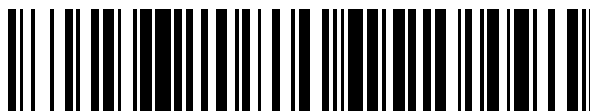


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 590**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12198267 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2746334**

54 Título: **Mezcla de polietileno con ESCR mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.06.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KULSHRESHTHA, BHAWNA;  
BRAUN, JULIANE y  
LIU, YI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 538 590 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

Mezcla de polietileno con ESCR mejorada

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla de polietileno que tiene una resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental (ESCR) mejorada. En particular, la invención se refiere a una mezcla de un componente de polietileno multimodal de alta densidad (HDPE) con un segundo componente de HDPE multimodal de un peso molecular más elevado. La invención también se refiere a un proceso para la fabricación de dichas mezclas además de sus usos.

Las mezclas de acuerdo con la invención en particular son adecuadas para la producción de artículos conformados, en especial artículos moldeados por inyección, soplado y presión, en particular tapas y cierres. La invención también se refiere de esta manera a artículos que comprenden dichas mezclas y al uso de mezclas de acuerdo con la invención para la producción de artículos, preferentemente artículos moldeados por inyección, soplado y compresión.

## Antecedentes

Las mezclas de polietileno en las que diferentes polímeros se mezclan para combinar los atributos positivos de cada componente polimérico se usan ampliamente en muchos campos de aplicación, tales como la producción de tuberías o películas así como en el moldeo por soplado y moldeo por inyección. A medida que los materiales en bruto se vuelven más caros y los consumidores y fabricantes se vuelven más exigentes, los minoristas de polímeros buscan ofrecer a sus clientes artículos a menores costes y con mayor rendimiento.

El moldeo por soplado y el moldeo por inyección se pueden usar para preparar una amplia variedad de artículos que incluyen artículos que tienen formas relativamente complejas y diferentes tamaños. El moldeo por soplado es un proceso de moldeo usado habitualmente para producir una serie de contenedores domésticos e industriales (CDI). En este proceso, el polímero se funde y se extruye en un molde. A continuación se usa aire comprimido para inflar y conformar el polímero con la forma deseada.

El moldeo por soplado y el moldeo por inyección son adecuados, por ejemplo, para la fabricación de tapones y cierres (por ejemplo, para contenedores de agua embotellada, zumos y bebidas carbonatadas), y artículos usados en envases de transporte que, con frecuencia, tienen una forma particular adecuada para los objetos que transportan. Ejemplos de dichos artículos incluyen cajas, contenedores, palets, cubos, bandejas y cajones. Por otra parte, dichas técnicas de moldeo se usan ampliamente para producir artículos para aplicaciones domésticas, tales como pilas de fregadero y desagües, tazones, recipientes para alimentos y cubetas, así como para producir artículos de embalaje de pared delgada tales como recipientes de plástico de apertura superior para alimentos frescos o congelados o aplicaciones no alimentarias como pintura, adhesivos, cosméticos y productos farmacéuticos.

Propiedades importantes del polímero a moldear son sus propiedades mecánicas que, a su vez, determinan las propiedades del artículo moldeado final. Las propiedades de importancia clave cuando se considera la conveniencia de un polímero para su uso en procesos de moldeo por soplado y moldeo por inyección con frecuencia son la resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental (ESCR), que, por ejemplo, se mide en términos del ensayo de fluencia de muesca completa, FNCT, como se expone en la norma ISO 16770, la resistencia al impacto y la rigidez del artículo formado a partir del polímero (que, por ejemplo, se mide en términos de módulo E). En particular, el polímero debe tener un buen equilibrio entre parámetros tales como la ESCR y la rigidez. La composición polimérica al mismo tiempo debe tener una buena procesabilidad, así como una buena fluidez.

Para "adelgazar" y producir artículos más ligeros existe una creciente necesidad de materiales poliméricos más rígidos. Una mayor rigidez permite la fabricación de artículos con paredes más delgadas y por tanto permite el uso de menos materia prima por artículo que para artículos menos rígidos. Paredes más delgadas significa artículos más ligeros y por tanto menores costes de transporte. Artículos más ligeros además significa una reducción en el tiempo por ciclo que también es de gran importancia. Los artículos más ligeros se enfriarán más rápidamente permitiendo que el proceso de moldeo se ejecute con mayor frecuencia y se puedan producir más artículos en un período de tiempo determinado.

El polietileno de alta densidad se usa habitualmente en composiciones para moldeo por soplado debido a su atractiva resistencia mecánica.

Los polietilenos que tienen un peso molecular elevado en general presentan propiedades mecánicas mejoradas sobre sus homólogos de peso molecular inferior. No obstante, a medida que se incrementa el peso molecular del polietileno, la procesabilidad de la resina normalmente se reduce. Además, otras propiedades importantes, tales como la ESCR, se reducen a medida que se incrementa la rigidez del polímero. Estas propiedades son opuestas, al menos en parte, debido, por ejemplo, a que la ESCR mejora al reducir la densidad mientras que la rigidez mejora al incrementar la densidad.

Por tanto existe un compromiso entre las propiedades mecánicas y la procesabilidad. Ningún polímero ofrece el conjunto de propiedades ideal. Los materiales que presentan las mejores propiedades mecánicas tienden a poseer una mala procesabilidad. Los materiales que se procesan fácilmente tienen malas propiedades mecánicas.

- 5 Una ESCR mejorada es de importancia particular para polímeros que, en su uso diario, entran en contacto con líquidos, en particular líquidos efervescentes.

10 En general, el experto en la materia puede mejorar la ESCR de formas 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 mayores pesos moleculares y los fabricados usando catalizadores de metaloceno poseen propiedades mecánicas mejoradas sobre, por ejemplo, polímeros de Ziegler-Natta o polímeros de menor peso molecular. No obstante, estas técnicas para mejorar las propiedades mecánicas solamente son valiosas si se mantiene la procesabilidad. Los polímeros con una mala fluidez no se extruyen o moldean fácilmente y por tanto tienen un valor limitado. El incremento del peso molecular y la catálisis por metalocenos tiende a producir una mala procesabilidad.

