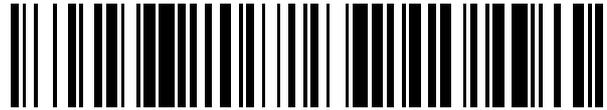


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 693**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2003 E 03778523 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 1565525**

54 Título: **Uso de composiciones de polietileno**

30 Prioridad:

27.11.2002 GB 0227666

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2014

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
06101 Porvoo, FI**

72 Inventor/es:

**BAANN, HEGE VALE;
EGGEN, SVEIN STAAL;
EKLIND, HANS;
HELLAND, IRENE;
JOHANSSON, SOLVEIG;
SULTAN, BERNT-AKE;
MALMBERG, ANNELI;
NORD-VARHAUG, KATRIN y
WALTER, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 505 693 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

Uso de composiciones de polietileno

La invención se refiere a mejoras en, y relacionadas con, composiciones de polietileno (PE) y productos de PE.

5 Los productos de polietileno, por ejemplo recipientes, películas, tubos, revestimientos de cables, se pueden usar con frecuencia durante prolongados periodos de tiempo, en ambientes rigurosos y, con frecuencia, ser sometidos a tensiones y choques mecánicos. Una medida de la capacidad de un polímero para producir artículos moldeados por soplado con la durabilidad deseada es el parámetro conocido como resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales (ESCR). Además de la ESCR, son importantes otras propiedades del polímero, en particular la capacidad de tratamiento, la rigidez, resistencia a la presión, transparencia, flexibilidad, densidad, contracción, resistencia mecánica, acabado superficial, resistencia al impacto y otras propiedades relacionadas.

10 Aunque los copolímeros de etileno producidos usando catalizadores de un único sitio (por ejemplo, metallocenos) muestran, en general, excelentes propiedades mecánicas (que incluyen ESCR e impacto de un dardo en caída libre) debido a la incorporación de sus comonómeros homogéneos, tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha que da como resultado una capacidad de tratamiento relativamente pobre (por ejemplo, una baja reducción de la viscosidad por cizalladura, una baja tasa de cizalladura crítica, defectos de flujo, hinchamiento)

15 en aplicaciones donde se va a producir un producto con paredes delgadas.

Este problema ha sido abordado (por ejemplo por DOW) introduciendo ramificaciones de cadena larga en el polímero, por ejemplo mediante el uso de catalizadores de metalloceno con bis-indenilo puenteado, mediante el uso de metallocenos sin puentear en los que uno de los anillos ligantes η es heterocíclico (por ejemplo un anillo C_3NB), o mediante el uso de metallocenos en los que el metal forma un complejo con un ligando bifuncional que comprende un resto ligante η acoplado a un resto ligante σ .

20

El documento US 4.547.551 describe mezclas de polímeros de etileno con bajos niveles de ramificaciones de cadena larga. El documento WO 01/14122 muestra métodos de producción de polietileno bimodal de alta densidad. El documento EP 1041090 describe métodos de producción de polietileno de alta densidad que tiene una amplia distribución de peso molecular.

25

Se ha descubierto que el problema se aborda mejor produciendo en su lugar un polietileno bimodal con una cantidad relativamente pequeña de un componente de alto peso molecular que tiene un grado relativamente alto de ramificaciones de cadena larga. Como se conoce en la técnica, se pueden producir polímeros bimodales mediante reacciones de polimerización en múltiples etapas usando el mismo o diferentes catalizadores, mediante reacción de polimerización en una única etapa usando, opcionalmente sobre el mismo soporte, dos o más catalizadores diferentes, mediante el uso de un catalizador de un único sitio (por ejemplo metalloceno) en combinación con otro catalizador (por ejemplo, un catalizador de Ziegler Natta o un catalizador de tipo cromo), o mezclando dos o más polímeros producidos por separado. El componente de alto peso molecular con altas ramificaciones de cadena corta se puede producir, por ejemplo, mediante el uso de un catalizador de metalloceno con bis-ciclopentadienilo sin puentear, por ejemplo complejos de bis-(n-butilciclopentadienil)-hafnio. El polietileno bimodal resultante tiene, a la vez, buenas propiedades mecánicas (por ejemplo, resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales) y buena capacidad de tratamiento (por ejemplo, en términos de reducción de la viscosidad por cizalladura, elasticidad, e hinchamiento) haciéndolo ideal para usarlo en la producción de productos con paredes relativamente delgadas, así como productos que son sometidos a un uso prolongado o a un uso en ambientes rigurosos.

