d₅₀ ó D₅₀.

35

[0090] Preferentemente, el talco tiene una superficie específica (BET) antes de formar la composición, de por lo menos 5,0 m²/g, más preferentemente de por lo menos 7,0 m²/g y, de la forma más preferente, de por lo menos 9,0 m²/g, determinada según la DIN 66131/2. Habitualmente, dicha área superficial no será mayor que 100,0 m²/g.

40

[0091] Preferentemente, el talco tiene una relación de aspecto media antes de formar la composición, definida como la relación entre las dimensiones medias mayor y más pequeña del talco antes de formar la composición de polipropileno, de por lo menos 5,0, todavía más preferentemente de por lo menos 7,5 y, de la forma más preferente, de por lo menos 10,0. Habitualmente, la relación de aspecto media no será mayor que 50,0.

45

[0092] La relación de aspecto media se mide de acuerdo con el método definido detalladamente en la parte experimental.

[0093] Antes de adicionar el talco, el mismo se puede tratar con varios agentes de tratamiento superficial, tales como agentes de acoplamiento de titanato orgánico, agentes de acoplamiento de silano, ácidos grasos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, y similares, según una manera conocida en el estado de la técnica. El talco también se puede adicionar sin tratamiento superficial.

50

[0094] Preferentemente, el talco se adiciona sin tratamiento superficial.

55

[0095] Son ejemplos de talcos adecuados comercialmente disponibles Tital 15 (Ankerport), Tital 10 (Ankerport), Luzenac A7 (Luzenac), Jetfine 3CA (Lucenac, Rio Tinto), HAR T84 (Lucenac, Rio Tinto), etc.

Componente C

60

[0096] La composición de la invención contiene además un agente deslizante, que, en el caso de la presente invención, es de una amida primaria de ácido graso.

[0097] Preferentemente, la amida primaria de ácido graso se selecciona de entre amidas de ácidos grasos saturados lineales que contienen entre 10 y 25 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

5 **[0098]** Por consiguiente, el agente deslizante se selecciona preferentemente del grupo compuesto por amida cis-13-docosenoica o erucamida (n.º CAS 112-84-5; 337,6 g/mol), cis-9-octadecenoamida u oleamida (n.º CAS 301-02-0; 281,5 g/mol) octadecanoilamida o estereamida (n.º CAS 124-26-5; 283,5 g/mol), docosanamida o behenamida (n.º CAS 3061-75-4; 339,5 g/mol), N,N'-etilen-bis-estearamida (n.º CAS 110-30-5; 588 g/mol), N-octadecil-13-docosenamida (n.º CAS 10094-45-8; 590 g/mol), y oleilpalmitamida (n.º CAS 16260-09-6; 503 g/mol).

[0099] Se prefieren especialmente behenamida y/o erucamida; se usa más preferentemente behenamida.

10 **Componente D**

[0100] La composición según la presente invención contiene además uno o más aditivos seleccionados de entre antioxidantes, eliminadores de ácido, pigmentos y estabilizadores de UV.

15 **[0101]** Preferentemente, como Componente D, se usa un antioxidante y/o un eliminador de ácido.

[0102] Los antioxidantes (AO) se pueden seleccionar del grupo de fenoles estéricamente impedidos, fosfitos/fosfonitos, azufre que contenga Lactona AO, aminas aromáticas, estabilizadores de aminas impedidas (conocidos principalmente como estabilizadores de UV), HAS o mezclas de los mismos.

20 **[0103]** Los antioxidantes, tales como Irgafos® 168, Irganox® 1010 ó Doverphos® S-9228, se usan comúnmente para proteger el polímero de la degradación térmica y/u oxidativa. Irganox® 1010 es tetraquis (metileno (3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato), el cual está disponible comercialmente en Ciba Geigy Inc. Irgafos® 168 es tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito, el cual está disponible comercialmente en Ciba Geigy Inc.

25 **[0104]** Doverphos® S-9228 es difosfito de Bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, el cual está disponible comercialmente en Dover Chemicals.

30 **[0105]** Los ejemplos de eliminadores de ácido adecuados se pueden seleccionar del grupo de estearato de Ca, 12-hidroxi estearato de calcio, estearato de sodio, estearato de cinc, óxido de magnesio, óxido de cinc, hidrotalcita sintética, etcétera.

[0106] Preferentemente, como eliminador de ácido, se usa estearato de calcio.