15 Aunque se ha realizado mucho trabajo de desarrollo en el campo de las composiciones de moldeo de polietileno de alta densidad, existe la necesidad de una composición de polietileno de alta densidad adecuada para su uso en moldeo por inyección, soplado y compresión, en particular para tapones y cierres, envases de transporte y aplicaciones domésticas, que alcance una ESCR elevada.

20 Los trabajos previos han demostrado que el uso de mezclas multimodales de polietileno son capaces de proporcionar mejoras en al menos un parámetro mecánico en comparación con materiales unimodales (es decir, aquellas que sólo contienen un único componente polimérico). En una apuesta por proporcionar mejoras adicionales, se ha explorado el uso de agentes de nucleación en combinación con polímeros multimodales. Dichas composiciones se describen, por ejemplo, en los documentos EP1146077 (que usa benzoato sódico), EP 1591475 (que usa talco), y EP 2402391 (que usa una combinación de un agente de nucleación y un agente de deslizamiento).

25 Se han explorado otras mezclas multimodales de polietileno sin necesidad de agentes de nucleación, por ejemplo, en los documentos DE 102005030941, WO 01/23446, DE 19945980, WO 2009/077142, WO 2007/003530, EP 1228101, EE.UU. 6822051 (HDPE y LLDPE) y EP 2354184. Se han explorado otras mezclas de polímeros, por ejemplo, en los documentos EP 1772485, EP 2328968, EP 1772485, EE.UU. 2003/0187083 y WO 2010/022941. Sin embargo, en muchos casos, estas composiciones requieren que haya presente al menos un componente de polietileno de bajo peso molecular y/o de menor densidad; en algunos casos son necesarios al menos tres componentes de peso molecular bajo, medio y alto, respectivamente. En general, estos casos también requieren cantidades significativas de cada componente de mezcla. Aparentemente, ninguno consigue una ESCR tan alta como la de la presente invención.

30 Los presentes inventores ahora han desarrollado una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una ESCR excelente como se mide por el FNCT. De forma sorprendente, es posible conseguir dichos valores ventajosos de ESCR usando únicamente dos componentes de polietileno, ambos que son de alta densidad. Las mezclas de la invención representan una mejora significativa e inesperada en el desarrollo de polímeros que tienen propiedades mecánicas ventajosas.

35 Sumario de la invención

40 Así, visto en un aspecto, la invención proporciona una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) que comprende:

- 45 (I) del 90 al 99,5 % en peso de un componente de HDPE multimodal de menor peso molecular que tienen una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> con una MFR<sub>2</sub> de 0,1 g/10 min o superior; y  
50 (II) del 0,5 al 10 % en peso de un componente de HDPE multimodal de mayor peso molecular diferente del componente (I) que tienen una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y con una MFR<sub>5</sub> inferior a 2 g/10 min;

55 en la que la mezcla tiene una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y una resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental (FNCT) de al menos 30 horas medida de acuerdo con el ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT) (ISO 16770) a 50 °C y 6 MPa.

60 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) como se define a continuación que comprende la mezcla de los componentes (I) y (II) como se define a continuación para formar una mezcla que tiene una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y una resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental (FNCT) de al menos 30 horas medida de acuerdo con el ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT) (ISO 16770) a 50 °C y 6 MPa.

65 Visto desde otro aspecto más, la invención proporciona un artículo que comprende una mezcla como se ha definido anteriormente, preferentemente un artículo moldeado por inyección, soplado o compresión.

Visto desde otro aspecto adicional, la invención proporciona el uso de una mezcla de HDPE como se ha definido anteriormente en la fabricación de un artículo moldeado.

Descripción detallada de la invención

5 Cuando en este documento se use el término "peso molecular" o "Mw", significa el peso molecular promedio en peso.

10 El término "modalidad" en general se refiere al número de máximos en una gráfica de la curva de distribución de pesos moleculares de una mezcla. En general, aunque no necesariamente, el número de máximos se corresponde con el número de diferentes fracciones poliméricas en la composición.

15 Como se usa en este documento, el término "bimodal" está previsto que cubra mezclas poliméricas que tienen dos fracciones poliméricas diferentes y/o dos máximos en la curva de distribución de pesos moleculares. El término "multimodal" está previsto que cubra mezclas poliméricas que tienen dos o más fracciones poliméricas en el polímero en la curva de distribución de pesos moleculares tal y como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En dicha curva se representa  $d(\log(Mw))$  como ordenada frente a  $\log(Mw)$ , en la que Mw es el peso molecular. Idealmente, una mezcla trimodal presenta tres máximos centrados a lo largo del eje x de la curva de distribución de pesos moleculares como se determina por cromatografía de permeación en gel. De manera alternativa, la mezcla mostrará un máximo con dos hombros distintos (que se consideran máximos para los fines del término "máximo" como se usa en este documento) a lo largo del eje x de la curva de distribución de pesos moleculares como se determina por cromatografía de permeación en gel.

25 Los componentes poliméricos en una mezcla polimérica se pueden producir en diferentes condiciones de polimerización que dan lugar a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de pesos moleculares para las fracciones.

Componente polimérico multimodal (I)

30 El componente (I) de HDPE multimodal forma el polímero más abundante presente en la mezcla de la invención, es decir, tiene el porcentaje en peso más alto. Al menos el 90 % en peso de la mezcla está formada por el componente (I) de HDPE multimodal.

35 El componente (I) de HDPE es multimodal. El término "multimodal" significa multimodal con respecto a la distribución de pesos moleculares y por tanto también incluye polímeros bimodales.

