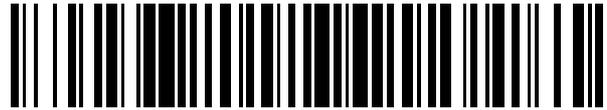


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 906**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2012 E 12708760 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2668231**

54 Título: **Composición de polietileno**

30 Prioridad:

**28.01.2011 EP 11152569**

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

**15.12.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BURYAK, ANDREY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 524 906 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.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una nueva composición de copolímero de polietileno para su uso en la fabricación, entre otros, de artículos moldeados por soplado que muestran excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia al agrietamiento por estrés medioambiental mientras que también tiene buena procesabilidad. En particular, la invención se refiere a una composición de copolímero de polietileno multimodal que comprende preferentemente por lo menos tres fracciones y a un procedimiento multietapa para preparar esta composición de polietileno. La invención incluye también artículos que comprenden dicha composición de polietileno y el uso de  
10 dicha composición para la producción de un artículo moldeado por soplado.

**Antecedentes de la técnica**

El moldeo por soplado es un procedimiento de moldeo usado comúnmente para producir varios recipientes industriales y domésticos (HIC). En este procedimiento, el polímero se funde y extruye en forma de un molde. A continuación se usa aire comprimido para inflar y dar forma al polímero en la forma deseada.

15 Las propiedades de importancia clave cuando se considera la idoneidad de un polímero para uso en procedimientos de moldeo de soplado por extrusión son comúnmente la resistencia al agrietamiento por estrés medioambiental (ESCR), resistencia al impacto y la rigidez del artículo formado con el polímero. También es deseable el alto hinchamiento en la boquilla ya que permite que la masa fundida de polímero entre totalmente en el molde, permitiendo la producción de artículos de forma compleja. La baja presión de la masa fundida es también deseable para minimizar el consumo de energía.  
20

En general, la ESCR se puede mejorar por el experto de maneras conocidas, por ejemplo, incrementando el peso molecular del polímero o usando un catalizador de metaloceno para fabricar un polímero. Se sabe que los polímeros de más alto peso molecular y aquellos preparados usando catalizadores de metaloceno poseen propiedades mecánicas mejoradas sobre, por ejemplo, los polímeros de Ziegler Natta o los polímeros de más bajo peso molecular. Sin embargo, estas técnicas para mejorar las propiedades mecánicas son valiosas sólo si se mantiene la procesabilidad. Los polímeros con pobre fluidez no se extruyen o moldean fácilmente y son por lo tanto de valor limitado. El Mw incrementado y la catálisis de metaloceno conducen a una pobre procesabilidad.  
25

El alto hinchamiento en la boquilla y la buena procesabilidad son características de los polímeros preparados usando catálisis de Cr sin embargo, las propiedades mecánicas de esos polímeros son pobres. La catálisis de Ziegler-Natta ofrece propiedades mecánicas mejoradas frente a la catálisis de Cr (aunque no tan buenas como los metalocenos) pero más débil procesabilidad (es decir, no tan buena como el Cr) ya que estos polímeros ofrecen menor hinchamiento en la boquilla.  
30

Hay por lo tanto un compromiso entre las propiedades mecánicas y la procesabilidad y ningún catalizador ofrece el paquete ideal de propiedades. Aquellos materiales que exhiben las mejores propiedades mecánicas tienden a poseer pobre procesabilidad. Aquellos materiales que se procesan fácilmente tienen pobres propiedades mecánicas.  
35

El polietileno se usa comúnmente en composiciones para moldeos por soplado debido a la atractiva combinación de su alta resistencia mecánica y buena resistencia al agrietamiento por estrés. El uso de composiciones de polietileno bimodales en aplicaciones de moldeo por soplado se discutió en el documento EP-A-603935. Aunque se consiguieron buenas propiedades mecánicas, se encontró que la resistencia de la masa fundida de los polímeros resultantes era insatisfactoriamente baja, conduciendo a problemas en las etapas de extrusión.  
40

Se encontró también que era útil el uso de una composición trimodal, por ejemplo, como en el documento EP-A-1576047 para fabricar artículos moldeados por soplado.

Las composiciones de polietileno multimodales se han discutido también en los documentos EP-A-1772486 y EP-A-1228101, que se refieren a artículos moldeados por compresión e inyección. En el documento EP-A-1772485, se discuten ciertos polímeros trimodales para moldeo por soplado. Como se puede ver en los ejemplos de esta referencia, los ejemplos de la invención tienen las mismas propiedades reológicas que el ejemplo comparativo 5 (BS2581).  
45

El documento US2010/105839 describe mezclas trimodales para la fabricación de tapones y cierres.

50 Sin embargo queda una necesidad de una composición de polietileno que sea apropiada para moldeo por soplado y que proporcione el óptimo equilibrio entre propiedades mecánicas y procesabilidad. En particular, se requieren alta resistencia al agrietamiento por estrés e hinchamiento en la boquilla. Más particularmente, son deseables alto hinchamiento en la boquilla y amplitud reológica opcionalmente en combinación con alta ESCR.

Estos fines se pueden conseguir usando una composición de moldeo de polietileno multimodal preferentemente que

comprende por lo menos tres componentes con un alto índice de polidispersidad reológica como se define aquí.

5 En particular, las composiciones de polietileno de la invención poseen hinchamiento en la boquilla similar al polietileno de Cr y un índice de polidispersidad reológica más alto que el del polietileno de Cr. Además, se puede alcanzar una ESCR excepcional a densidad convencional. Imitando las propiedades del polietileno de Cr no hay necesidad de ajustar el equipo de procesado cuando se cambia de polietileno de Cr a un polímero de la invención – se puede usar la misma instalación.

### Sumario de la invención

10 Una composición de copolímero de polietileno multimodal preparada usando un catalizador de Ziegler-Natta y que tiene una densidad según la ISO 1183 a 23°C de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup> y un MFR2 según la ISO 1133 en el intervalo de 0,05 a 10 g/10 min, en el que la composición tiene una ESCR según la ASTM 1693 de por lo menos 300 horas y un índice de polidispersidad reológica de por lo menos 3; y comprende:

A) de 25 a 65% en peso de una fracción de homopolímero de etileno de más bajo peso molecular;

B) de 25 a 55% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno de más alto peso molecular con por lo menos un comonómero de C3-C10; y

15 C) de 5 a 25% en peso de una fracción de copolímero de etileno de ultra-alto peso molecular con por lo menos un comonómero de C3-C10.

### Descripción detallada de la invención

Los ensayos para cualquier parámetro reivindicado se dan en la sección de “ensayos analíticos” del texto que precede a los ejemplos.

20 En cualquier sitio que se use aquí la expresión “peso molecular”, se quiere decir el peso molecular promedio en peso.

25 Usualmente, una composición de polietileno que comprende por lo menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización dando como resultado diferentes pesos moleculares y diferentes distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina “multimodal”. Por consiguiente, en este sentido las composiciones de la invención son polietilenos multimodales. El prefijo “multi” se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas en las que consiste la composición. En este caso, las composiciones que consisten en tres fracciones de denominan “trimodales”.