30

35

Por eso, visto desde un aspecto, la invención proporciona una composición de polietileno según las reivindicaciones 1 a 4, que comprende 20 a 50% en peso de un copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina C_{3-20} y 50 a 80% en peso de un polímero de etileno de peso molecular medio ponderado inferior, teniendo los polietilenos de dicha composición, juntos, una densidad de 935 a 965 kg/m^3 , un peso molecular medio ponderado de 60000 a 300000 g/mol, un MFR_{2.16} a 190°C de 0,1 a 10 g/10 minutos, preferiblemente un MFR₅ a 190°C de al menos 0,5 g/10 minutos (especialmente al menos 0,7 g/10 minutos, por ejemplo hasta 1,0 g/10 minutos), y una distribución de peso molecular (MWD) de 2,5 a 10 (preferiblemente 3,5 a 10), teniendo dicho copolímero un contenido de comonómero de 0,006 a 9% en moles, y un grado de ramificación de 0,03 a 45 ramificaciones por cada 1000 carbonos, y teniendo dicho polímero de etileno una densidad de 939 a 975 kg/m^3 y un peso molecular medio ponderado de 20000 a 200000 g/mol, y que es preferiblemente un homopolímero.

40

45

Se seleccionará el peso molecular medio ponderado del copolímero para asegurar que el polímero global cumple los requisitos de peso molecular especificados. Habitualmente, el Mw del copolímero medido usando una regla de mezcla será inferior, o igual, a z donde

$$z = 10^{(((x/((1/df) - ((1-x)/dl))) - a)/b)}$$

(donde $a \geq 1106,5$, preferiblemente $1106,5 - 1126,5$; especialmente aproximadamente $1116,5$;

55 $b \geq -31,86$, preferiblemente $-28,86$ a $-31,86$, en especial aproximadamente $-29,86$;

$$x = wh/(wl + wh),$$

wh = el tanto por ciento en peso de dicho copolímero como un porcentaje del peso total de dicho polímero y dicho copolímero en la composición,

5 wl = el tanto por ciento en peso de dicho polímero como un porcentaje del peso total de dicho polímero y dicho copolímero en la composición,

df = la densidad en kg/m^3 de la composición, donde contiene únicamente dicho copolímero y dicho polímero, y

dl = la densidad en kg/m^3 de dicho polímero).

10 Aunque en algunos casos puede ser posible medir directamente el peso molecular del copolímero, por ejemplo donde la composición se prepara mezclando polímeros de etileno previamente preparados, en ciertas circunstancias esto no será posible. En este caso, por ejemplo donde el copolímero se produce en la segunda etapa de polimerización de una reacción de polimerización en dos etapas, el peso molecular se puede calcular a partir de la bien conocida regla de mezcla.

$$M_{wf} = x \cdot M_{wh} + (1 - x) \cdot M_{wl}$$

15 donde M_{wf} , M_{wh} y M_{wl} son los pesos moleculares medios ponderados de la composición, del copolímero y del polímero de etileno, y x es como se definió anteriormente.

En la práctica, el peso molecular (M_w) del copolímero estará generalmente en el intervalo de 150000 a 800000 g/mol, especialmente de 250000 a 450000 g/mol.

20 El copolímero en la composición de la invención tiene un valor del grado de ramificación (DB) (como se define en la ecuación (5) en Macromoleculas 33:1254 (2000)), de 0,03 a 45 ramificaciones por mil carbonos, preferiblemente 0,05 a 40, más preferiblemente 0,07 a 30, especialmente 0,1 a 15.

25 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una composición de polietileno como se describió anteriormente en la presente memoria descriptiva, producida por la polimerización de etileno y un copolímero de alfa-olefina C_{3-20} catalizada por un catalizador de metaloceno con bis-ciclopentadienilo sin puentear, teniendo el polímero de etileno y el copolímero de dicha composición, juntos, una distribución de peso molecular de 2,5 a 10, y una densidad de 935 a 965 kg/m^3 .

30 Las composiciones de polietileno se pueden preparar mezclando polímeros de etileno preparados por separado; sin embargo, preferiblemente, se preparan en una polimerización en una única etapa usando dos o más catalizadores diferentes, o más preferiblemente mediante reacciones de polimerización en dos o más etapas, por ejemplo en uno o más reactores, usando uno o más catalizadores. En especial, preferiblemente se preparan usando al menos dos reactores dispuestos en serie, por ejemplo como se describe en los documentos WO 92/12182, EP-A-778289 y WO 96/18662, en particular un reactor con recirculación de la suspensión seguido de uno o más reactores en fase gaseosa.

La composición contiene un polímero de etileno de peso molecular relativamente inferior y un copolímero de etileno de peso molecular relativamente superior.