35 **Composición de polietileno de alta densidad**

[0107] La composición de polietileno de alta densidad según la presente invención comprende, además del Componente A y el Componente D, el Componente B y el Componente C.

40 **[0108]** De este modo, la composición de polietileno de alta densidad según la presente invención comprende como Componente A un Componente de alta densidad bimodal, como Componente B un agente alfa-nucleante, como Componente C un agente deslizante y como Componente D uno o más aditivos seleccionados de entre antioxidantes, eliminadores de ácidos, pigmentos y estabilizadores de UV; definiéndose los Componentes de forma más detallada en la descripción anterior.

45 **[0109]** Preferentemente, la composición de polietileno de alta densidad según la presente invención comprende como Componente A un Componente de alta densidad bimodal, como Componente B talco, como Componente C behenamida y como Componente D un antioxidante en combinación con un eliminador de ácidos.

50 **[0110]** El Componente A está presente en una cantidad de entre el 92,6 y el 99,4% en peso de la composición;

[0111] El Componente B está presente en una cantidad de entre el 0,5 y el 2% en peso, preferentemente entre el 0,6 y el 1,8% en peso, más preferentemente entre el 0,7 y el 1,7% en peso y, de la forma más preferente, entre el 0,8 y el 1,5% en peso de la composición,

55 **[0112]** El Componente C está presente en una cantidad de entre el 0,05 y el 0,4% en peso, preferentemente entre el 0,06 y el 0,3% en peso y más preferentemente entre el 0,07 y el 0,25% en peso y

60 **[0113]** El Componente D está presente en una cantidad de entre el 0,05 y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,06 y el 4% en peso, más preferentemente entre el 0,07 y el 3% en peso de la composición; con lo cual la cantidad de cada aditivo adicionado está preferentemente en el intervalo de entre el 0,05 y el 0,2% en peso y más preferentemente en el intervalo de entre el 0,07 y el 0,1% en peso.

[0114] En la producción de la composición de la presente invención, se aplica preferentemente una etapa de formación de composición, en la que el Componente A, que es la resina de base, es decir, la mezcla, la cual se obtiene típicamente como polvo de resina de base a partir del reactor, se extruye en una extrusora y, a continuación, se peletiza para obtener pellets poliméricos según una manera conocida en la técnica.

[0115] Preferentemente, los aditivos, incluyendo los Componentes B), C) y D) se mezclan en la resina de base antes de o durante el proceso de extrusión en un proceso de formación de la composición de una sola etapa. Alternativamente, se puede formular una mezcla maestra, en donde la resina de base en primer lugar se mezcla con solamente algunos de los aditivos.

[0116] Preferentemente, el Componente A de invención obtenido a partir del reactor se integra en una composición en la extrusora junto con los aditivos según una manera conocida en la técnica.

[0117] La extrusora puede ser, por ejemplo, cualquier extrusora usada convencionalmente. Como ejemplo de una extrusora para la presente etapa de formación de la composición se encuentran aquellas suministradas por Japan steel works, Kobe steel o Farrel-Pomini, por ejemplo, JSW 460P.

[0118] Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora se encuentran habitualmente en forma de pellets. Estos pellets a continuación se procesan además preferentemente mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de los compuestos de poliolefina termoplásticos según la presente invención.

Ventajas

[0119] La composición de la invención comprende un HDPE bimodal, un agente alfanucleante, preferentemente talco y un agente deslizante, preferentemente behenamida. Esta combinación presenta efectos inesperados y sinérgicos sobre la temperatura de cristalización y el coeficiente de fricción de la composición.

[0120] Se sabe en la técnica que la temperatura de cristalización de las poliolefinas en general se puede incrementar adicionando agentes nucleantes. Por otra parte, el incremento de la temperatura de cristalización posibilita reducir el tiempo del proceso (tiempo del ciclo) en la fabricación de artículos acabados, a partir del polímero fundido.

[0121] Según se describe en el documento WO 2005/103132 se sabe que se ha observado que el uso de talco como agente nucleante en polietileno de baja densidad lineal provoca un incremento de la temperatura de cristalización.

[0122] Sorprendentemente, el uso de la combinación de un agente nucleante y un agente deslizante, preferentemente la combinación de talco y behenamida, se ha observado actualmente que provoca un incremento significativo mayor de la temperatura de cristalización en comparación con el mero uso de agente nucleante, especialmente talco y en comparación con el mero uso de un agente deslizante, especialmente behenamida.