30 La composición de polietileno de la invención comprende preferentemente por lo menos tres componentes y es preferentemente un polímero trimodal (es decir, comprende 3 componentes solo). Idealmente, la composición comprende una fracción A de homopolímero o copolímero de etileno de más bajo peso molecular, una fracción B de homopolímero o copolímero de más alto peso molecular y una fracción C de copolímero de etileno de ultra alto peso molecular como se define con detalle a continuación.

35 Se ha encontrado que la composición de polietileno de la invención permite la formación de artículos que tienen un equilibrio ideal de propiedades. Tienen excelentes propiedades mecánicas y se procesan fácilmente. En particular, los artículos exhiben un excelente equilibrio de rigidez/ESCR poseyendo también propiedades de procesabilidad que son tan buenas como aquellas de los polímeros de Cr. Las composiciones de la invención son también reológicamente amplias con un índice de polidispersidad reológica de preferentemente por lo menos 3.

### Composición

40 La composición multimodal de la invención tiene una densidad según la ISO 1183 a 23°C de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente por lo menos 945 kg/m<sup>3</sup>, más preferentemente por lo menos 950 kg/m<sup>3</sup>, especialmente por lo menos 956 kg/m<sup>3</sup>. El límite superior para la densidad puede ser 980 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente 975 kg/m<sup>3</sup>, especialmente 970 kg/m<sup>3</sup>. Un intervalo de densidad muy preferido es de 956 a 965 kg/m<sup>3</sup>, especialmente de 956 a 960 kg/m<sup>3</sup>.

45 El MFR2 según la ISO 1133 de la composición de la invención está en el intervalo de 0,05 a 10 g/10 min. Preferentemente, la composición de polietileno tiene un MFR2 de 0,075 a 5 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 1 g/10 min. Muy preferentemente, el MFR2 está en el intervalo de 0,1 a 0,5 g/10 min.

50 La composición de la invención se puede extruir con una presión de la masa fundida de menos de 100 bar. Por otra parte, la temperatura de fusión puede ser menos de 200°C, preferentemente menos de 198°C, especialmente menos de 197°C. La baja presión de la masa fundida es una función de la excepcional amplitud (reológica) de la distribución de peso molecular. Esto se puede ver en el índice de polidispersidad reológica, pero también en el comportamiento pseudoplástico del polímero de la invención.

Una característica importante de la composición de la invención es su índice de polidispersidad reológica. Además,

- las composiciones de la invención tienen preferentemente un índice de polidispersidad reológica (PI reológico) de por lo menos 3, preferentemente por lo menos 5, especialmente por lo menos 8. La expresión índice de polidispersidad reológica se utiliza aquí para referirse al valor de  $105/GC$  en la que  $Gc$  representa el módulo de corte. El módulo de corte es un parámetro reológico determinado como se define a continuación. Por lo tanto, el índice de polidispersidad reológica se mide reológicamente aquí y no es el mismo que  $Mw/Mn$  según se determina por GPC. Los valores del índice de polidispersidad reológica que obtenemos son inusualmente amplios como se puede ver de la comparación con otros grados en los ejemplos.
- El índice de comportamiento pseudoplástico (SHI) $_{2.7/210}$  de la composición de polietileno multimodal es preferentemente por lo menos 50, más preferentemente por lo menos 60 y lo más preferentemente por lo menos 75. Incluso más preferentemente, el valor de SHI $_{2.7/210}$  puede ser 100 o más, tal como 150 o más, incluso 200 o más.
- Se prefiere particularmente si la composición polimérica de la invención tiene tanto un PI reológico mayor de 3 como un SHI $_{2.7/210}$  de más de 50, especialmente un PI reológico mayor de 8 y un SHI $_{2.7/210}$  de más de 60.
- Uno de los objetivos de la invención es imitar la procesabilidad de los polímeros basados en Cr. Esto se ha logrado respecto al índice de polidispersidad reológica y al comportamiento pseudoplástico como se muestra en los ejemplos. Además, los inventores buscaron igualar el comportamiento de hinchamiento en la boquilla de los polímeros preparados con Cr. El hinchamiento en la boquilla se produce después de que una corriente de polímero se comprime por la entrada en una boquilla, y va seguido de una recuperación parcial o "hinchado" hasta la antigua forma y volumen del polímero después de salir de la boquilla - de ahí el término de hinchado en la boquilla. La relación de hinchamiento se basa en la relación del grosor del extrudado a la abertura de la boquilla. Las expresiones hinchamiento en la boquilla y relación de hinchamiento son intercambiables aquí.
- El hinchamiento en la boquilla varía dependiendo de la velocidad de cizalladura aplicada pero a alta cizalladura, los polímeros de la invención de hecho sobrepasan el comportamiento de hinchamiento en la boquilla de los polímeros de Cr.
- La composición de la invención puede tener una relación de hinchamiento de por lo menos 1,7 a la velocidad de cizalladura aparente de 14,4 s $^{-1}$ . Alternativamente, la composición de la invención puede tener una relación de hinchamiento de por lo menos 1,8 a la velocidad de cizalladura aparente de 28,8 s $^{-1}$ . Alternativamente, la composición de la invención puede tener una relación de hinchamiento de por lo menos 1,9 a la velocidad de cizalladura aparente de 72 s $^{-1}$ . La composición de la invención puede tener una relación de hinchamiento que satisface dos de estos o todos estos requisitos. Como se verá de los ejemplos, las propiedades de hinchamiento en la boquilla de los materiales reivindicados están a la par con las de los polietilenos de Cr.
- La combinación de una relación de hinchamiento a 14,4 s $^{-1}$  de por lo menos 1,7 (o uno de los otros parámetros de hinchamiento en la boquilla a otras velocidades de cizalladura) y un valor de SHI $_{2.7/210}$  de por lo menos 50, más preferentemente por lo menos 60 es una característica preferida adicional de la invención. La presencia adicional de un alto PI y alta ESCR como se define aquí es también beneficiosa.
- La capacidad de imitar el comportamiento de hinchamiento en la boquilla de los polímeros de Cr es particularmente ventajosa ya que el equipo de moldeo por soplado está preparado típicamente para tratar polímeros de Cr. Imitando las propiedades de hinchamiento en la boquilla del polímero de Cr, este equipo se puede adaptar más fácilmente para tratar polímeros preparados con otros catalizadores.
- Las propiedades mecánicas del polímero de la invención son también excelentes. La composición de la invención preferentemente tiene una resistencia al agrietamiento por estrés medioambiental (ESCR) medida usando el ensayo de Bell según la ASTM 1693, condición B a 50°C, de por lo menos 300 h, preferentemente por lo menos 400 h, especialmente por lo menos 500 h. En algunas realizaciones, la ESCR puede ser tan alta como 750 h o más, tal como 1.000 h o más. Se han conseguido valores tan altos como 1.250 o más.
- Este increíble valor de ESCR se puede conseguir sin comprometer el módulo de tracción. El módulo de tracción (módulo E) de la composición medido en muestras moldeadas por compresión de la composición de moldeo de polietileno multimodal es por lo menos 1.000 MPa, preferentemente por lo menos 1.150 MPa, más preferentemente por lo menos 1.200 MPa y lo más preferentemente por lo menos 1.300 MPa o más.
- El  $Mw$  de la composición de la invención puede ser por lo menos 100.000, por ejemplo, hasta 250.000, por ejemplo, de 110.000 a 200.000.
- La composición de la invención, por supuesto, puede contener cualquier combinación de estos parámetros.
- Como se advertirá a continuación, la composición de la invención se puede preparar en un procedimiento multietapa. En la realización trimodal preferida, típicamente la fracción A se preparará primero seguido de la fracción B y C. Las propiedades de la fracción A se pueden determinar después de la etapa 1.
- El MFR $_5$  según la ISO 1133 de la composición formada por los componentes A y B puede estar en el intervalo de 10 a 80 g/10 min. Preferentemente la composición de polietileno tiene un MFR $_5$  de 30 a 60 g/10 min.