35 Aunque el polímero de peso molecular relativamente inferior puede ser un copolímero de etileno y un comonómero copolimerizable con él (por ejemplo una alfa-olefina C_{3-20} , más concretamente una alfa-olefina C_{3-12} , especialmente propileno), es preferiblemente un homopolímero de etileno. Donde el polímero de peso molecular inferior es un copolímero de etileno, deseablemente tiene un contenido de comonómero de hasta el 5% en moles, preferiblemente hasta el 4% en moles, más preferiblemente hasta el 1% en moles, en especial preferiblemente menos del 0,5% en moles. Cuando el polímero de peso molecular inferior es un copolímero, el grado de ramificación es, preferiblemente, tan bajo como sea posible, por ejemplo el polímero tiene, preferiblemente, un grado de ramificación (DB) de menos de 2,5.

45 Donde la composición se produce usando una polimerización en dos o más etapas, el polímero de peso molecular inferior se prepara, preferiblemente, antes que el copolímero de peso molecular superior, por ejemplo usando un reactor con recirculación de la suspensión seguido de un reactor en fase gaseosa. En una realización preferida, se prepara preferiblemente un homopolímero en un reactor con recirculación de la suspensión y el copolímero se prepara preferiblemente en un reactor en fase gaseosa.

El polímero de peso molecular superior es un copolímero de etileno y comonómero de alfa-olefina C_{3-20} , preferiblemente un comonómero C_{4-20} , especialmente un comonómero C_{4-10} .

50 El polímero de peso molecular inferior se puede preparar usando cualquier catalizador de un único sitio capaz de producir un homopolímero que tenga el peso molecular y características de densidad deseados. Sin embargo, se prefiere usar un catalizador de metaloceno con un ligando bis- η , opcionalmente puentado, especialmente un

catalizador de metaloceno con bis-ciclopentadienilo sin puentear, en particular un catalizador de metaloceno semejante en forma soportada (es decir heterogéneo). La patente y la bibliografía científica están repletas de detalles de catalizadores apropiados para la polimerización de etileno, su preparación y su uso.

- 5 Como se mencionó anteriormente, el copolímero se prepara preferiblemente usando un catalizador de metaloceno con bis-ciclopentadienilo sin puentear, por ejemplo un compuesto de fórmula I



- 10 donde cada R es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloalilo, hidrocarbilsililo, o hidrocarbilsiloxilo; M es un metal de transición, lantánido o actínido, preferiblemente un metal de transición del grupo 4 a 6, más preferiblemente un metal de transición del grupo 4, especialmente hafnio o circonio; X es un resto coordinante o no coordinante (por ejemplo, un ion haluro, hidrógeno, bis-hidrocarbílamo o un grupo hidrocarbilo); y a es cero o un número entero positivo cuyo valor es tal que la carga global de $(C_5R_5)_2MX_a$ es cero.

Muchos de tales compuestos de fórmula I son conocidos a partir de la bibliografía científica y de patentes de las dos últimas décadas.

- 15 Ejemplos de identidades para R incluyen hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-12} , arilo C_{6-20} , alquil C_{1-4} -arilo C_{6-20} , y aril C_{6-20} -alquilo C_{1-4} . Los restos alqueno, alquino y alquilo en tales grupos pueden ser lineales o ramificados.

Donde el compuesto de fórmula I contiene un grupo hidrocarbilo, éste es preferiblemente un grupo alqueno o alquilo C_{1-20} , más preferiblemente un grupo alquilo C_{1-6} . Los grupos C_5R_5 son, preferiblemente, grupos que contienen uno o dos grupos R alquilo C_{1-6} , especialmente grupos metilo o n-butilo.

- 20 En particular, el compuesto de fórmula I contiene, preferiblemente, dos grupos C_5R_5 que son los mismos, en los que al menos un R es un alquilo. Un compuesto de fórmula I particularmente preferido es el $(nBu-Cp)_2HfCl_2$, cuya preparación está descrita en los documentos WO 99/29737 y EP-A-620229. Otro catalizador preferido incluye complejos de bis(n-butil-ciclopentadienilo)hafnio o circonio, en complejos concretos donde dos grupos X son cloro, o donde un X es cloro y el otro es $N(CH_3)_2$ (véase el documento WO 00/34341).

- 25 El catalizador para la polimerización del etileno está preferiblemente soportado (es decir, es heterogéneo) sobre un material poroso en forma de partículas orgánicas o inorgánicas, habitualmente sílice. La preparación de catalizadores de metaloceno soportados está descrita, por ejemplo, en el documento WO 95/12622.