[0123] De este modo, otra realización de la presente invención es el uso de la combinación de un agente nucleante, especialmente talco y un agente deslizante, especialmente behenamida, para incrementar la temperatura de cristalización de un HDPE bimodal en por lo menos 2°C, preferentemente por lo menos 2,5°C.

[0124] Además, se sabe que, mediante la adición de un agente deslizante, el coeficiente de fricción (COF) se puede reducir para optimizar las propiedades de deslizamiento de composiciones poliméricas y, por lo tanto, para facilitar el desenroscado de un tapón.

[0125] Sorprendentemente, el uso de la combinación de un agente nucleante, especialmente talco y un agente deslizante, especialmente behenamida, se ha observado actualmente que provoca una reducción significativa del COF en comparación con el mero uso de agente nucleante, especialmente talco, y en comparación con el mero uso de un agente deslizante, especialmente behenamida.

[0126] El COF de un material es la medida de la resistencia de deslizamiento de un material sobre otro material.

[0127] La fricción se mide según la ISO 8295 y es por definición la resistencia que desarrollan contra el deslizamiento dos superficies que están en contacto mutuo. Se realiza una distinción entre Fricción Estática, que se debe superar en el momento del movimiento de deslizamiento, y Fricción Dinámica, que persiste durante el movimiento de deslizamiento a una velocidad dada.

[0128] De este modo, otra realización de la presente invención es el uso de la combinación de un agente nucleante, especialmente talco y un agente deslizante, especialmente behenamida, para preparar una composición de HDPE bimodal con un coeficiente reducido de fricción en comparación con una composición de HDPE bimodal preparada con el mero uso de agente nucleante, especialmente talco, y en comparación con el mero uso de un agente deslizante, especialmente behenamida.

Uso

5 **[0129]** En la aplicación, la composición de polietileno de alta densidad de la invención se puede usar para fabricar artículos conformados.

10 **[0130]** Todavía adicionalmente, la presente invención se refiere a artículos moldeados por inyección, preferentemente a tapones o cierres, que comprenden una composición de polietileno según se ha descrito anteriormente, y al uso de dicha composición de polietileno para la producción de un artículo moldeado por inyección, preferentemente un tapón o cierre.

15 **[0131]** El moldeo por inyección de la composición descrito anteriormente en la presente se puede llevar a cabo usando cualquier equipo de moldeo por inyección convencional. Un proceso típico de moldeo por inyección se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 190 y 275 °C.

20 **[0132]** En el proceso de moldeo por inyección, la composición de polietileno de alta densidad de la invención se alimenta a una extrusora por medio de una tolva. La extrusora transporta, calienta, funde, y presuriza la composición de polietileno de alta densidad de la invención para formar un flujo continuo fundido. El flujo continuo fundido se obliga a salir de la extrusora a través de una boquilla hacia un molde relativamente frío, que se mantiene cerrado a presión, llenando así el molde. La masa fundida se enfría y endurece hasta el asentamiento completo, a continuación, el molde se abre y se retira el artículo moldeado, por ejemplo, un tapón de botella. El tapón moldeado por inyección puede incluir un faldón que se extiende axialmente desde la periferia de una base, y puede incluir además roscas internas para afianzar el tapón a un recipiente.

25 **[0133]** Los dispositivos de cierre, por ejemplo, tapones de botella, que incluyen la composición de polietileno de alta densidad de la invención presentan una temperatura de cristalización mejorada, lo cual permite una reducción del ciclo de producción y un coeficiente de fricción reducido, lo cual simplifica la abertura de la botella.

30 **[0134]** Dichos tapones para botellas están adaptados para resistir la presión de bebidas carbonatadas. Dichos tapones para botellas facilitan además el cierre, y el sellado de una botella, es decir, un par óptimo proporcionado por una máquina para enroscar el tapón en la botella, o la abertura del sellado de una botella, es decir, un par óptimo proporcionado por una persona para desenroscar el tapón.

35 **[0135]** La invención comprende además el uso de una composición de HDPE bimodal que comprende un Componente A que es un HDPE bimodal que comprende

i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular;

40 ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular; y

Componente B, un agente nucleante, preferentemente talco;

Componente C, un agente deslizante, preferentemente behenamida y

45 Componente D, que comprende uno o más aditivos seleccionados de entre antioxidantes, eliminadores de ácido, pigmentos y estabilizadores de UV,

para producir artículos moldeados con una temperatura de cristalización incrementada y un COF reducido.