40 Normalmente, una composición de HDPE, que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en condiciones de polimerización diferentes produciendo pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de pesos moleculares diferentes para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas presentes en el polímero. Así, por ejemplo, el término polímero multimodal incluye los denominados polímeros "bimodales" que constan de dos fracciones. La forma de la curva de distribución de pesos moleculares de un polímero multimodal, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, presenta dos o más máximos o al menos está ensanchada de forma distintiva en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

45 Idealmente, la curva de distribución de pesos moleculares para polímeros multimodales de la invención mostrará dos máximos distintivos.

50 Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso multifásico secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrá cada una su propia distribución de pesos moleculares y peso molecular promedio en peso. Cuando se registre la curva de distribución de pesos moleculares de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de pesos moleculares para el producto polimérico resultante total, dando normalmente una curva con dos o más máximos distintos.

55 En cualquier HDPE multimodal, existe por definición un componente de peso molecular inferior (LMW) y un componente de peso molecular superior (HMW). El componente de LMW tiene un peso molecular inferior que el componente de peso molecular superior. Esta diferencia preferentemente es de al menos 5000. Preferentemente, en un componente (I) de HDPE multimodal de uso en esta invención al menos uno de los componentes de LMW y HMW es un copolímero de etileno. Más preferentemente, al menos el componente de HMW es un copolímero de etileno. Aún más preferentemente, el componente de peso molecular inferior (LMW) es un homopolímero de etileno.

65 De manera alternativa, el componente (I) de HDPE multimodal puede comprender otros componentes poliméricos, por ejemplo, hasta el 10 % en peso de un prepolímero de polietileno muy conocido (que se puede obtener a partir de una etapa de prepolimerización como es conocido en la técnica). En el caso de dicho prepolímero, el componente

prepolimérico está comprendido en uno de los componentes de LMW y HMW, preferentemente el componente de LMW, como se ha definido anteriormente.

5 El componente (I) de HDPE multimodal puede ser un homopolímero o un copolímero. El término homopolímero como se usa en este documento está previsto que englobe polímeros que constan de unidades de repetición derivadas únicamente del etileno. Los homopolímeros pueden comprender, por ejemplo, al menos el 99,9 % en peso, de unidades de repetición derivadas del etileno (es decir, cualquier comonomero presente se trata simplemente como impureza).

10 Si el HDPE multimodal es un copolímero, entonces puede comprender etileno y al menos un componente comonomérico  $C_{3-10}$ . Los copolímeros preferidos son binarios, es decir, comprenden etileno y un único componente comonomérico.

15 Los comonomeros adecuados para su uso en las composiciones de la presente invención incluyen alfa olefinas  $C_{3-10}$ , preferentemente seleccionadas entre but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno y dec-1-eno, más preferentemente but-1-eno y hex-1-eno. Se prefiere especialmente el uso de 1-buteno. La cantidad de comonomero presente en el HDPE multimodal, preferentemente es como máximo del 1,5 % molar, más preferentemente como máximo del 0,7 % molar y lo más preferentemente como máximo del 0,3 % molar de dichas unidades de comonomero.

20 Por tanto se apreciará que el propio componente (I) de HDPE multimodal comprende al menos dos fracciones, (A) y (B).

25 La fracción (A) será un componente de menor peso molecular y la fracción (B) un componente de mayor peso molecular. En una realización preferida, la fracción (A) comprende un homopolímero de etileno. La fracción (B) comprende un homopolímero o copolímero de etileno, en particular un copolímero. Esto puede comprender un comonomero como se ha descrito anteriormente.

30 El componente (I) multimodal que es un polímero de alta densidad que tienen una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 941 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente en el intervalo de 945 a 965 kg/m<sup>3</sup>, 946 a 961 kg/m<sup>3</sup>, en particular de 938 a 958 kg/m<sup>3</sup>. Se prefiere que la densidad del componente (I) multimodal sea superior a la del componente (II) de HDPE de mayor peso molecular. Por ejemplo, la diferencia puede ser de al menos 3, preferentemente de al menos 5 kg/m<sup>3</sup>.

35 En una realización, la densidad del componente (I) preferentemente es de 945 kg/m<sup>3</sup> o superior, incluso más preferentemente es de 950 kg/m<sup>3</sup> o superior, aún más preferentemente es de 952 kg/m<sup>3</sup> o superior, y lo más preferentemente es de 954 kg/m<sup>3</sup> o superior.

40 El índice de fluidez, MFR<sub>2</sub> del componente (I) de HDPE multimodal preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,1 a 20 g/10 min, por ejemplo, de 0,5 a 10 g/10 min, preferentemente de 1,0 a 8,0 g/10 min.

El índice de fluidez, MFR<sub>5</sub> del componente (I) de HDPE multimodal preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,2 a 40 g/10 min, por ejemplo, de 1 a 20 g/10 min, en particular de 2 a 16 g/10 min.

45 La MFR<sub>21</sub> del componente (I) de HDPE multimodal puede estar en el intervalo de 5 a 200, preferentemente de 10 a 100 g/10 min.

La MFR del componente (I) multimodal por tanto es superior al del componente (II). Esto por tanto es indicativo de que el Mw del componente (I) es inferior que el del componente (II).

50 El Mw del componente (I) de HDPE multimodal puede estar en el intervalo de 100.000 a 250.000, preferentemente de 120.000 a 200.000. La Mw/Mn del componente (I) de HDPE multimodal preferentemente es de 10 o superior, más preferentemente de 15 o superior, incluso más preferentemente de 17 o superior, aún más preferentemente de 20 o superior, y lo más preferentemente de 22 o superior. El componente (I) preferentemente tiene una Mw/Mn de 60 o inferior, más preferentemente de 40 o inferior y lo más preferentemente de 35 o inferior.

Como se ha indicado anteriormente el componente (I) de HDPE multimodal comprende al menos un componente de LMW y un componente de HMW.

60 El componente de LMW del componente (I) de HDPE preferentemente tiene una MFR<sub>2</sub> de al menos 50, preferentemente de 50 a 700 g/10 min, más preferentemente de al menos 100 g/10 min, tal como de 100 a 600 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular preferentemente debe oscilar entre 20.000 y 50.000, por ejemplo, entre 25.000 y 40.000.