Como se dijo ya anteriormente, la composición de polietileno multimodal de la invención comprende preferentemente por lo menos tres fracciones de polímero de etileno diferentes que tienen idealmente distintos pesos moleculares.

#### **Fracción A**

5 La fracción A es una fracción de homo- o co-polímero. Preferentemente tiene un peso molecular promedio en peso Mw por debajo de 40 kg/mol y es por lo tanto una fracción de peso molecular más bajo (LMW) (comparada con las fracciones B y C). El límite inferior para Mw de la fracción de LMW es preferentemente 5 kg/mol. Preferentemente, la fracción de LMW A tiene un peso molecular promedio en peso de 15 a 40 kg/mol, más preferentemente de 20 a 30 kg/mol.

10 El MFR190/2 según la ISO 1133 de la fracción A es preferentemente por lo menos 50 g/10 min, más preferentemente por lo menos 100 g/10 min. El límite superior para el MFR2 de la fracción de LMW es preferentemente 1.000 g/10 min.

El Mw de la fracción A por lo tanto debe ser menor que el de la fracción B o C. Alternativamente (o también), el MFR2 de la fracción A debe ser mayor que el de la fracción B y C.

15 La densidad del componente de LMW según la ISO 1183 a 23°C de la fracción A es mayor de 940 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 940 a 975 kg/m<sup>3</sup>. Los intervalos preferidos alternativos son de 955 a 975 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 965 a 975 kg/m<sup>3</sup>.

20 La expresión copolímero de etileno tal como se usa aquí se desea que incluya polímeros que comprenden unidades que se repiten derivadas de etileno y por lo menos una alfaolefina de C3-C10. Los copolímeros preferidos en cualquier aspecto de la invención son binarios y por lo tanto comprenden etileno y un solo comonomero. Se prefiere sin embargo si la fracción A es un homopolímero.

#### **Fracción B**

La fracción B es preferentemente una fracción de homo- o co-polímero con por lo menos una alfaolefina de C3-C10. Preferentemente la fracción B de HMW es un copolímero. Preferentemente la fracción B tiene un peso molecular más alto (HMW) que la fracción A.

25 El contenido en peso de la fracción B puede exceder de la de la fracción C pero típicamente será menor que el de la fracción A.

#### **Fracción C**

30 La fracción C es preferentemente una fracción de copolímero con por lo menos una alfaolefina de C3-C10. Preferentemente, la fracción C se fabrica para que tenga un peso molecular ultra alto (UHMW). La fracción C típicamente forma el componente de peso más bajo de los tres componentes.

#### **Cantidades de las fracciones**

Se prefiere si la fracción de componente de más bajo peso molecular (A) forma el mayor componente de la composición. De este modo, el porcentaje en peso de la fracción B o la fracción C (o ambas) debe ser preferentemente menor que el de la fracción A.

35 Preferentemente, los componentes A y B deben contribuir por lo menos al 25% en peso de la composición, preferentemente por lo menos al 30% en peso, especialmente por lo menos al 35% en peso de la composición.

Los intervalos preferidos para la fracción A son de 25 a 65% en peso, más preferentemente, de 30 a 55% en peso.

Es altamente preferido si la fracción B representa menos del 60% en peso de la mezcla total. Los intervalos preferidos incluyen de 25 a 55% en peso, preferentemente de 30 a 45% en peso.

40 La cantidad de la fracción C es típicamente mucho menor que la de las fracciones A y B. La cantidad de la fracción C puede variar de 5 a 25% en peso, preferentemente de 7,5 a 15% en peso.

Se prefiere si la fracción B es un copolímero. Se prefiere si dos fracciones de la composición son copolímeros y una fracción es un homopolímero.

45 En una realización preferida la fracción A es un homopolímero de etileno mientras que las fracciones B y C son copolímeros de etileno.

La expresión homopolímero de etileno tal como se usa aquí se desea que incluya los polímeros que consisten esencialmente en unidades repetidas que se derivan de etileno. Los homopolímeros pueden, por ejemplo, comprender por lo menos 99,8% en peso, preferentemente por lo menos 99,9% en peso, de unidades repetidas derivadas de etileno. En una realización preferida sólo son detectables las unidades de etileno en la fracción de

homopolímero.

La expresión copolímero de etileno tal como se usa aquí se desea que incluya los polímeros que comprenden unidades repetidas derivadas de etileno y por lo menos un copolímero C3-C10.

5 Los comonómeros que se pueden emplear incluyen alfaolefinas de C3-10, preferentemente seleccionadas de but-1-eno, hex-1-eno, 4-metil-pent-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno, y dec-1-eno, más preferentemente but-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno. Se usa preferentemente hexeno o buteno, o una mezcla de hexeno y buteno. En una realización más preferida, se utiliza buteno en la fracción B y C.

### Fabricación

10 La composición de la invención se puede preparar por mezcla mecánica de las por lo menos tres fracciones en la cantidad deseada, por ejemplo, usando un aparato de mezcla o composición convencional, como un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, Buss Co-Kneader o un extrusor de dos tornillos. En este caso se tiene que garantizar que se consigue la homogeneización apropiada.

15 Las fracciones A, B y C utilizadas para la mezcla mecánica se preparan separadamente con cualquier método de homo- o co-polimerización de etileno convencional, por ejemplo, en fase gaseosa, en fase de suspensión, fase líquida (a granel), usando reactores convencionales, tales como reactor de bucle, reactor de fase gaseosa, reactor semi-discontinuo o reactor discontinuo, en presencia de un catalizador de polimerización como se describe adicionalmente a continuación en relación con procedimientos multietapa.

Preferentemente, las fracciones se producen en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle, o en una reacción en fase gaseosa.

20 Aunque está dentro del alcance de la invención que las fracciones se mezclen, se prefiere si la composición de polietileno se puede producir por mezcla in situ de los por lo menos tres fracciones. Esta mezcla in situ se puede producir en una etapa de reacción o en un procedimiento multietapa, preferentemente un procedimiento multietapa.