- 30 Los sistemas catalizadores usados en la preparación de los polímeros de etileno pueden, como es convencional, incluir un cocatalizador o activador del catalizador, por ejemplo un compuesto de órganoaluminio tal como un alumoxano. Se prefiere el uso de metilalumoxano (MAO) como cocatalizador y también se prefiere que el sistema catalizador se prepare impregnando con un producto de reacción de metaloceno:alumoxano un soporte poroso en forma de partículas. Esto es una práctica convencional y está descrita, por ejemplo, en el documento WO 95/12622.

En especial, se usa preferiblemente el mismo sistema catalizador para la preparación de ambos polímeros, de bajo y de alto peso molecular, por ejemplo $(nBu-Cp)_2HfCl_2/MAO/sílice$.

- 35 El progreso de las reacciones de polimerización se puede controlar de forma convencional para conseguir la producción de polímeros que tengan las propiedades deseadas, en la relación de pesos deseada. Por eso, la temperatura, presión, la adición de monómero, la adición de hidrógeno, el tiempo de residencia en el reactor, etc., se pueden ajustar de forma convencional para producir una composición con las características deseadas.

- 40 Ya que la materia prima de alimentación de etileno puede contener cantidades traza de olefinas superiores, se apreciará que un homopolímero de etileno puede tener igualmente cantidades traza de comonómero incorporado a su estructura. Aún así, se considera en la industria que tales polímeros van a ser homopolímeros de etileno.

La relación de pesos moleculares entre polímeros de bajo y alto peso molecular es de 4:1 a 3:2.

- 45 El polímero de bajo peso molecular tiene una densidad de $939 - 975 \text{ kg/m}^3$, preferiblemente 950 a 973 kg/m^3 . El peso molecular medio ponderado es de 20000 a 200000 g/mol , preferiblemente 20000 a 150000 g/mol . El $MFR_{2,16}$ (190°C) (medido según ISO 1133) es, preferiblemente, de $0,6$ a 800 g/10 minutos , más preferiblemente de 20 a 300 g/10 minutos .

- 50 El copolímero de peso molecular superior tiene, preferiblemente, una densidad de $855 - 960 \text{ kg/m}^3$, más preferiblemente 890 a 955 kg/m^3 , especialmente 900 a 940 kg/m^3 , en particular preferiblemente una densidad por debajo de 930 kg/m^3 . El $FRR_{2,1/5}$ del polímero de peso molecular superior es, preferiblemente, de al menos 19 , por ejemplo 20 a 35 , especialmente 22 a 25 . El $MFR_{2,1,6}$, a 190°C , del copolímero es preferiblemente de al menos $0,4 \text{ g/10 minutos}$, especialmente al menos $0,45 \text{ g/10 minutos}$, por ejemplo $0,45$ a $0,60 \text{ g/10 minutos}$. El comonómero es, preferiblemente, una alfa-olefina C_{6-10} , especialmente 1-hexeno o 1-octeno. La incorporación del comonómero es, preferiblemente, del $0,01$ al 7% en moles, más preferiblemente del $0,05$ al 5% en moles. La incorporación de

comonomero se puede determinar mediante FT-IR o RMN, por ejemplo como describe Randall en J. Macromol. Sci. – Macromol. Chem. Phys. C29: 201 (1989), o según ASTM-D2238 92.