50 **[0136]** Además, la descripción da a conocer el uso de la combinación de un agente nucleante, preferentemente talco, y un agente deslizante, preferentemente behenamida, para incrementar la temperatura de cristalización de una composición de HDPE bimodal que comprende i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular, en al menos 2°C, preferentemente por lo menos 2,5°C.

55 **[0137]** Adicionalmente, la descripción incluye el uso de la combinación de un agente nucleante, preferentemente talco, y un agente deslizante, preferentemente behenamida, para preparar una composición de HDPE bimodal que comprende i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular, con un coeficiente de fricción reducido en comparación con una composición de HDPE bimodal preparada con el mero uso de agente nucleante y en comparación con el mero uso de un agente deslizante.

Experimentos y ejemplos

1. Definiciones y métodos de medición

a) Distribución del peso molecular

5 [0138] El peso molecular medio en peso M_w y la distribución del peso molecular ($MWD = M_w/M_n$ en donde M_n es el peso molecular medio en número y M_w es el peso molecular medio en peso) se mide mediante un método basado en la ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento de Waters 150CV plus con columna 3 x HT&E *styragel* de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140 °C. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal con patrones de PS de MWD estrecha (la constante de Mark Howings K: $9,54 \cdot 10^{-5}$ y a: 0,725 para PS, y K: $3,92 \cdot 10^{-4}$ y a: 0,725 para PE). La relación de M_w y M_n es una medida de la amplitud de la distribución, puesto que en cada uno de ellos influye el extremo opuesto de la "población".

15 [0139] Las distribuciones de peso molecular de polímeros de etileno se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El sistema cromatográfico constaba de un cromatógrafo de permeación en gel de alta temperatura, de 150 °C, Waters (Millford, MA), equipado con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA).

20 [0140] El ángulo de 15° del detector de dispersión de luz se usó con fines relacionados con el cálculo. La recogida de datos se llevó a cabo usando el software Viscotek TriSEC versión 3 y un Administrador de Datos Viscotek DM400 de 4 canales. El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories. El compartimento del carrusel se hizo funcionar a 140 °C y el compartimento de la columna se hizo funcionar a 150 °C. Las columnas usadas fueron cuatro columnas Shodex HT 806M de 300 mm, 13 Pm y una columna Shodex HT803M de 150 mm, 12 Pm. El disolvente usado fue 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contenían 200 P/g de butilhidroxitolueno (BHT). Ambas fuentes de disolvente se borbotearon con nitrógeno. Muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160 °C durante 4 horas. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros, y el caudal fue 0,67 mililitros/minuto. La calibración del conjunto de columnas de GPC se llevó a cabo con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular, con pesos moleculares comprendidos entre 580 y 8.400.000 g/mol, que se dispusieron en 6 mezclas "cóctel" con por lo menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se compraron en Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales a, o mayores que, 1,000.000 g/mol, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1,000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasaron primero, y en el orden de Componente de peso molecular más alto decreciente, con el fin de minimizar la degradación. Los pesos moleculares de pico de los patrones de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (según se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

40 donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,41 y B es igual a 1,0. El Planteamiento Sistemático para determinación de desviaciones de múltiples detectores se efectuó de una manera congruente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992) y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, capítulo 13, (1992)), con la optimización de los resultados logarítmicos de detectores duales de poliestireno 1683 amplio de Dow a los resultados de calibración de columnas de patrones estrechos de la curva de calibración de patrones estrechos usando software interno. Los datos de pesos moleculares para la determinación de las desviaciones se obtuvieron de una manera congruente con la publicada por Zimm (Zimm., B. H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada total usada para la determinación del peso molecular se obtuvo a partir del área del índice de refracción de la muestra y la calibración del detector de índice de refracción de un homopolímero de polietileno lineal de peso molecular 115.000 g/mol, el cual se midió en referencia al patrón 1475 de homopolímero de polietileno NIST. Se supuso que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar tener que hacer frente a efectos de 2^{os} coeficientes viriales (efectos de la concentración sobre el peso molecular). Los cálculos de pesos moleculares se llevaron a cabo usando software interno. El cálculo del peso molecular medio en número, el peso molecular medio en peso, y el peso molecular medio en z se llevó a cabo de acuerdo con las siguientes ecuaciones, suponiendo que la señal del refractómetro es directamente proporcional a la fracción en peso. La señal del refractómetro con línea basal restada puede sustituir directamente a la fracción en peso en las ecuaciones siguientes. Obsérvese que el peso molecular puede ser de la curva de calibración convencional o el peso molecular absoluto de la relación de la dispersión de luz con respecto al refractómetro. Una estimación mejorada del peso molecular medio en z, la señal de dispersión de luz con línea basal restada puede sustituir al producto del peso molecular medio en peso y la fracción en peso en la ecuación (2) siguiente:

$$a) \overline{M}_n = \frac{\sum_i w_{f_i}}{\sum_i \left(\frac{w_{f_i}}{M_i} \right)}$$

$$b) \overline{M}_w = \frac{\sum_i (w_{f_i} * M_i)}{\sum_i w_{f_i}}$$

$$c) \overline{M}_z = \frac{\sum_i (w_{f_i} * M_i^2)}{\sum_i (w_{f_i} * M_i)} \quad (2)$$

5 **b) Densidad**

[0141] Todas densidades se miden de acuerdo con la ISO 1183-187. La preparación de las muestras se efectúa mediante moldeo por compresión de acuerdo con la ISO 1872-2:2007.

10 **c) Índice de fluidez**

[0142] El índice de fluidez (MFR) se determina de acuerdo con la ISO 1133 y se indica en g/10 minutos. El MFR es una indicación de la fluxibilidad, y por tanto de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C y se puede determinar con cargas diferentes, tales como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) ó 21,6 kg (MFR₂₁).

d) Resistencia al impacto con entalla Charpy

[0143] La resistencia al impacto con entalla Charpy se determinó de acuerdo con la ISO 179:2000 sobre muestras con entalla en V (80x10x4 mm³, forma de hueso de perro) a 23 °C (resistencia al impacto Charpy (23 °C)) y -20 °C (resistencia al impacto Charpy (-20 °C)).

e) Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR)

[0144] La ESCR se determinó de acuerdo con la ASTM 1693, condición B a 50 °C y usando Igepal co-630 10%.

f) Propiedades de tracción

[0145] Las propiedades de tracción se midieron sobre muestras moldeadas por inyección de acuerdo con la ISO 527-2:1993. Se midió el módulo de tracción a una velocidad de 1 mm/minuto.

g) COF

[0146] Se midió de acuerdo con la ISO 8295.

h) Temperatura de cristalización

[0147] La temperatura de fusión T_m, la temperatura de cristalización T_c y el grado de cristalinidad se miden de acuerdo con la ISO 11357-3:1999 con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de 3 ± 0,5 mg. Las temperaturas de cristalización y fusión se obtienen durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10 °C/minuto entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos.

[0148] i) El contenido de comonomeros de los productos obtenidos se midió según una manera conocida basándose en una espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con 13C-NMR, usando un espectrómetro IR Nicolet Magna 550 junto con software de FTIR Nicolet Omnic.

[0149] Películas con un grosor de aproximadamente entre 220 y 250 µm se moldearon por compresión a partir de las muestras. Se realizaron películas similares a partir de muestras de calibración con un contenido conocido del comonomero. Los grosores se midieron a partir de por lo menos cinco puntos de la película. Las películas a continuación se frotaron con papel de lija para eliminar reflexiones. Las películas no se tocaron con la mano descubierta para evitar contaminaciones. Para cada muestra y muestra de calibración se prepararon por lo menos dos películas. Las películas se prensaron a partir de pellets 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 un tiempo de enfriamiento de entre 4 y 5 minutos. Para muestras de peso molecular muy alto, el tiempo de precalentamiento se puede prolongar o la temperatura se puede incrementar.

- 5 **[0150]** El contenido de comonómeros se determinó a partir de la absorbancia en el número de onda de aproximadamente 1.378 cm^{-1} . El comonómero usado en las muestras de calibración fue igual al comonómero presente en las muestras. El análisis se llevó a cabo usando la resolución de 2 cm^{-1} , un intervalo de números de onda de entre 4.000 y 400 cm^{-1} y el número de barridos de 128. Se pasaron por lo menos dos espectros de cada película.
- 10 **[0151]** El contenido de comonómeros se determinó a partir del espectro del intervalo de números de onda de entre 1.430 y 1.100 cm^{-1} . La absorbancia se mide como la altura del pico seleccionando la denominada línea basal corta o larga o ambas. La línea basal corta se traza aproximadamente entre 1.410 y 1.320 cm^{-1} a través de los puntos mínimos y la línea basal larga aproximadamente entre 1.410 y 1.220 cm^{-1} . Es necesario efectuar calibraciones específicamente para cada tipo de línea basal. Además, es necesario que el contenido de comonómeros de la muestra desconocida esté dentro del intervalo del contenido de comonómeros de las muestras de calibración.
- 15

j) Tamaño de las partículas (talco antes de la formación de la composición)