65 La densidad del componente de menor peso molecular puede oscilar entre 950 y 980 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo, entre 950 y 970 kg/m<sup>3</sup>.

El componente de menor peso molecular preferentemente forma entre el 30 y el 70 % en peso, por ejemplo, entre el 40 y el 60 % en peso del componente (I) de HDPE multimodal con el componente de mayor peso molecular que forma entre el 70 y el 30 % en peso, por ejemplo, entre el 40 y el 60 % en peso.

5 El componente de mayor peso molecular tiene una  $MFR_2$  inferior y una menor densidad que el componente de menor peso molecular para así proporcionar las propiedades generales del componente (I) puestas de relieve en este documento.

10 La fracción (B) de mayor peso molecular preferentemente tiene un  $M_w$  de 60 kDa o superior, más preferentemente de 100 kDa o superior. Además, la fracción (B) preferentemente tiene un  $M_w$  de 500 kDa o inferior, más preferentemente de 400 kDa o inferior.

15 Preferentemente, la fracción (B) es un homo o copolímero de etileno con una densidad inferior a  $965 \text{ kg/m}^3$ .

Lo más preferentemente, la fracción (B) es un copolímero. Preferentemente el copolímero contiene como máximo el 1,5 % molar, más preferentemente como máximo del 0,7 % molar y lo más preferentemente como máximo el 0,3 % molar de dichas unidades comonoméricas.

20 Cuando en este documento se proporcionen características de las fracciones (A) y/o (B) de la composición de la presente invención, estos valores en general son válidos para los casos en los que se puede medir directamente sobre la fracción respectiva, por ejemplo, cuando la fracción se produce por separado o se produce en la primera fase de un proceso multifase. No obstante, la composición también puede ser y preferentemente se produce en un proceso multifase en el que, por ejemplo, las fracciones (A) y (B) se producen en fases posteriores. En tal caso, las propiedades de las fracciones producidas en la segunda etapa (o etapas posteriores) del proceso multifase se pueden inferir a partir de polímeros, que se producen por separado en una fase individual 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 multifase en el que se produce la fracción, y usando un catalizador sobre el que no hay polímero producido previamente. De manera alternativa, las propiedades de las fracciones producidas en una fase superior del proceso multifase también se pueden calcular, por ejemplo, según B. Hagstrom, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, 19 a 21 de Agosto, 1997, 4: 13.

35 Así, aunque no se pueden medir directamente sobre los productos del proceso multifase, las propiedades de las fracciones producidas en las fases superiores de dicho proceso multifase se pueden determinar aplicando cualquiera o los dos métodos anteriores. La persona experta será capaz de seleccionar el método apropiado.

Componente (II) de HDPE multimodal

40 El componente (II) también es un polímero multimodal como se ha definido anteriormente. Puede tener una densidad de  $940 \text{ kg/m}^3$  o superior, tal como de  $940$  a  $970 \text{ kg/m}^3$ , en particular de  $945$  a  $960 \text{ kg/m}^3$ . Como se ha indicado anteriormente, se prefiere que el componente (II) tenga una densidad inferior a la del primer componente (I). Por tanto, un intervalo preferido es de  $946$  a  $958 \text{ kg/m}^3$ .

45 El componente (II) tiene un peso molecular elevado indicado en este documento mediante una  $MFR_5$  inferior a  $2,0 \text{ g/10 min}$ . Idealmente, la  $MFR_5$  del componente (II) se encuentra en el intervalo de  $0,01$  a  $1,0 \text{ g/10 min}$ , tal como de  $0,1$  a  $0,75 \text{ g/10 min}$ .

50 El  $M_w$  real del componente (II) preferentemente es de al menos  $275.000$  tal como al menos  $300.000$ .

El componente (II) de HDPE multimodal puede ser un homopolímero o un copolímero. Preferentemente es un copolímero. Puede comprender etileno y al menos un componente copolimérico  $C_{3-10}$ . Los copolímeros preferidos son binarios, es decir, comprenden etileno y un único componente copolimérico.

55 Los comonomeros adecuados para su uso en las composiciones de la presente invención incluyen alfa olefinas  $C_{3-10}$ , preferentemente seleccionadas entre but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, hept-1-eno, oct -1-eno y dec-1-eno, más preferentemente but-1-eno y hex-1-eno. Se prefiere especialmente el uso de 1-hexeno. La cantidad de comonomero presente en el HDPE multimodal, preferentemente es como máximo del 1,5 % molar, más preferentemente como máximo del 0,7 % molar y lo más preferentemente como máximo del 0,3 % molar de dichas unidades de comonomero.

60 Por tanto se apreciará que el propio componente (II) de HDPE multimodal comprende al menos dos fracciones, (C) y (D).

65 La fracción (C) será un componente de menor peso molecular y la fracción (D) un componente de mayor peso molecular. En una realización preferida, la fracción (C) comprende un homopolímero de etileno. La fracción (D)

comprende un homopolímero o copolímero de etileno, en particular un copolímero. De nuevo, los comonómeros que se pueden usar en la fracción (D) se han ilustrado más arriba. Se prefiere que la fracción (D) sea un copolímero.

5 La Mw/Mn del componente (II) de HDPE multimodal preferentemente es de 10 o superior, más preferentemente de 15 o superior, incluso más preferentemente de 17 o superior, aún más preferentemente de 20 o superior, y lo más preferentemente de 22 o superior. El componente (II) preferentemente tiene una Mw/Mn de 60 o inferior, más preferentemente de 40 o inferior y lo más preferentemente de 35 o inferior.

10 Como se ha indicado anteriormente el componente (II) de HDPE multimodal también comprende al menos un componente de LMW y un componente de HMW.

15 El componente de LMW del componente (II) de HDPE preferentemente tiene una MFR<sub>2</sub> de al menos 50, preferentemente de 50 a 500 g/10 min, más preferentemente de al menos 100 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular preferentemente debe oscilar entre 20.000 y 50.000, por ejemplo, entre 25.000 y 40.000.