- 5 La composición de polietileno usada según la invención puede contener componentes adicionales además de los polímeros de etileno, por ejemplo agentes colorantes, agentes protectores frente a la luz, antioxidantes, cargas. Generalmente formarán una parte minoritaria de la composición, habitualmente no más del 10% en peso del peso de la composición total. La composición generalmente se preparará formando glóbulos de polímeros de etileno junto con tales aditivos, si se van a usar. Las propias composiciones forman un aspecto más de la invención.
- 10 Las composiciones se pueden usar en un producto polimérico convencional que forma un aparato usando condiciones convencionales de operación. Sin embargo, las composiciones son particularmente adecuadas para la producción de productos con paredes delgadas, es decir productos con un espesor de pared de 5 a 1000 μm , especialmente 8 a 600 μm . Los productos típicos de paredes delgadas que se pueden producir incluyen recipientes (por ejemplo, botellas, depósitos, etc.), y películas. Para artículos de paredes delgadas moldeados por soplado, el espesor de pared será habitualmente de 10 a 1000 μm , especialmente 300 – 600 μm . Para películas, el espesor de película será habitualmente de 5 a 300 μm , preferiblemente de 5 a 100 μm , especialmente de 8 a 40 μm .
- 15 La composición polimérica, sin embargo, se puede usar ventajosamente para la preparación de otros artículos extruidos, colados o moldeados, por ejemplo tubos, tuberías y revestimientos de cables. Para tuberías, el espesor de película será habitualmente de 0,3 a 200 mm, preferiblemente de 0,5 a 150 mm, especialmente 1 a 100 mm. Para revestimientos, el espesor de pared será habitualmente de 0,2 a 5 mm, especialmente 1 a 3,5 mm.
- 20 Las composiciones son especialmente adecuadas para usarlas en el moldeo por soplado en la producción de películas y en la producción de artículos extruidos, por ejemplo tubos o revestimientos de cables. Sin embargo, se pueden usar también en moldeo por rotación, moldeo por inyección, colada de láminas y otras técnicas para la producción de productos de polietileno o que contienen polietileno.
- 25 Con fines de moldeo por soplado, la composición de la invención tiene, preferiblemente, una densidad (de los componentes de polietileno) de al menos 939 kg/m^3 , más preferiblemente 950 a 963, especialmente 955 a 960. Para la producción de películas, la densidad de los componentes de polietileno de la composición de la invención es, preferiblemente, al menos 939 kg/m^3 , especialmente 940 a 965, más especialmente 945 a 963. Para la producción de revestimientos, la densidad es preferiblemente de 939 a 955 kg/m^3 , especialmente 940 a 950 kg/m^3 . Para la producción de tuberías, la densidad es preferiblemente de 940 a 963 kg/m^3 , especialmente 943 a 960 kg/m^3 .
- 30 Con fines de moldeo por soplado, la composición de la invención tiene, preferiblemente, un peso molecular medio ponderado de los componentes de polietileno de 100000 a 200000, especialmente de 120000 a 190000 g/mol. Para la producción de películas el peso molecular medio ponderado de los componentes de polietileno es, preferiblemente, de 65000 a 230000, más preferiblemente de 80000 a 190000 g/mol. Para el revestimiento es preferiblemente de 100000 a 200000, más preferiblemente de 110000 a 180000 g/mol. Para tuberías es preferiblemente de 80000 a 280000, más preferiblemente de 100000 a 230000 g/mol.
- 35 Con fines de moldeo por soplado, la composición de la invención tiene, preferiblemente, una MWD (de los componentes de polietileno) de 3,5 a 10, más preferiblemente de 5 a 8. Para películas la MWD es, preferiblemente, de 3,5 a 15, más preferiblemente de 3,5 a 9. Para los revestimientos la MWD es, preferiblemente, de 3,5 a 10, más preferiblemente de 4 a 9. Para tuberías la MWD es, preferiblemente, de 3 a 10, más preferiblemente de 3,5 a 8.
- 40 Para el moldeo por soplado además, los componentes de polietileno de la composición de la invención tienen, preferiblemente, un valor de η_{300} (medido como se describe más adelante) de 500 a 1500 Pa·s, y un valor de $\eta_{0,05}$ de 1300 a 80000 Pa·s. El valor de η_{300} es, más preferiblemente, inferior a la suma de 820 Pa·s y cuarentava parte del valor de $\eta_{0,05}$, más preferiblemente inferior a la suma de 820 Pa·s y $(1/80) \times \eta_{0,05}$. El valor de $\eta_{0,05}$ es más preferiblemente de 20000 a 60000 Pa·s. También para aplicaciones de moldeo por soplado, los componentes de polietileno de la composición de la invención tienen, preferiblemente, un valor de tangente 300 (es decir tangente(δ) a 300 rad/s) de 0,4 a 0,9 y un valor de tangente 0,05 (es decir tangente(δ) a 0,05 rad/s) de 0,3 a 7 (medido como se describe más adelante). El valor de tangente 300 es más preferiblemente al menos 0,009 veces el valor de tangente 0,05 más 0,29. El valor de tangente 0,05 es, preferiblemente, 0,3 a 5. Tangente 300 y tangente 0,05 reflejan el balance de elasticidad a tasas de cizalladura más altas y más bajas, un valor más bajo que indica una elasticidad más alta.
- 45
- 50 Con fines de revestimiento, los componente de polietileno de la composición de la invención tienen, preferiblemente, un valor de η_{300} (medido como se describe más adelante) inferior a 1000, más preferiblemente inferior a 900 Pa·s, y un valor $\eta_{0,05}$ inferior a 130000, más preferiblemente inferior a 120000 Pa·s, por ejemplo 10000 a 80000 Pa·s.
- 55 El componente de polietileno de bajo peso molecular de las composiciones usadas para el moldeo por soplado o para la producción de películas o tuberías tiene, preferiblemente, una densidad de 950 a 975 kg/m^3 , especialmente 960 a 973 kg/m^3 . Con fines de producción de revestimiento, esta densidad es, preferiblemente de 950 a 973 kg/m^3 , especialmente 955 a 973 kg/m^3 .