- 20 **[0152]** Los tamaños de las partículas d_{50} y d_{95} se calculan a partir de la distribución de tamaños de partícula medida mediante difracción láser de acuerdo con la ISO 13320-1:1999.

k) Superficie específica del talco

- 25 **[0153]** La superficie específica del talco se determina de acuerdo con la DIN 66131/2.

l) Relación de aspecto media del talco

- 30 **[0154]** La relación de aspecto media se ha determinado registrando imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la sustancia de carga inorgánica pura preparada sobre rejillas TEM recubiertas pelicularmente a partir de una suspensión acuosa haciendo girar la muestra en intervalos de 1° desde -75° hasta $+75^\circ$, por ejemplo, con un microscopio JEOL JEM-2100, y reconstruyendo la estructura tridimensional (por ejemplo, con el software JEOL TEMography™). Se midieron 100 partículas y se calculó el valor medio. La relación de aspecto de una partícula es la relación de los radios de partícula más largo y más corto que pasan a través del centro geométrico de la partícula.

2. Ejemplos

Protocolo general

- 40 **[0155]** La primera fase de las polimerizaciones siguientes se llevó a cabo en un reactor de bucle de 500 dm^3 en presencia de etileno, propano e hidrógeno en las cantidades especificadas en la tabla 2. El polímero que contenía catalizador activo se separó del medio de reacción y se transfirió a un reactor de fase gaseosa funcionando a una presión de 20 bares en donde se adicionaron etileno, hidrógeno y comonómero adicionales (Tabla 3).

- 45 **[0156]** El catalizador usado fue el correspondiente al Ejemplo 3 del documento EP-B-0 688 794 (cargado sobre sílice de 20 micras) con trietil aluminio como cocatalizador.

Preparación del catalizador:

- 50 **[0157]** Formación del Complejo: se adicionaron 87 kg de tolueno a un reactor. A continuación, en el reactor se adicionaron 45,5 kg de BOMAG-A al 20,3% en heptano. En el reactor se alimentaron 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99,8% a la velocidad de entre 24 y 40 kg/h. La relación molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol fue 1:1,83.

- 55 **[0158]** 275 kg de sílice (Grace 955) activada a 600°C se cargaron en un reactor. 411 kg de EADC al 20% (2,0 mmol/g de Si) diluidos en 555 l de pentano se adicionaron al reactor a temperatura ambiente durante 1 h. La temperatura se incrementó a 35°C . La sílice tratada se agitó durante 1 h. La sílice tratada se secó a 50°C durante 8,5 h. 655 kg del complejo (2 mmol de Mg/g de Si) preparado anteriormente se adicionaron a 23°C durante 10 minutos en el reactor se adicionaron 86 kg de pentano a 22°C durante 10 minutos. La suspensión (*slurry*) se agitó durante 8 h a 50°C . Finalmente, se adicionaron 52 kg de TiCl_4 durante 0,5 h a 45°C . La suspensión (*slurry*) se agitó a 40°C durante 5 h. El catalizador se secó bajo purga con nitrógeno. La composición del catalizador seco fue 2,4% Ti, 2,3% Mg, 14,1% Cl y 2,9% Al.
- 60

- [0159]** El catalizador se prepolimerizó usando las siguientes condiciones.

Condiciones de prepolimerización: Tabla 1

Temperatura	°C	70
Presión	Bares	63
Alimentación de C ₂	kg/h	2
Alimentación de C ₃	kg/h	43
Alimentación de H ₂	g/h	5,2
Alimentación de catalizador	g/h	14

Tabla 2: Condiciones de polimerización: reactor de bucle

Temperatura	°C	95
Presión	Bares	58
Alimentación de cat	g/h	14,0
Alimentación de cocat	g/h	6,0
Alimentación de C ₂	kg/h	44,4
Alimentación de C ₃	kg/h	88,7
Alimentación de H ₂	g/h	132
[C ₂]	% molar	6,8
Relación de H ₂ /C ₂	mol/kmol	347
Distribución	%	52
MFR ₂	g/10min	400
Densidad	kg/m ³	> 965