La densidad del componente de menor peso molecular puede oscilar entre 950 y 980 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo, entre 950 y 970 kg/m<sup>3</sup>.

20 El componente de menor peso molecular preferentemente forma entre el 30 y el 70 % en peso, por ejemplo, entre el 40 y el 60 % en peso del componente (I) de HDPE multimodal con el componente de mayor peso molecular que forma entre el 70 y el 30 % en peso, por ejemplo, entre el 40 y el 60 % en peso.

25 El componente de mayor peso molecular tiene una MFR<sub>2</sub> inferior y una menor densidad que el componente de menor peso molecular para así proporcionar las propiedades generales del componente (I) puestas de relieve en este documento.

30 La fracción (D) de mayor peso molecular preferentemente tiene un Mw de 60 kDa o superior, más preferentemente de 100 kDa o superior. Además, la fracción (B) preferentemente tiene un Mw de 500 kDa o inferior, más preferentemente de 400 kDa o inferior.

Preferentemente, la fracción (D) es un homo o copolímero de etileno con una densidad inferior a 965 kg/m<sup>3</sup>.

35 Lo más preferentemente, la fracción (D) es un copolímero, por ejemplo, con un comonómero de alfa olefina C<sub>3-8</sub>, en particular un copolímero C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>. Preferentemente el copolímero contiene como máximo el 1,5 % molar, más preferentemente como máximo del 0,7 % molar y lo más preferentemente como máximo el 0,3 % molar de dichas unidades comonoméricas.

40 Cabe señalar que los polímeros que cumplen con los requisitos de los componentes (I) y (II) están disponibles en el mercado en proveedores tales como Borealis.

#### Preparación de polímeros

45 Los HDPE multimodales que forman los componentes (I) y (II) pueden ser cualquier composición polimérica convencional, por ejemplo, disponible en el mercado, que satisfaga los requisitos de cada componente. De manera alternativa, se pueden producir composiciones poliméricas adecuadas de forma conocida de acuerdo con o análogamente a procesos de polimerización convencionales descritos en la bibliografía de la química de polímeros.

50 El HDPE unimodal preferentemente se prepara usando una única fase de polimerización, por ejemplo, polimerización en fase de suspensión o gaseosa, preferentemente una polimerización en suspensión en un tanque de suspensión o, más preferentemente, en un reactor en bucle de una manera muy conocida en la técnica. Como ejemplo, un HDPE unimodal se puede producir, por ejemplo, en un proceso de polimerización en bucle en una sola fase de acuerdo con los principios proporcionados a continuación para la polimerización de una fracción de bajo peso molecular en un reactor en bucle de un proceso multifase, naturalmente con la excepción de que las condiciones del proceso (por ejemplo, hidrógeno y alimentación de comonómero) se ajusten para proporcionar las propiedades del polímero unimodal final.

60 Los polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) se pueden preparar mezclando mecánicamente dos o más componentes poliméricos preparados por separado o, preferentemente, mediante mezcla *in situ* en un proceso de polimerización multifase durante el proceso de preparación de los componentes poliméricos. Tanto la mezcla mecánica como *in situ* son muy conocidas en la materia.

65 Por consiguiente, los HDPE multimodales preferidos se preparan mediante mezcla *in situ* en una polimerización multifase, es decir en dos o más fases, o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, incluyendo catalizadores multi-sitio o de dos sitios, en una polimerización en una fase.

Preferentemente el HDPE multimodal se produce en al menos una polimerización en dos fases usando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de un único sitio o Ziegler-Natta. Así, por ejemplo, se pueden emplear dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa, o cualquiera de sus combinaciones, en cualquier orden. No obstante, preferentemente el polímero multimodal se prepara usando una polimerización en suspensión en un reactor en bucle seguido por una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

Un sistema de reactor en bucle-reactor de fase gaseosa está comercializado por Borealis como sistema reactor BORSTAR. Así, cualquier polímero multimodal presente se forma preferentemente en un proceso de dos fases que comprende una primera polimerización en suspensión en bucle seguido por polimerización en fase gaseosa.

Las condiciones usadas en dicho proceso son muy conocidas. Para los reactores de suspensión, la temperatura de reacción generalmente se encuentra en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo, 85-110 °C), la presión del reactor generalmente se encuentra en el intervalo de 500 a 8000 MPa (por ejemplo, 5000-6500 MPa), y el tiempo de residencia en general se encuentra en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, de 0,5 a 2 horas). El diluyente usado en general será un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En dichos reactores, la polimerización se puede realizar, si así 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 a partir del monómero polimerizado.

Para los reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada en general se encuentra en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión del reactor en general se encuentra en el intervalo de 1000 a 2500 MPa, y el tiempo de residencia en general se encuentra entre 1 y 8 horas. El gas usado normalmente será un gas no reactivo tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición tal como propano junto con monómero (por ejemplo, etileno).

Preferentemente, la fracción polimérica de menor peso molecular se produce en un reactor en bucle que trabaja de forma continua, en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización como se ha indicado anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como nitrógeno. El diluyente normalmente es un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.

A continuación se puede formar el componente de mayor peso molecular en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador.

Cuando el componente de mayor peso molecular se prepare en segundo lugar en una polimerización multifase no es posible medir directamente sus propiedades. No obstante, el experto en la materia será capaz de determinar la densidad, la MFR<sub>2</sub> del componente de mayor peso molecular usando las ecuaciones de Kim McAuley. Así, tanto la densidad como la MFR<sub>2</sub> se pueden determinar usando K. K. McAuley y J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, June 1991, Vol. 37, No. 6, páginas 825-835.

La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, en la que se conocen la densidad final y la densidad después del primer reactor.

La MFR<sub>2</sub> se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley en la que se calcula la MFR<sub>2</sub> final y la MFR<sub>2</sub> después de primer reactor. El uso de estas ecuaciones para calcular las propiedades de polímeros en polímeros multimodales es algo conocido.