- 5 El componente de polietileno de bajo peso molecular de las composiciones usadas para el moldeo por soplado tiene, preferiblemente, un peso molecular medio ponderado de 20000 a 150000 g/mol, especialmente de 25000 a 75000 g/mol. Para la producción de películas, este peso molecular medio ponderado es, preferiblemente, de 20000 a 150000 g/mol, especialmente 30000 a 100000 g/mol. Para la producción de revestimientos este peso molecular medio ponderado es, preferiblemente, de 20000 a 150000 g/mol, especialmente 25000 a 70000 g/mol. Para la producción de tuberías, este peso molecular medio ponderado es, preferiblemente, de 25000 a 150000 g/mol, especialmente 30000 a 100000 g/mol.
- 10 Para el uso en el moldeo por soplado, el componente de polietileno de bajo peso molecular de las composiciones de la invención constituye, preferiblemente, del 55 al 75% en peso del contenido de polietileno, especialmente del 58 al 68% en peso. Para el uso en la producción de películas o revestimientos este porcentaje es, preferiblemente, del 50 al 75% en peso, especialmente del 50 al 70% en peso. Para el uso en la producción de tuberías, este porcentaje es, preferiblemente, del 50 al 70% en peso, especialmente del 50 al 60% en peso.
- 15 Para el uso en moldeo por soplado, las composiciones de la invención tienen, preferiblemente, un valor ESCR de al menos 60 horas, más preferiblemente al menos 80 horas, especialmente al menos 100 horas. La rigidez es, preferiblemente, de al menos 1000 MPa, más preferiblemente al menos 1100 MPa, especialmente al menos 1200 MPa.
- 20 Para el uso en la formación de tuberías, las composiciones de la invención tienen, preferiblemente, un valor CTL de al menos 5000 horas, especialmente al menos 10000 horas.
- 25 Para el uso en la formación de tuberías, la composición según la invención tiene, preferiblemente, una densidad inferior a 945 kg/m³. Para este uso, la composición tiene preferiblemente un valor $\eta_{0,05}$ inferior a 130000 Pa·s, especialmente inferior a 120000, más preferiblemente inferior a 80000, por ejemplo 10000 a 80000, particularmente 20000 a 40000 Pa·s. Igualmente, la composición tiene, preferiblemente, un valor de η_{300} inferior a 1000 Pa·s, más preferiblemente inferior a 900 Pa·s, por ejemplo 600 a 800 Pa·s. Tangente 0,05 es, preferiblemente, inferior a 7 y tangente 300 es, preferiblemente, inferior a 0,9.
- 30 Para el uso en la producción de revestimientos, las composiciones de la invención tienen, preferiblemente, un valor ESCR de al menos 2000 horas.
- 35 Para el uso en la producción de películas, las composiciones de la invención tienen, preferiblemente, un impacto de caída libre de un dardo (F50) de al menos 20 (comprobado sobre una película de 20 – 30 μ m).
- Visto desde un aspecto más, la invención proporciona un procedimiento para la producción de un artículo de polietileno que comprende extruir, colar o moldear, preferiblemente moldear por soplado, una composición de polietileno, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria descriptiva.
- El procedimiento de la invención puede, además, incluir pasos posteriores a la extrusión o el moldeo, por ejemplo corte o retirada del material sobrante del artículo extruido o moldeado, la combinación del artículo con otro complementario (por ejemplo una tapa o una envoltura o forro exterior o interior), el relleno del artículo, la laminación del artículo, el etiquetado o envasado del artículo.
- Visto desde otro aspecto más, la invención proporciona un artículo de polietileno producido por un procedimiento según la invención.
- La invención se ilustrará ahora más haciendo referencia a los siguientes Ejemplos no limitadores.
- MFR_x se determina según ISO 1133 a 190°C, bajo una carga de x kg.
- 40 ESCR (F20) se determinó según ASTM D1693, Cond. B.
- También se pueden usar medidas de carga constante de tracción (CTL) a 5,0 MPa, descritas en ISO 6252, para determinar ESCR.
- El módulo de flexión se determinó según ISO 54852-Z4.
- El módulo de tracción (rigidez) se determinó según ISO 527-2.
- 45 Mw y MWD (Mw/Mn) se determinó por medio de SEC. Los análisis SEC se llevaron a cabo usando un Waters 150 CV plus N° 1115 (detector: detector de índice de refracción (RI) y viscosidad), calibración: distribución estrecha del peso molecular PS1. Las columnas usadas fueron 3 styragel HT6E de Waters (140°C).
- Se determinó el impacto de un dardo en caída libre según ISO 7765/1.
- La densidad se determinó según ISO 1183-1987 (E).