25 Un procedimiento multietapa se define que es un procedimiento de polimerización en el que se produce un polímero que comprende dos o más fracciones produciendo cada una de por lo menos dos fracciones poliméricas en una etapa de reacción separada, usualmente con diferentes condiciones de reacción en cada etapa, en presencia del producto de reacción de la etapa previa que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización usadas en cada etapa pueden implicar reacciones de homopolimerización o copolimerización de etileno convencionales, por ejemplo, polimerizaciones en fase gaseosa, en fase de suspensión, en fase líquida, usando reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de fase gaseosa, reactores de recipiente agitado, reactores discontinuos.

30 La composición de polietileno multimodal de la invención se puede preparar vía un procedimiento de varias etapas que comprende las sucesivas etapas de polimerización llevadas a cabo en diferentes condiciones de reacción predeterminadas en respectivos reactores dispuestos en serie para obtener las respectivas fracciones de polietileno que tienen diferentes pesos moleculares. Los monómeros y un regulador de la masa molar, preferentemente hidrógeno, se polimerizan en primer lugar en un primer reactor en las primeras condiciones de reacción en presencia de un medio de suspensión y un catalizador apropiado, a continuación se transfieren a un segundo reactor y se polimerizan adicionalmente en las segundas condiciones de reacción, y se transfieren adicionalmente a un tercer reactor y se polimerizan adicionalmente en las terceras condiciones de reacción, difiriendo las primeras condiciones de reacción de las segundas y terceras condiciones de reacción para obtener tres fracciones de polietileno que tienen diferentes pesos moleculares.

En una realización preferida, el primer reactor es un reactor de bucle y tanto el segundo como el tercer reactor son reactores de fase gaseosa.

35 En tal caso, las propiedades de las fracciones producidas en la segunda y tercera etapa (o etapas adicionales) del procedimiento multietapa se pueden inferir de polímeros, que se producen por separado en una sola etapa mediante la aplicación de condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura, presiones parciales de los reactivos/diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción idénticas) con respecto a la etapa del procedimiento multietapa en la que se produce la fracción, y usando un catalizador en el que no está presente ningún polímero producido previamente. Alternativamente, las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del procedimiento multietapa también se pueden calcular, por ejemplo, según B. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, de 19 a 21 de agosto de 1997, 4:13.

40 Las condiciones usadas en el procedimiento de la invención son generalmente conocidas. Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 60 a 110°C (por ejemplo, 85-110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo 50-65 bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, de 0,5 a 2 horas). El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100°C. En tales

reactores, la polimerización se puede efectuar si se desea en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también se puede llevar a cabo en masa en la que el medio de reacción se forma del monómero que se está polimerizando.

5 Para reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115°C (por ejemplo, de 70 a 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia generalmente será 1 a 8 horas. El gas usado será comúnmente un gas no reactivo tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como propano junto con monómero (por ejemplo, etileno).

10 Preferentemente, la fracción de polímero de peso molecular más bajo se produce en un reactor de bucle de funcionamiento continuo en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.

15 El componente de más alto peso molecular se puede formar a continuación en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador. Se puede formar bajo condiciones supercríticas si se desea. Un componente adicional de fase gaseosa se puede preparar a continuación usando condiciones variadas.

20 En cada método de producción se usa un catalizador de polimerización. Preferentemente, el mismo catalizador se usa en todas las etapas. El catalizador de polimerización es un catalizador de Ziegler-Natta (ZN). Todos los componentes de la mezcla se preparan usando una catálisis de Ziegler-Natta e idealmente se usan los mismos catalizadores para cada componente. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo, con soportes convencionales, que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes basados en dicloruro de magnesio.

Los catalizadores preferidos de Ziegler-Natta comprenden un componente de metal de transición y un cocatalizador.

El componente de metal de transición comprende típicamente un compuesto de Ti como metal activo.

25 Además, el catalizador puede contener compuestos de otros metales o elementos, como compuestos de los Grupos 2, 13 y 17, tales como compuestos de magnesio y compuestos de aluminio. Preferentemente, el componente de metal de transición es un sólido y está soportado sobre un material de soporte, tal como soporte de óxido inorgánico o haluro de magnesio.

30 El compuesto de magnesio es un producto de reacción de un dialquil-magnesio y un alcohol. El alcohol es un monoalcohol alifático lineal o ramificado. Preferentemente, el alcohol tiene de 6 a 16 átomos de carbono. Los alcoholes ramificados son especialmente preferidos, y el 2-etil-1-hexanol es un ejemplo de un alcohol preferido. El dialquil-magnesio puede ser cualquier compuesto de unión de magnesio a dos grupos alquilo, que pueden ser iguales o diferentes. El butil-octil-magnesio es un ejemplo de un dialquil-magnesio preferido.

El compuesto de aluminio es alquil-aluminio que contiene cloro. Los compuestos especialmente preferidos son los dicloruros de alquil-aluminio y sesquicloruros de alquil-aluminio.

35 El compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno, preferentemente compuesto de titanio que contiene cloro. Especial y preferentemente el compuesto de titanio es tetracloruro de titanio.

De este modo, especial y preferentemente el componente de metal de transición comprende un haluro de titanio, un compuesto de alcoxi-alquil-magnesio y un dihaluro de alquil-aluminio soportado sobre un soporte de óxido inorgánico.

40 El catalizador se puede preparar poniendo en contacto secuencialmente el soporte con los compuestos mencionados anteriormente, como se describe en el documento EP-A-688794 o WO 99/51646. Alternativamente, se puede preparar preparando primero una disolución de los componentes y a continuación poniendo en contacto la disolución con un soporte, tal como se describe en el documento WO 01/55230.

45 Los catalizadores descritos en el documento WO 95/35323 son especialmente útiles, ya que son bien apropiados para la producción tanto de un polietileno que tiene un peso molecular más alto como un polietileno que tiene un peso molecular más bajo.

Se pueden usar cocatalizadores, soportes/vehículos, donantes de electrones convencionales. El uso de catalizadores de ZN es bien conocido en la técnica.

50 Se puede introducir hidrógeno en cualquier reactor para controlar el peso molecular del polímero como es conocido y rutinario en la técnica. La concentración de hidrógeno debe ser tal que el componente de más bajo peso molecular tiene un MFR2 especificado deseado. Debido a las altas tasas de conversión de hidrógeno, la requerida concentración de hidrógeno en el reactor que produce el componente de más bajo peso molecular es baja. De este modo, la relación de hidrógeno a etileno puede estar entre 0,4 y 1 mol de hidrógeno por 1 kmol de etileno. La concentración de hidrógeno en la fase de LMW por lo tanto, puede ser del orden de 3.000 a 5.000 ppm.

5 Para producir el componente de más alto peso molecular es también posible usar hidrógeno en, por ejemplo, el reactor de fase gaseosa aunque esto es generalmente a una concentración más baja que la usada en el reactor de LMW, por ejemplo, la relación de hidrógeno a etileno debe ser inferior a 0,4 mol/kmol, preferentemente menos de 0,3 mol/kmol y, en particular menos de 0,2 mol/kmol. La concentración de hidrógeno en la fase de HMW puede por lo tanto ser del orden de 500 a 2.000 ppm.