El HDPE multimodal se puede preparar usando cualquier catalizador convencional, tal como cromo, catalizador de un solo sitio, incluyendo metalocenos y no metalocenos así como catalizadores conocidos en este ámbito, o catalizadores de Ziegler-Natta como también se conocen en la materia. La selección preferida es cualquier catalizador de Ziegler-Natta convencional. Dicho HDPE se denomina en este documento znHDPE.

En el caso del znHDPE la composición polimérica de polietileno se fabrica usando catálisis de Ziegler-Natta. Los catalizadores de Ziegler-Natta preferidos comprenden un componente de un metal de transición y un activador. El componente del metal de transición comprende un metal del Grupo 4 o 5 del sistema periódico (IUPAC) como metal activo. Puede contener otros metales o elementos, como elementos de los Grupos 2, 13 y 17. Preferentemente, el componente del metal de transición es un sólido. Más preferentemente, está soportado sobre un material de soporte, tal como un vehículo de óxido inorgánico o un haluro de magnesio. Ejemplos de dichos catalizadores se proporcionan, entre otros, en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, WO 2004/000933, EP 810235 y WO 99/51646.

En una realización muy preferible de la invención, la composición de polietileno se produce usando un catalizador de Ziegler-Natta desvelado en los documentos WO 2004/000933 o EP-A-0688794.

Se pueden usar co-catalizadores, soportes/vehículos, y donadores de electrones convencionales.

Cantidades



Preferentemente, las mezclas de HDPE multimodales de la invención comprenden del 90 al 99 % en peso del componente (I) polimérico multimodal y del 10 al 1 % en peso del componente (II) de HDPE de alto peso molecular.

5 Preferentemente hay del 92 al 98 % en peso del componente (I) de HDPE multimodal y del 8 al 2 % en peso del componente (II) de HDPE de alto peso molecular.

El componente (I) puede constituir del 93 al 95 % en peso y el componente (II) puede constituir del 7 al 5 % en peso de la mezcla.

10 Preferentemente, el componente (II) constituye del 2 al 6 % en peso de la composición global (y el componente (I) del 98 al 94 % en peso). En una realización de la invención, el componente (II) constituye el 3 % en peso de la composición. En una realización adicional de la invención, la fracción (II) constituye el 5 % en peso de la mezcla.

15 Propiedades de mezcla

La MFR<sub>2</sub> de acuerdo con la norma ISO 1133 de la mezcla preferentemente es de al menos 0,1 g/10 min, más preferentemente de al menos 0,5 g/10 min. El límite superior para la MFR<sub>2</sub> de la mezcla preferentemente es de 5,0 g/10 min, más preferentemente de 3,0 g/10 min.

20 La densidad de la mezcla preferentemente se encuentra en el intervalo de 945 a 965 kg/m<sup>3</sup>, más preferentemente de 950 a 960 kg/m<sup>3</sup>, incluso más preferentemente de 952 a 956 kg/m<sup>3</sup>.

25 Se apreciará que puesto que existen dos componentes multimodales presentes, la mezcla también es un material multimodal. No obstante, la mezcla se puede considerar esencialmente trimodal puesto que los dos componentes de menor peso molecular (A) y (C) de los dos componentes tienen una forma similar y se pueden superponer entre sí en la GPC.

30 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un polímero trimodal de polietileno de alta densidad que comprende:

- (I) del 44 al 49,5 % en peso de una fracción de LMW que es un homopolímero de alta densidad que tiene una MFR de al menos 50 g/10 min y una densidad de al menos 950 kg/m<sup>3</sup>;
- 35 (II) del 42 al 49,25 % en peso de una primera fracción copolimérica de etileno de alta densidad HMW que tiene una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y que tiene una MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 10 g/10 min; y
- (III) del 0,25 al 6 % en peso de una segunda fracción copolimérica de etileno de alta densidad HMW que tiene una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> en la que el valor MFR<sub>2</sub> del componente (II) es superior al valor MFR<sub>5</sub> del componente (III).

40 Así, si el componente (II) tiene una MFR<sub>2</sub> de 1 g/10 min entonces la MFR<sub>5</sub> del componente (III) es inferior a 1 g/10 min. La diferencia preferentemente es de al menos 0,5 g/10 min.

45 Los componentes (I) y (II) preferentemente forman la totalidad de los componentes poliméricos en la mezcla de acuerdo con la invención. En otras palabras, las mezclas de la invención no contienen componentes poliméricos distintos de los componentes (I) y (II).

La combinación de componentes (I) y (II) solos (sin ningún otro componente adicional tal como aditivo) se denomina de aquí en adelante como composición base.

50 Cualquier cifra (por ejemplo, % de una cifra) citada anteriormente o a continuación con respecto a las propiedades de la mezcla también se puede aplicar a la composición base. Cuando haya presente aditivos, las propiedades de la mezcla se citan con los aditivos presentes.

55 La mezcla de polietileno de la invención puede constar de dicha composición base o constar esencialmente de dicha composición base (es decir, los únicos componentes presentes son la composición base y aditivos, adyuvantes y/o agentes de relleno opcionales, etc.).

60 La mezcla de la invención puede contener aditivos convencionales para la utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo, negro de carbón), estabilizantes (agentes antioxidantes), antiácidos y/o agentes de protección frente a la luz UV, agentes antiestáticos y agentes de utilización (tales como agentes adyuvantes de procesamiento). Así, la mezcla de la invención contiene los al menos dos componentes y opcionalmente uno o más aditivos. Esto es lo que se quiere indicar en este documento con la frase "que consiste esencialmente en". Preferentemente, la cantidad de cualquier aditivo es del 7 % en peso o inferior, en particular preferentemente del 6 % en peso o inferior, de la mezcla.