La reología se determinó usando un reómetro dinámico Rheometrics RDA II bajo una atmósfera de nitrógeno usando el ensayo dinámico por defecto de barrido de frecuencias. Éste implicaba una placa y un elemento de fijación de la placa, una separación de 12 mm, un diámetro de 25 mm, una temperatura de 190°C, un intervalo de frecuencias de 0,126 – 300 rad/s, 5 puntos/decena, una deformación del 5 – 15%, un tiempo de retardo de la muestra de 200 s y una muestra que era una placa comprimida de 25 – 30 mm de diámetro y un espesor de 1,5 mm. Las medidas resultantes fueron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), tangente de pérdida (tangente de delta = G''/G'), y un valor absoluto de la viscosidad compleja (η^*) como una función de la frecuencia (ω), $\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{0,5}$. Según la regla de Cox-Merz, la función de la viscosidad compleja es la misma que la función de la viscosidad convencional (es decir la viscosidad como una función de la tasa de cizalladura) si la frecuencia se expresa como rad/s. Se puede usar η 300 y η 0,05 (es decir η^* a 300 rad/s y 0,05 rad/s, respectivamente) para indicar la capacidad de tratamiento de la composición polimérica. La reducción en η 300 indica una aumentada reducción de la viscosidad por cizalladura y, por eso, una mejorada fluidez de la masa fundida del polímero sometido a tratamiento y en consecuencia una producción superior. Una η 0,05 aumentada indica una superior resistencia de la masa fundida y elasticidad de la masa fundida del polímero.

15 **Ejemplo 1**

Producción de polímeros de etileno

Se produjeron homopolímeros de etileno y un copolímero de etileno/1-hexeno en un reactor de 17 l con alimentación continua de hidrógeno y de etileno, usando $(nBuCp)_2HfCl_2/MAO$ cargado sobre un soporte de sílice de 40 μm (carga del 129% en peso), como catalizador.

20 El soporte usado fue sílice 55SJ que tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 40 μm . La carga se efectuó con una relación molar de Al/Hf de 200 a un nivel de 0,0354 moles de Hf/kg de sílice.

Se transfirió el catalizador al reactor mientras que se purgaba con nitrógeno, después de lo cual se añadió isobutano. Luego se introdujo en el reactor etileno o etileno más hidrógeno. La presión total se mantuvo constante. Después de 1,5 h (1 hora para el polímero B), se vació el contenido del reactor en un depósito de expansión súbita, en el cual el polvo polimérico se secó a 50°C durante aproximadamente 40 minutos con 6 m^3 de nitrógeno.

25

De esta forma se produjeron tres polímeros. Tenían las siguientes propiedades.

Polímero	A	B	C
MFR _{2,16} a 190°C (g/10 min)	48	0,01	93
Mw (g/mol)	46000	405000	42000
Densidad (kg/m ³)	968	908,4	971
MWD	4,2	-	3,8
DB (por 1000 C)	-	5,5	-

En la preparación de estos polímeros, se usaron las siguientes condiciones del reactor:

Polímero	A	B	C
Catalizador (g)	5,1	4,9	5,35
Hidrógeno (ppm en etileno)	2900	0	3700
Isobutano (ml)	4800	8200	8200
Presión parcial del etileno (kPa)	750	650	750
Temperatura del reactor (°C)	90	80	90
Comonomero	Ninguno	4% de hexeno	Ninguno
Presión (kPa)	2570	2100	2570

30

Ejemplo 2

Producción de copolímeros de etileno

5 Se produjeron copolímeros de etileno en un reactor de 8 l a 50°C con alimentación continua de hidrógeno y de 1-hexeno y etileno usando (nBuCp)₂HfCl₂/MAO cargado sobre un soporte de sílice de 40 μm (carga del 129% en peso), como catalizador. Se transfirió el catalizador al reactor mientras que se purgaba con nitrógeno, donde después se añadió isobutano. Luego se introdujo en el reactor etileno que contenía 1-hexeno. La presión total se mantuvo constante a 2000 kPa (2420 kPa para el polímero F). Después de 1 h, se vació el contenido del reactor en un depósito de expansión súbita, en el cual el polvo polimérico se secó a 50°C durante aproximadamente 40 minutos con 6 m³ de nitrógeno.