En cuanto a las concentraciones de comonomero, las  $\alpha$ -olefinas superiores necesitan estar presentes en concentraciones superiores a las alfa-olefinas inferiores para garantizar los mismos niveles de incorporación.

La cantidad de comonomero usado en el reactor de fase gaseosa si el 1-buteno es el comonomero puede oscilar de 3 a 50 mol/kmol, preferentemente 5 a 20 mol por kmol de etileno.

10 La composición de polímero de la invención está preferentemente en la forma de pelets o de polvo. Por pelets se entiende partículas de aproximadamente 50  $\mu$ m a 8 mm de tamaño, preferentemente de 0,5 a 6 mm, especialmente de 1 a 4 mm de tamaño. Los pelets se obtienen mediante técnicas de corte y peletización convencionales y se emplean en esta invención, porque se pueden añadir directamente a un extrusor. Los pelets se distinguen de los polvos de polímero en los que los tamaños de partícula son menos de 50  $\mu$ m.

15 El uso de pelets asegura que el polímero de la invención es capaz de ser convertido en un artículo por la simple adición en línea de los gránulos a un extrusor.

La composición de la invención puede contener aditivos usuales para su utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo negro de carbono), estabilizantes (agentes antioxidantes), antiácidos y/o anti-UVs, agentes antiestáticos y agentes de uso (tales como agentes de ayuda de proceso).

20 Los parámetros de la composición polimérica descrita anteriormente se miden típicamente en un polímero antes de la adición de aditivos sin embargo, los parámetros también se aplican cuando están presentes los aditivos. Preferentemente, la cantidad de estos aditivos es de 10% en peso o por debajo, adicionalmente preferido 8% en peso o por debajo, de la mezcla.

25 La composición de la invención preferentemente consiste esencialmente en el polímero multimodal como se describe aquí anteriormente, es decir, el polímero es la única poliolefina presente pero pueden estar también presentes aditivos poliméricos estándar.

30 Está dentro del alcance de la invención que la composición se mezcle con componentes poliméricos adicionales para hacer una mezcla ideal para el moldeo. Otros polímeros con los que se podría mezclar la composición de la invención incluyen, HDPE, LLDPE, LDPE o MDPE. Se podría usar también una mezcla de dos composiciones de la invención.

### Aplicaciones

35 La composición de la invención se puede usar en la fabricación de artículos moldeados, por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados por rotación o moldeados por soplado. La composición de la invención está diseñada principalmente para su uso en la fabricación de recipientes industriales y domésticos (HIC). La presente invención se refiere adicionalmente, por lo tanto, a un artículo moldeado por soplado que comprende la composición de polietileno tal como se describe aquí anteriormente.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para preparar un artículo moldeado por soplado que comprende moldear por soplado la composición tal como se define aquí anteriormente en forma de un artículo. La invención se definirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes.

### 40 Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra la relación entre la densidad vs. MFR2 para las composiciones de la invención con relación a algunas composiciones comparativas. El gráfico muestra que las composiciones de la invención tienen en general MFR y densidad comparables a las composiciones comparativas y por consiguiente muestra que estas se pueden comparar directamente.

45 La Figura 2 muestra la relación entre el índice de comportamiento pseudoplástico vs. índice de polidispersidad reológica para las composiciones de la invención. Las composiciones de la invención tienen notable PI reológico y SHI2.7/210.

50 La Figura 3 muestra la relación de hinchamiento vs. velocidad de cizalladura aparente para las composiciones de la invención. A valores altos de cizalladura aparente, las composiciones de la invención sobrepasan a las composiciones de Cr.

La Figura 4 muestra la relación entre el hinchamiento en la boquilla vs.  $G'$  para las composiciones de la invención. La Figura 4 enfatiza las propiedades de la invención.

La Figura 5 muestra los resultados del ensayo de Bell de ESCR para las composiciones de la invención.

La Figura 6 representa una curva de determinación del módulo de corte teórico.

### Información analítica

Cualquier parámetro mencionado anteriormente se mide según los siguientes protocolos:

- 5 GPC: Promedios de peso molecular, distribución de peso molecular, e índice de polidispersidad (Mn, Mw, MWD, PDI)

Los promedios de peso molecular (Mw, Mn), distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descritos por el índice de polidispersidad,  $PDI = Mw/Mn$  (en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se determinaron por Cromatografía de Permeación en gel (GPC) según ISO 16014-4: 2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro en línea con columnas 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT TSK-gel de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-tercbutil-4-metilfenol) como disolvente a 140°C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209.5 µl de solución de muestra para análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal (según ISO 16014-2: 2003) con por lo menos 15 estándares de poliestireno (PS) MWD estrecha en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP se usan como para la ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolas durante un max. de 3 horas a un máx. de 160°C con agitación suave continua antes de introducir la muestra en el instrumento de GPC.

### Densidad

- 20 La densidad del polímero se determinó a 23°C según la ISO 1183-1987 método D en muestras moldeadas por compresión.

### Índice de fluidez

- 25 El índice de fluidez (MFR) se determina según la ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por consiguiente de la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alto sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C y se puede determinar a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR190/2), 5 kg (MFR190/5) o 21,6 kg (MFR190/21)

### Reología

- 30 Los parámetros reológicos tales como el índice de comportamiento pseudoplástico SHI y la viscosidad compleja se determinan usando un reómetro, preferentemente un reómetro Anton Paar Physica MCR 300 en muestras moldeadas por compresión en atmósfera de nitrógeno a 190°C usando placas de 25 mm de diámetro y geometría de placa con una separación de 1,8 mm según la ASTM 1440-95. Los experimentos de cizalladura oscilatoria se realizaron dentro del intervalo de viscosidad lineal de deformación a frecuencias de 0,05 a 300 rad/s (ISO 6721-1). Se realizaron cinco puntos de medida por década. El método se describe con detalle en el documento WO 00/22040.

- 35 Los valores de módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), módulo complejo ( $G^*$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) se obtuvieron como función de la frecuencia ( $\omega$ ). Se usa  $\eta_{100}$  como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 100 rad/s.

- 40 El índice de comportamiento pseudoplástico (SHI), se calculó según Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppala, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11 (1992), 1, 360-362, y "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene" Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).

- 45 El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades complejas a valores dados de módulo complejo y calculando la relación de las dos viscosidades. Por ejemplo, usando los valores de módulo complejo de 2,7 kPa y 210 kPa, entonces  $\eta_{2,7kPa}^*$  y  $\eta_{210kPa}^*$  se obtienen a un valor constante de módulo complejo de 2,7 kPa y 210 kPa, respectivamente. El índice de comportamiento pseudoplástico SHI<sub>2,7/210</sub> se define entonces como la relación de las dos viscosidades  $\eta_{2,7}^*$  y  $\eta_{210}^*$ , es decir,  $\eta_{2,7}/\eta_{210}$ .

### Índice de polidispersidad reológica

- 50 El índice de polidispersidad reológica (PI reológico) se calculó como 105/GC en la que Gc representa el módulo de corte.