65

Se ha comprobado que la mezcla polimérica de la invención permite la formación de artículos que tienen un balance ideal de propiedades. Presentan propiedades mecánicas excelentes y se procesan fácilmente. En particular, los artículos formados a partir de la mezcla de la invención presentan una ESCR excepcionalmente alta al tiempo que retienen un equilibrio excelente entre rigidez/ESCR.

5 La mezcla de la composición de la invención tiene una resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental medida como ensayo de fluencia de muesca completa FNCT de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770.3 a 50 °C y 6 MPa de al menos 30 horas, preferentemente de al menos 40 horas y de forma ideal de al menos 50 horas.

10 La manera en la que se produce la mezcla de la invención no es crítica para la presente invención. La mezcla se puede producir mediante mezcla mecánica de las fracciones individuales, por ejemplo, usando un aparato de composición o mezcla convencional, tal como una mezcladora Banbury, una mezcladora Henschel, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. En el caso de mezcla mecánica, se ha de garantizar que se consiga una homogeneización adecuada.

15 Se puede realizar cualquier mezcla de forma conveniente en una extrusora. Las mezclas se pueden componer y extruir en gránulos mediante cualquier extrusor conocido en la técnica. No obstante, se prefiere el uso de una extrusora de doble tornillo. Puede ser de un tipo co-giratorio, tales como las producidas por Werner & Pfleiderer que tienen la denominación ZSK. De manera alternativa, puede ser de tipo contra-rotatorio, tales como las producidas por Japan Steel Works, que tienen la denominación JSW CIM-P, por ejemplo CIM90P o mezcladora continua LCM de Kobe Steel, tal como LCM500H, o mezcladora continua Farrel (FCM) de Farrel. En especial se prefiere el uso de una extrusora de doble tornillo en contra-rotación.

20 Antes de la extrusión, la mezcla se puede mezclar con los aditivos, cargas y adyuvantes deseados, como es sabido en la técnica.

25 Después de la mezcla en estado fundido de los componentes, la composición se puede moldear por inyección, moldear por soplado, laminar, fresar, extruir, extruir en película, extruir en tubería, o conformar o fabricar de cualquier manera para formar el producto deseado mediante métodos conocidos.

30 La presente invención además se refiere a un artículo moldeado por soplado, inyección o compresión que comprende la mezcla de polietileno como se ha descrito anteriormente, un proceso para la preparación del artículo moldeado por soplado, inyección o compresión que comprende el moldeo por soplado, inyección o compresión de la mezcla en un artículo, y el uso de la mezcla de polietileno para el moldeo por soplado, inyección o compresión.

35 La mezcla polimérica de la invención preferentemente se usa en la fabricación de artículos moldeados, tales como artículos moldeados por inyección, rotomoldeados o moldeados por soplado, en especial artículos moldeados por soplado.

40 La mezcla polimérica descrita en este documento preferentemente es un componente importante de los artículos de la invención, tal como al menos el 50 % en peso de los mismos, por ejemplo, al menos el 80 % en peso de los mismos. Idealmente, la mezcla y cualquier aditivo forman todo el artículo en cuestión.

45 Artículos de interés particular incluyen tapones y cierres, por ejemplo, para su uso con contenedores, por ejemplo, contenedores de bebidas tales como botellas.

50 Es sabido que la temperatura de fusión del polímero puede variar en el extrusor, y la temperatura de fusión más alta (máxima) de la composición en el extrusor durante la etapa de extrusión normalmente es superior a 150 °C, de forma conveniente entre 200 y 280 °C.

El moldeo por inyección de la composición descrita anteriormente se puede llevar a cabo usando cualquier equipo de moldeo por inyección convencional. Un proceso de moldeo por inyección típico se puede llevar a cabo a una temperatura de 190 a 275 °C.

55 Ahora se describirá la invención con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Métodos de determinación

60 La densidad de los materiales se mide de acuerdo con la norma ISO 1183:1987 (E), método D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando se cristalizan las muestras fue de 15 °C/minuto. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

#### Índice de fluidez (MFR) o índice de fusión (MI)

65 El índice de fluidez (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y está indicado en g/10 min. La MFR es una indicación de la viscosidad en estado fundido del polímero. La MFR se determina a 190 °C para el PE y a

230 °C para el PP. La carga bajo la cual se determina el índice de fluidez normalmente se indica en forma de subíndice, por ejemplo, la MFR<sub>2</sub> se mide bajo una carga de 2,16 kg, la MFR<sub>5</sub> se mide bajo una carga de 5 kg o la MFR<sub>21</sub> se mide bajo una carga de 21,6 kg.

5 Pesos moleculares, distribución de pesos moleculares, Mn, Mw, MWD

El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un método basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus, equipado con un detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x columnas Styragel HT6E de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2: 2003) con 10 patrones de poliestireno (PS) con una MWD estrecha en el intervalo de 1,05 kg/mol a 11.600 kg/mol. Se usaron las constantes de Mark Houwink para el poliestireno y el polietileno (K:  $19 \times 10^{-3}$  dl/g y a: 0,655 para el PS, y K:  $39 \times 10^{-3}$  dl/g y a: 0,725 para el PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (idéntico a la fase móvil) y manteniendo durante 2 horas a 140 °C y durante otras 2 horas a 160 °C con agitación ocasional antes de la obtención de muestras en el instrumento de GPC.

20 El contenido de comonomero (% en peso y % en moles) se determinó mediante el uso de RMN <sup>13</sup>C. Los espectros de RMN <sup>13</sup>C se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d<sub>6</sub> (90/10 en p/p). La conversión entre el % en peso y el % en moles se puede realizar mediante cálculos.

25 Resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental

La resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental (ESCR) se puede medir de acuerdo con el método de ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT) de acuerdo con la norma ISO/DIS 16770 a 50 °C y una tensión de 6 MPa con una profundidad de la muesca de 1 mm y las dimensiones del espécimen 6 mm x 6 mm x 90 mm. El disolvente utilizado fue Arcopal N110 al 2 % en peso en agua desionizada. Se emplearon muestras moldeadas por compresión (norma ISO 1872-2).