5

Tabla 3: Condiciones de polimerización: reactor de fase gaseosa

Temperatura	°C	85
Presión	Bares	20
Alimentación de C ₂	kg/h	43
Alimentación de C ₄	kg/h	1,6
Alimentación de H ₂	g/h	15,1
[C ₂]	% molar	8,8
Presión parcial de C ₂	Bares	1,8
Relación de H ₂ /C ₂	mol/kmol	81
Relación de C ₄ /C ₂	mol/kmol	80
Distribución	%	48
MFR ₂	g/10min	1,5
Densidad	kg/m ³	954

[0160] Al producto (Componente A) se le adicionaron 750 ppm de Doverphos S-9228 (AO) y 750 ppm de Estearato de Ca (AS). (= Material de referencia, Componente A').

10 [0161] Pellets del anterior polvo polimérico (material de referencia, correspondiente al Componente A') se mezclaron con el agente nucleante y el agente deslizante en una extrusora Prism de doble husillo de 24 mm de pequeña escala, con una temperatura máxima de 190°C.

15 [0162] Como agente nucleante HAR T84 (talco de Luzenac, Rio Tinto) y como agente deslizante behenamida (Finawax B de Fine Organics).

[0163] La composición de la invención estaba compuesta por un 98,9% en peso de Componente A', un 1% en peso de talco y un 0,1% en peso de behenamida.

20 [0164] Como ejemplos comparativos, se usaron el material de referencia correspondiente al Componente A' (CEX1), CEX2: 99% en peso de material de referencia mezclado con 1% en peso de talco y CEX3: 99,9% en peso de material de referencia y 0,1% en peso de behenamida.

25 [0165] La temperatura de cristalización de la composición de la invención (IEX1), CEX1, CEX2 y CEX3 se midieron con DSC según se ha descrito anteriormente. Los resultados pueden observarse en la Tabla 4:

Tabla 4:

Ejemplo	Composición	Temperatura de Cristalización [°C]	Módulo de tracción (MPa)
Material de referencia (CEX1)	Componente A (HDPE) + Componente D (AO + AS)	117,5	900
CEX2	99% en peso de material de referencia +1% en peso de Componente B (talco)	118,4	957
CEX3	99,9% en peso de material de referencia + 0,1% en peso de Componente C (behenamida)	118,8	905
Composición de la invención (IEX1)	98,9% en peso de material de referencia + 1% en peso de Componente B (talco) + 0,1 en peso de Componente C (behenamida)	120,2	950

[0166] Tal como puede observarse fácilmente a partir de la Tabla 4, la combinación de talco y behenamida tiene un efecto sinérgico sorprendente sobre la temperatura de cristalización del HDPE.

5

[0167] El coeficiente de fricción se midió de acuerdo con la ISO 8295 tal como se ha descrito anteriormente.

[0168] Las muestras se sometieron a prueba en una máquina de prueba Universal: Zwick Z2,5 con una célula de carga de 10N.

10

[0169] Placas moldeadas por inyección (60x60x2mm) se montaron directamente en el patín de 200g. El área de contacto era de 40 cm², la velocidad de prueba era de 100 mm/minuto. Se efectuaron 5 muestras paralelas con el fin de reducir la desviación estándar.

15

[0170] Los resultados pueden verse a partir de la Tabla 5:

Tabla 5:

Ejemplo	Coeficiente de Fricción			
	Interior		Exterior	
	Estático	Dinámico	Estático	Dinámico
CEX1	0,85	0,56	0,35	0,30
CEX2	0,60	0,45	0,36	0,26
CEX3	0,51	0,35	0,34	0,24
IEX1	0,60	0,34	0,30	0,20

[0171] Tal como puede observarse fácilmente a partir de la Tabla 5, la combinación de talco y behenamida tiene un efecto sinérgico sorprendente sobre el COF del HDPE.