Módulo de corte Gc

El módulo de corte está relacionado con el índice de polidispersidad reológica por la ecuación:

$$PI = 10^5/Gc$$

- 5 El módulo de corte Gc es el valor de G' (módulo de almacenamiento) y G'' (módulo de pérdidas) a la frecuencia en la que los dos módulos son iguales. Esto es, donde las curvas de G'(ω) y G''(ω) se cortan. Ajustar los puntos en ambas curvas en la vecindad del punto de corte con splines cúbicos permite una identificación objetiva del módulo de corte.

**Relación de hinchamiento (hinchamiento en la boquilla)**

- 10 El hinchamiento en la boquilla se determinó usando un reómetro capilar de tres capilares, Rheograph 6000 (Göttfert GmbH, Alemania), acoplado a un dispositivo de detección láser de alta resolución. El detector de diámetro era un Zumbach ODAC 30J (sistema emisor/receptor), tipo de láser: láser de diodo VLD 0,9 mW y Laser class 2, de longitud de onda: 630-680 nm, P: <1mW.

Se emplearon las siguientes condiciones de ensayo:

Los experimentos se realizaron a 210°C ± 1°C. La muestra se precalentó durante 10 minutos.

Pistón de ensayo: 11,99 mm (diámetro)

- 15 Cilindro de ensayo: 12 mm (diámetro)

Longitud/diámetro/desplazamiento angular de la boquilla de agujero redondo: 30 mm/2 mm/180°

Transductor de presión: 500bar ± 2,5

Distancia de salida de la boquilla/haz láser: 20 mm ± 1

Distancia de salida de la boquilla/dispositivo de corte neumático: 65 mm ± 1

- 20 Velocidades de cizalladura aparente: 2,88, 7,20, 14,4, 28,8, 72,0, 144,0 s-1

Condiciones para tomar el punto de medida en la medida de viscosidad y determinación del hinchamiento:

Estabilidad de presión: tiempo de comparación: 7s; tolerancia de la toma 5%

Número de medidas para cada velocidad de cizalladura aparente: 2

**Procedimiento de ensayo:**

- 25 Antes del inicio de la medida cortar el extrudado con el dispositivo de corte neumático (longitud de extrudado 65 mm). La primera etapa es una medida de la viscosidad comenzando con la velocidad de cizalladura aparente más baja. Después de la toma del punto de medida, comienza inmediatamente la determinación del hinchamiento con la misma velocidad de cizalladura aparente que se usó para la medida de la viscosidad. En este punto, se detiene el pistón. Se repiten todas las etapas para cada velocidad de cizalladura aparente.

**30 Evaluación**

La relación de hinchamiento dada (dds) es la media de dos medidas a temperatura de ensayo.

La relación de hinchamiento se determina como la relación entre el diámetro del filamento (dstrand) y el diámetro de la boquilla (ddie), como sigue:

$$Dds = dstrand^2/ddie^2$$

- 35 El método cumple la ASTM D 3835-02 "Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer"

El módulo de tracción se midió a 23°C

- 40 (según la ISO3167 - Muestra de ensayo multipropósito, tipo B (moldeada por compresión) según la ISO 527-2: 1993. El módulo se midió a una velocidad de 50 mm/min (velocidad de ensayo de 5 mm/min para materiales frágiles con un alargamiento en la rotura <10%).

**Resistencia al agrietamiento por estrés medioambiental**

Se midió la resistencia al agrietamiento por estrés medioambiental (ESCR) usando el ensayo de Bell según la ASTM 1693, condición B a 50°C. Para el ensayo de Bell, se da en la tabla el promedio de dos valores F50. Se calculó cada

F50 de 10 muestras. Para las muestras que no se rompieron después de 2.000 horas, se interrumpió el ensayo.

### Ejemplos

Ejemplos 1 y 2

Preparación del complejo:

- 5 Se añadieron 87 kg de tolueno al reactor. A continuación se añadieron también al reactor 45,5 kg de Bomag A en heptano. Se introdujeron a continuación en el reactor 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99,8% a una velocidad de flujo de 24-40 kg/h. La relación molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol era de 1:1,83.

Preparación de componente catalizador sólido:

- 10 Se cargaron 275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tiene un tamaño medio de partícula de 20 micrómetros) activada a 600°C en nitrógeno en un reactor de preparación del catalizador. A continuación, se añadieron 411 kg de 20% de EADC (2,0 mmol/g de sílice) diluido en 555 litros de pentano al reactor a temperatura ambiente durante una hora. La temperatura se incrementó a continuación a 35°C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50°C durante 8,5 horas. A continuación, se añadieron 655 kg del complejo preparado como se describe anteriormente (2 mmol de Mg/g de sílice) a 23°C durante diez minutos. Se añadieron 86 kg de pentano al reactor a 22°C durante diez minutos. La suspensión se agitó durante 8 horas a 50 grados centígrados. Finalmente, se añadieron 52 kg de TiCl<sub>4</sub> durante 0,5 horas a 45°C. La suspensión se agitó a 40°C durante cinco horas. El catalizador se secó purgando con nitrógeno.

Composiciones de moldeo de polietileno

Los parámetros de reacción se describen en la Tabla 1

- 20 Tabla 1

<b>Polimerización</b>		
	<b>Ej. Inv. 1</b>	<b>Ej. Inv. 2</b>
Temperatura [°C]	60	60
Presión [bar]	61	61
Alimentación de catalizador [g/h]	2,4	2,3
Alimentación de antiestático [ppm]	10,0	10,0
Alimentación de C2 [kg/h]	2,0	2,0
Alimentación de H2 [g/h]	9,8	9,6
Alimentación de C3 [kg/h]	44,2	44,1
Velocidad de producción [kg/h]	1,9	1,9
<b>Reactor 1- bucle (Fracción A)</b>		
Temperatura [°C]	95	95
Presión [bar]	57	57
Alimentación de C2 [kg/h]	37	37
Alimentación de H2 [g/h]	117	117
Alimentación de C3 [kg/h]	83	83
Concentración de C2 [% mol]	3,2	3,7
Relación H2/C2 [mol/kmol]	576	524
Velocidad de producción [kg/h]	35,2	35,0
División [% en peso]	51	52

ES 2 524 906 T3

<b>Reactor 2- fase gaseosa (Fracción B)</b>		
Temperatura [°C]	90	90
Presión [bar]	20	20
Alimentación de C2 [kg/h]	33	34
Alimentación de H2 [g/h]	213,58	285,98
Alimentación de C4 [kg/h]	0,6	0,7
Concentración de C2 [% mol]	13,4	15,5
Concentración de H2 [% mol]	6,7	7,7
Relación H2/C2 [mol/kmol]	501,00	493,04
Relación C4/C2 [mol/kmol]	29	30
Relación de alimentación C4/C2 [g/kg]	18	22
Velocidad de producción [kg/h]	29	29
División [% en peso]	41	40
<b>Reactor 3 – fase gaseosa (Fracción C)</b>		
Temperatura [°C]	85	85
Presión [bar]	21	20
Alimentación de C2 [kg/h]	31	31
Alimentación de H2 [g/h]	9,73	10,34
Alimentación de C4 [kg/h]	0,6	0,7
Concentración de H2 [% mol]	0,155	0,138
Concentración de C2 [% mol]	13,8	13,0
Relación H2/C2 [mol/kmol]	11,2	10,6
Relación C4/C2 [mol/kmol]	19	14
Relación de alimentación C4/C2 [g/kg]	19	24
Velocidad de producción [kg/h]	7	5
MFR2 final [g/10 min]	0,33	0,23
Mw final [g/mol]	126800	134000
Densidad final [kg/m3]	958	975

Las propiedades básicas de los Ejemplos 1 y 2 se representan en la Tabla 2. Sus propiedades se comparan con un HDPE (BS2581) bimodal comercial, un polietileno de Cr unimodal y resinas ACP5831 (HDPE) y ACP6031 (HDPE) comercialmente disponibles. Sus propiedades se dan a continuación.