Método DSC:

35 Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) y calor de fusión (H<sub>f</sub>), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y calor de cristalización (H<sub>c</sub>): medidos con calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de 5 a 10 mg. La DSC se realiza de acuerdo con la norma ISO 3146/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H<sub>c</sub>) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H<sub>f</sub>) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

Ejemplos 1 y 2

45 Se produjeron dos mezclas de acuerdo con la invención usando un BorPure MB6561 (un HDPE bimodal que cumple con los requisitos del componente (I)) como primera fracción de polímero y BorSafe HE3490 como segunda fracción de polímero.

El BorPure MB6561 tiene una densidad de 955 kg/m<sup>3</sup> y una MFR<sub>2</sub> de 1,5 g/10 min. El HE3490 tiene una densidad de 948 kg/m<sup>3</sup> y una MFR<sub>5</sub> de 0,25 g/10 min.

50 El MB6561 y el HE3490 se extruyeron juntos y por tanto se mezclan en estado fundido a una temperatura de fusión de 220 °C.

55 Se prepararon dos mezclas, la primera (Ejemplo 1) que contiene el 3 % en peso de polvo de HE3490 (y por lo tanto el 97 % en peso de MB6561) y la segunda (Ejemplo 2) que contiene el 5 % en peso de HE3490.

La Tabla 1 muestra una comparación de diversas propiedades físicas medidas para las composiciones de los Ejemplos 1 y 2. También se midieron las mismas propiedades en MB6561 sin mezclar con fines comparativos.

Parámetro	Unidad	Ejemplo 1: MB6561 con el 3 % de HE3490	Ejemplo 2: MB6561 con el 5 % de HE3490	MB6561 (para su comparación)
MFR	g/10 min	1,17	1,2	1,5
FNCT (tiempo hasta el fallo)	Horas, h	57,5	58,3	26
Tipo de fallo	-	Quebradizo	Quebradizo	N/D

## ES 2 538 590 T3

Parámetro	Unidad	Ejemplo 1: MB6561 con el 3 % de HE3490	Ejemplo 2: MB6561 con el 5 % de HE3490	MB6561 (para su comparación)
Temperatura de fusión	°C	130,3	131,2	130
Calor de fusión	J/g	220	210,8	204
Temperatura de cristalización	°C	115,6	115,1	117
Calor de cristalización	J/g	220,2	215,6	210

En ambos ejemplos 1 y 2 se observa una ligera reducción en la temperatura de cristalización en relación con MB6561, mientras que el calor total de cristalización se incrementa ligeramente. Esto indica que el nivel de cristalinidad en % en peso total es mayor en la mezcla en comparación con la resina de referencia.

5 Se observa que la MFR es ligeramente inferior tanto en el Ejemplo 1 como en el Ejemplo 2 cuando se compara con MB6561, lo que indica una mayor viscosidad y por lo tanto un Mw más alto.

10 En particular, el tiempo hasta el fallo en el ensayo de FNCT aumenta en un factor de más de dos en relación a MB6561 tanto en el Ejemplo 1 como en el Ejemplo 2. Conseguir una duplicación de la ESCR con la adición de sólo una cantidad modesta de un componente polimérico de HDPE multimodal adicional a la mezcla representa una mejora significativa e inesperada en la ESCR en comparación con polímeros bi- o multimodales conocidos.

15 Los valores del calor de fusión y el calor de cristalización indican que cuando hay presente un segundo componente se produce una cristalinidad superior. Esto podría dar lugar a tiempos de ciclo más rápidos.

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) que comprende:
  - 5 (I) del 90 al 99,5 % en peso de un componente de HDPE multimodal de menor peso molecular que tiene una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1183:1987 (E), método D; y que tiene una MFR<sub>2</sub> de 0,1 g/10 min o superior cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga; y
  - 10 (II) del 0,5 al 10 % en peso de un componente de HDPE multimodal de mayor peso molecular diferente del componente (I) que tiene una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y que tiene una MFR<sub>5</sub> inferior a 2 g/10 min cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C bajo 5 kg de carga; en la que la mezcla tiene una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y una resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental (FNCT) de al menos 30 horas medida de acuerdo con el ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT) (ISO 16770) a 50 °C y 6 MPa.
- 15 2. Una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (I) tiene una MFR<sub>2</sub> de al menos 0,5 g/10 min.
- 20 3. Una mezcla de acuerdo con la reivindicación 2, en la que al menos una de las fracciones (I) y (II) es una composición que tiene una distribución bimodal, preferentemente las dos son bimodales.
4. Una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente (I) comprende un copolímero de etileno y buteno.
- 25 5. Una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente (II) comprende un copolímero de etileno y hexeno.
6. Una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el HDPE multimodal comprende una fracción de homopolímero y de copolímero.
- 30 7. Una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que consiste esencialmente en los componentes (I) y (II).
- 35 8. Una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente (II) está presente en una cantidad de entre el 2 y el 6 % de la mezcla total y el componente (I) está presente del 98 al 94 % en peso de la mezcla.
9. Una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la diferencia de densidad entre los componentes es de al menos 3 kg/m<sup>3</sup>.
- 40 10. Una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente (II) tiene un valor de MFR<sub>5</sub> inferior al valor de MFR<sub>2</sub> del componente (I).
- 45 11. Un artículo que comprende una mezcla como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preferentemente un artículo moldeado por soplado, inyección o compresión.
- 50 12. Uso de una mezcla de HDPE como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la fabricación de un artículo, preferentemente un artículo moldeado (por ejemplo, un artículo moldeado por soplado, inyección o compresión).
- 55 13. Un proceso para la preparación de una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende la mezcla de los componentes (I) y (II) como se ha definido anteriormente para formar una mezcla que tiene una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y una resistencia a la fisuración bajo tensión ambiental (FNCT) de al menos 30 horas medida de acuerdo con el ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT) (ISO 16770) a 50 °C y 6 MPa.