10 Se produjeron tres polímeros que tenían las siguientes propiedades:

Polímero	D	E	F
MFR _{2.16} a 190°C (g/10 min)	-	0,07	96
Mw (g/mol)	315000	285000	40000
Densidad (kg/m ³)	931	916	960
DB (por 1000 C)	0,6	6	
MWD	2,5	2,6	3,6

En la preparación de los polímeros, se usaron las siguientes condiciones del reactor:

Polímero	D	E	F
Catalizador (g)	4,65	3,55	3,55
Hexeno (% en peso en isobutano)	0,8	2,5	0,4
Isobutano (ml)	3800	3800	3800
Temperatura del reactor (°C)	50	65	65
Hidrógeno (ppm en etileno)	0	0	3100

Ejemplo 3

15 Producción de una composición para moldeo por soplado

Se preparó una composición mezclando los polímeros A y D de los Ejemplos 1 y 2 en un extrusor de doble tornillo, con tornillos que giran en sentido contrario (Clextral BC 21, 42L/D, 2,5 mm), equipado con una matriz mezcladora (véase el documento WO 00/01473).

La composición tenía las siguientes propiedades:

20	Contenido de copolímero (% en peso)	36
	MFR _{2.16} (g/10 minutos)	0,6
	MFR ₂₁ (g/10 minutos)	36
	Mw (g/mol)	160000
	MWD	6,8
25	eta 300 (Pa·s)	731
	eta 0,05 (Pa·s)	21634
	ESCR (horas)	110

ES 2 505 693 T3

Rigidez (MPa)	1200
Densidad (kg/m ³)	956,7
tangente 300	0,68
tangente 0,05	2,32

5 Ejemplo 4

Composición de revestimiento de alambres y cables

Se preparó una composición mezclando E y F del Ejemplo 2 de la manera descrita en el Ejemplo 3. Esta composición tenía las siguientes propiedades:

Contenido de copolímero (% en peso)	40
Mw (g/mol)	135000
MWD	7,9
MFR _{2.16} (g/10 minutos)	0,8
Densidad (kg/m ³)	943
ESCR (horas)	>2000
MFR ₂₁ (g/10 minutos)	44
eta 300 (Pa·s)	660
eta 0,05 (Pa·s)	13650

10

Ejemplo 5

Se preparó una composición para la formación de tuberías mezclando los polímeros B y C del Ejemplo 1, como se describe en el Ejemplo 3. La composición tenía las siguientes propiedades:

	Densidad (kg/m ³)	944,6
15	CTL 5,0 MPa [h]	>800 (reevaluado como >5200)
	eta 300 (Pa·s)	758
	eta 0,05 (Pa·s)	30549
	tangente 300	0,49
	tangente 0,05	6,30
20	contenido del polímero	40% en peso
	(es decir, polímero de alto Mw)	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de polietileno que comprende 20 a 50% en peso de un copolímero de etileno y un comonomero de alfa-olefina C₃₋₂₀ y 50 a 80% en peso de un polímero de etileno de peso molecular medio ponderado inferior, teniendo los polietilenos de dicha composición, juntos, una densidad de 935 a 965 kg/m³ (ISO 1183), un peso molecular medio ponderado de 60000 a 300000 g/mol, un MFR_{2.16} a 190°C de 0,1 a 10 g/10 minutos (ISO 1133), y una distribución de peso molecular (MWD) de 2,5 a 10 (SEC), teniendo dicho copolímero un contenido de comonomero de 0,006 a 9% en moles y un grado de ramificación de 0,03 a 45 ramificaciones por cada 1000 carbonos, y teniendo dicho polímero una densidad de 939 a 975 kg/m³ (ISO 1183) y un peso molecular medio ponderado de 20000 a 200000 g/mol (SEC).
- 10 2. Una composición de polietileno según la reivindicación 1, en la que dicho copolímero se produce usando un catalizador de metaloceno con bis-ciclopentadienilo sin puentear.
3. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que tiene un valor de eta 300 de 500 a 1500 Pa-s, y un valor de eta 0,05 de 1300 a 80000 Pa-s.
- 15 4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 que tiene un valor de eta 300 inferior a 1000 Pa-s, y un valor de eta 0,05 inferior a 130000 Pa-s.
5. Un procedimiento para la producción de un artículo de polietileno que comprende extruir, colar o moldear una composición de polietileno según la reivindicación 1 ó 2.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, que comprende moldear por soplado dicha composición.
- 20 7. Un artículo de polietileno de una composición de polietileno según la reivindicación 1.
8. Un artículo según la reivindicación 7, que es un artículo moldeado por soplado.
9. Un artículo según la reivindicación 7, que es un tubo, un revestimiento de cables, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por rotación o una lámina.