Tabla 2. Propiedades básicas de las composiciones poliméricas

	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	HDPE bimodal	Cromo unimodal	ACP5831	ACP6031
Densidad kg/m <sup>3</sup>	958	957	959	956	957	957
MFR2 final [g/10 min]	0,32	0,23	0,29	0,20	0,33	0,41
Mw [g/mol]	126800	134100	183700	191600	168900	164500

Propiedades mecánicas y de procesabilidad

Las propiedades mecánicas y de procesabilidad de las mezclas se presentan en la Tabla 3.

5 Tabla 3. Propiedades mecánicas y de procesabilidad de las composiciones

	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	HDPE bimodal	Cromo unimodal	ACP5831	ACP6031
Relación de hinchamiento a 14,4 s <sup>-1</sup>	1,82	1,77	1,57	1,90	1,50	1,49
Relación de hinchamiento a 28,8 s <sup>-1</sup>	1,91	1,86	1,65	1,95	1,6	1,59
Relación de hinchamiento a 72 s <sup>-1</sup>	2,11	2,07	1,76	2,04	1,67	1,68
ESCR F50, [h]	1452	>2000	141	44	195,6	96,4
SHI [2,7/210]	227	238	39,3	52	24	22
PI reológico, Pa-1	9,98	9,75	2,56	2,76	1,94	1,84
G' [a 2kPa], Pa	1405	1395	864	1197	678	619
Módulo de tracción, MPa	1325	1313	1426	1287	1376	1487

La comparación de propiedades mecánicas en forma gráfica se muestra en las Figuras 1 a 5. Como se puede ver de estos gráficos, a similar densidad, las composiciones de la invención muestran un equilibrio superior entre propiedades mecánicas y procesabilidad que cualquiera de las mezclas de referencia.

10 Fabricación de botellas

Los polímeros de la invención y los polímeros comparativos se extruyeron y soplaron en forma de botellas de 1 l. La relación entre la presión de la masa fundida y la temperatura de la masa fundida se muestra en la Tabla 4.

	Temperatura de la masa fundida	Presión de la masa fundida
	°C	bar
BS2581	197	99
ACP5831 D	198	118
ACP6031 D	198	120
IE1	196	83
IE2	196	89

15 Se puede observar una disminución de 10 a 15% de la presión de la masa fundida para los ejemplos de la invención con relación a BS2581. Con relación a los polímeros ACP, la mejora es incluso más notable. Las mejoras reológicas observadas por lo tanto permiten que se usen menores presiones de la masa fundida.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de copolímero de polietileno multimodal preparada usando un catalizador de Ziegler Natta y que tiene una densidad según la ISO 1183 a 23°C de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup> y un MFR2 según la ISO 1133 en el intervalo de 0,05 a 10 g/10 min, en la que la composición tiene una ESCR según la ASTM 1693 de por lo menos 300 horas y un índice de polidispersidad reológica de por lo menos 3; y comprende:
- 5 A) de 25 a 65% en peso de una fracción de homopolímero de etileno de más bajo peso molecular;
- B) de 25 a 55% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno de más alto peso molecular con por lo menos un comonomero de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; y
- 10 C) de 5 a 25% en peso de una fracción de copolímero de etileno de ultra-más alto peso molecular con por lo menos un comonomero de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>.
2. Una composición de copolímero de polietileno multimodal según la reivindicación 1, en la que la composición tiene una relación de hinchamiento de por lo menos 1,7 a una velocidad de cizalladura aparente de 14,4 s<sup>-1</sup>.
3. Una composición de copolímero de polietileno multimodal según la reivindicación 1, en la que la composición tiene una ESCR de por lo menos 300 horas y un SHI2,7/210 de por lo menos 50, preferentemente por lo menos 60.
- 15 4. Una composición de copolímero de polietileno multimodal según la reivindicación 1, en la que la composición tiene una relación de hinchamiento de por lo menos 1,8 a una velocidad de cizalladura aparente de 28,8 s<sup>-1</sup>.
- 20 5. Una composición de copolímero de polietileno multimodal según la reivindicación 1, en la que la composición tiene una relación de hinchamiento de por lo menos 1,9 a una velocidad de cizalladura aparente de 72 s<sup>-1</sup>.
6. Una composición de copolímero de polietileno multimodal según la reivindicación 1, en la que la composición tiene un valor de G' a 2kPa de por lo menos 1.000 Pa.
- 25 7. La composición según cualquier reivindicación precedente en la que la densidad es por lo menos 950 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente por lo menos 956 kg/m<sup>3</sup>.
8. La composición según cualquier reivindicación precedente que tiene un índice de polidispersidad reológica de por lo menos 5.
9. La composición según cualquier reivindicación precedente que tiene un valor de G' a 2 kPa de por lo menos 1.000.
- 30 10. La composición según cualquier reivindicación precedente que tiene una relación de hinchamiento de por lo menos 1,7 a una velocidad de cizalladura aparente de 14,4 s<sup>-1</sup>, una relación de hinchamiento de por lo menos 1,8 a una velocidad de cizalladura aparente de 28,8 s<sup>-1</sup> y una relación de hinchamiento de 1,9 a una velocidad de cizalladura aparente de 72 s<sup>-1</sup>.
- 35 11. La composición según cualquier reivindicación precedente que tiene un resultado del ensayo de Bell de ESCR de por lo menos 1.000 horas.
12. La composición según cualquier reivindicación precedente en la que por lo menos un comonomero es buteno, hexeno u octeno, preferentemente buteno.
- 40 13. Un artículo que comprende una composición de polietileno según cualquier reivindicación precedente, preferentemente un artículo moldeado por soplado.
14. Una composición de copolímero de polietileno multimodal según la reivindicación 1, que tiene una relación de hinchamiento de por lo menos 1,7 a una velocidad de cizalladura aparente de 14,4 s<sup>-1</sup>  
un SHI2,7/210 de por lo menos 50,  
una relación de hinchamiento de por lo menos 1,8 a una velocidad de cizalladura aparente de 28,8 s<sup>-1</sup>; y
- 45 una relación de hinchamiento de por lo menos 1,9 a una velocidad de cizalladura aparente de 72 s<sup>-1</sup>.