20

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno bimodal de alta densidad para producir artículos moldeados, que comprende
 - a) entre un 92,6 y un 99,4% en peso de la composición de un polímero bimodal de alta densidad que comprende un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y alfa-olefina (COMPONENTE A) en combinación con
 - b) entre un 0,5 y un 2% en peso de la composición de un agente alfanucleante (COMPONENTE B), seleccionado del grupo compuesto por aditivos inorgánicos, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, dibencilidensorbitoles o sus derivados C1-C8-alquil-sustituídos, sales de diésteres de ácido fosfórico, derivados de nonitol, polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano,
 - c) entre un 0,05 y un 0,4% en peso de la composición de un agente deslizante que es una amida primaria de ácido graso, (COMPONENTE C) seleccionada del grupo compuesto por amidas primarias de ácidos grasos saturados lineales que contienen entre 10 y 25 átomos de carbono y mezclas de las mismas y
 - d) entre un 0,05 y un 5% en peso de la composición de uno o más aditivos seleccionados de entre antioxidantes, eliminadores de ácido, pigmentos y estabilizadores de UV (COMPONENTE D).
2. Composición de polietileno de alta densidad según la reivindicación 1, en el Componente A comprende
 - (i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y
 - (ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular.
3. Composición de polietileno de alta densidad según la reivindicación 2, en la que la fracción de bajo peso molecular (i) del Componente (A) es un homopolímero de etileno con un MFR₂ en el intervalo de entre 300 y 500 g/10 minutos y una densidad mayor que entre 960 y 980 kg/m³ y la fracción de alto peso molecular (ii) del Componente (A) es un copolímero de etileno con un comonómero de alfa-olefina seleccionado de entre 1-buteno ó 1-hexeno, y en donde la relación de pesos de la fracción (i) con respecto a la fracción (ii) está en el intervalo de entre 40:60 y 60:40.
4. Composición de polietileno de alta densidad según la reivindicación 2 a 3, en la que el Componente (A) se prepara en un proceso de dos etapas que comprende una primera etapa de polimerización en suspensión (*slurry*) para producir la fracción de bajo peso molecular (i) y una segunda etapa de polimerización de fase gaseosa para producir la fracción de alto peso molecular (ii), en donde la segunda etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia del producto de polimerización de la primera etapa y en donde la primera etapa de polimerización puede venir precedida por una etapa de prepolimerización.
5. Composición de polietileno de alta densidad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, en la que el Componente B es talco.
6. Composición de polietileno de alta densidad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, en la que el Componente C es behenamida.
7. Composición de polietileno de alta densidad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en la que como Componente D se usa un antioxidante y/o un eliminador de ácido.
8. Composición de polietileno de alta densidad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, que comprende como Componente (A) un polímero de alta densidad bimodal compuesto por un homopolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de etileno/1-buteno de alto peso molecular, como Componente (B) talco, como Componente (C) behenamida y como Componente D un antioxidante y/o un eliminador de ácido.
9. Uso de una composición de HDPE según la reivindicación 1 y 2, que comprende Componente A que es un HDPE bimodal que comprende
 - i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular;
 - ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular; y Componente B, un agente nucleante; Componente C, un agente deslizante y Componente D, que comprende uno o más aditivos seleccionados de entre antioxidantes, eliminadores de ácido, pigmentos y estabilizadores de UV, para producir artículos moldeados por inyección.
10. Uso de una composición de HDPE según la reivindicación 8, para producir artículos moldeados por inyección.

11. Artículos moldeados por inyección que comprenden la composición de HDPE según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8.
- 5 12. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 11, en el que el artículo es un tapón o cierre.
- 10 13. Uso de la combinación de un agente alfanucleante seleccionado del grupo compuesto por aditivos inorgánicos, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, dibencilidensorbitoles o sus derivados C1-C8-alkil-sustituídos, sales de diésteres de ácido fosfórico, derivados de nonitol, polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano, preferentemente talco y un agente deslizante seleccionado del grupo compuesto por amidas primarias de ácidos grasos saturados lineales que contienen entre 10 y 25 átomos de carbono y mezclas de los mismos, preferentemente behenamida para incrementar la temperatura de cristalización de una composición de HDPE bimodal que comprende i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular, en por lo menos 2°C, preferentemente por lo menos 2,5°C.
- 15 14. Uso de la combinación de un agente alfanucleante seleccionado del grupo compuesto por aditivos inorgánicos, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, dibencilidensorbitoles o sus derivados C1-C8-alkil-sustituídos, sales de diésteres de ácido fosfórico, derivados de nonitol, polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano, preferentemente talco y un agente deslizante seleccionado del grupo compuesto por amidas primarias de ácidos grasos saturados lineales que contienen entre 10 y 25 átomos de carbono y mezclas de los mismos, preferentemente behenamida para preparar una composición de HDPE bimodal que comprende i) un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y ii) un homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular, con un coeficiente de fricción reducido en comparación con una composición de HDPE bimodal preparada con el mero uso de agente nucleante y en comparación con el mero uso de un agente deslizante.
- 20
- 25