Figura 1

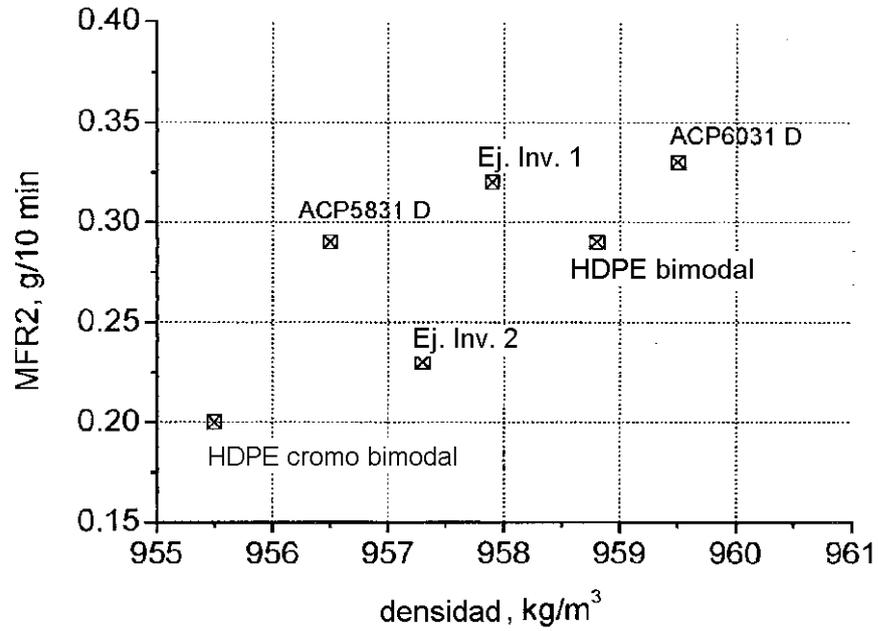


Figura 2

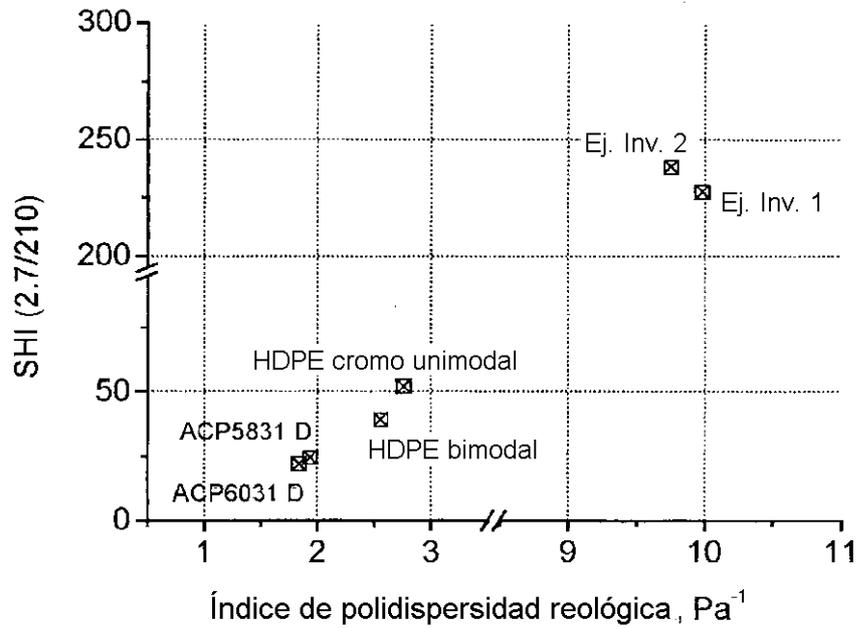


Figura 3

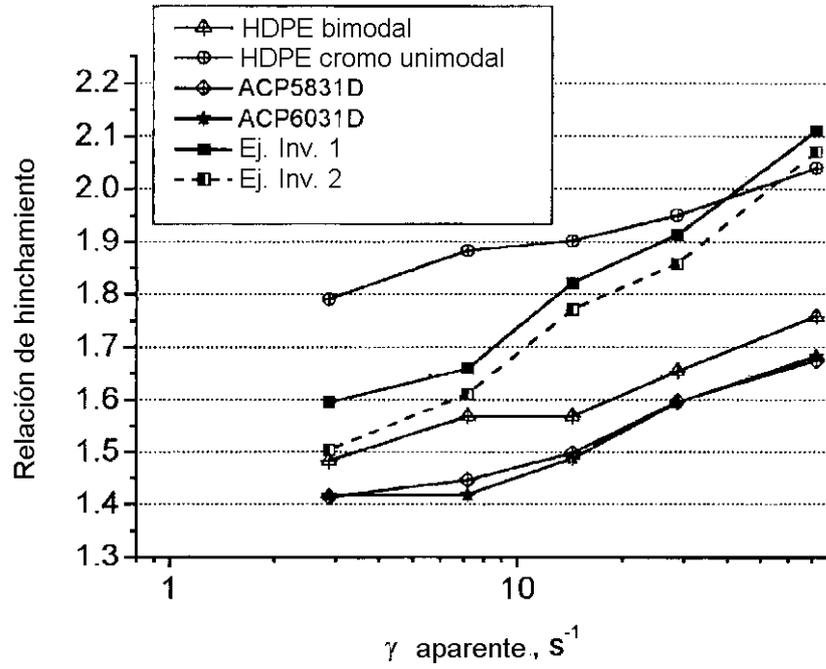


Figura 4

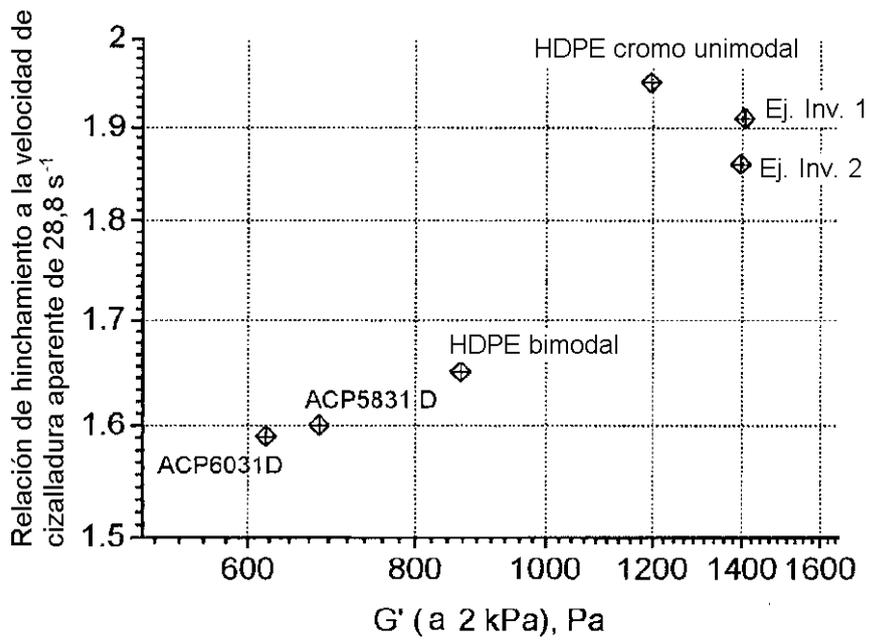


Figura 5

