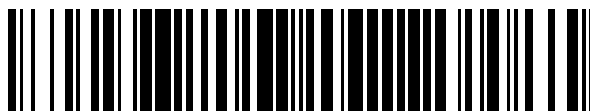


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 127**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013** **E 13725686 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016** **EP 2855577**

54 Título: **Composición de polímero para moldeado por soplado**

30 Prioridad:

30.05.2012 EP 12170051

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

13.07.2016

73 Titular/es:

**INEOS EUROPE AG (100.0%)
Avenue des Uttins, 3
1180 Rolle (Vaud), CH**

72 Inventor/es:

**CERELLI, ISABELLE;
DHEUR, LUC MARIE GHISLAIN y
SIBERDT, FABIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 577 127 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 polímero para moldeoado por soplado

La presente invención se relaciona con composiciones de polímero de etileno novedosas y los artículos hechos de estas, particularmente artículos hechos por moldeoado por soplado.

5 El moldeoado por soplado es un proceso de manufactura en el que las partes huecas de plástico pueden ser formadas. En este proceso una forma tubular de plástico, producida ya sea por moldeoado por extrusión o inyección, se usa para formar la parte. Esta forma, llamada parísón o preforma, se inyecta con aire u otro gas comprimido. Éste expande el parísón contra los lados de la cavidad de la moldura, que forman un objeto hueco con el tamaño y forma de la moldura. Las molduras de soplado se usan usualmente para producir vasos y contenedores tales como botellas.

10 Los requerimientos para las composiciones de polímero que se pretenden usar en aplicaciones de moldeoado por soplado se centran usualmente alrededor de los aspectos de la capacidad para ser procesada de la composición y la rigidez suficiente de los artículos moldeados huecos producidos. Al usar composiciones con una rigidez más alta, se puede reducir el espesor de los artículos moldeados huecos, ahorrando así masa de polímero por unidad de área y costos de producción/transporte debido a por ejemplo botellas de peso más liviano.

15 Además, la buena capacidad para ser procesada, la alta rigidez y las buenas propiedades mecánicas deberían ser idealmente logradas juntas. Sin embargo las composiciones, con un módulo de tracción más alto (es decir rigidez) debido a densidad más alta, usualmente proporcionan artículos moldeados por soplado con propiedades mecánicas más pobres tales como resistencia a la ruptura por tensión ambiental (ESCR) y resistencia al impacto.

20 Se expresa generalmente buena capacidad para ser procesada en el proceso de moldeoado por soplado en términos de resistencia en estado fundido e hinchamiento de boquilla. Generalmente se requiere que los polímeros para el moldeoado por soplado exhiban buena resistencia en estado fundido, sin fractura de fusión, y buen hinchamiento de boquilla dentro de las restricciones del equipo del fabricante. Los polímeros que tienen ya sea una distribución de peso molecular relativamente amplia y/o muestran la presencia de ramificación de cadena larga (LCB),
25 generalmente tienen mayores resistencias en estado fundido y proporciones de hinchamiento de boquilla. En consecuencia la resistencia en estado fundido y la proporción de hinchamiento de boquilla se pueden representar por intervalos particulares de distribución de peso molecular M_w/M_n (donde M_w es el peso molecular promedio ponderado del polímero, y M_n es el peso molecular promedio numérico del polímero), el módulo de almacenamiento de estado fundido G' y proporción de flujo de estado fundido tal como $HLMI/MI_2$. Sin embargo estas características están interrelacionadas tal que cambiar una puede afectar la otra, y no es un tarea trivial encontrar la combinación óptima para entregar las propiedades físicas deseadas.

30 Además, es crítico el cumplimiento de los requisitos de hinchamiento impuestos por el fabricante de la botella. Si el requisito de hinchamiento es muy alto el peso de la botella generalmente aumenta. Para contrarrestar el incremento en el peso de la botella, se hacen cambios a las condiciones de fabricación, tales como la reducción de la abertura de la boquilla, y estos a su vez pueden conducir a problemas de reborde y destello excesivos. Si el hinchamiento en la boquilla es muy bajo, no es posible formar características adicionales como manijas laterales en un contenedor.

35 Las composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones de moldeoado por soplado fueron hechas en el pasado usando catalizadores de cromo. Sin embargo estas pueden tener problemas con ESCR relativamente pobre. Para superar esto se usan hoy todavía como una alternativa composiciones de polietileno multimodales, es decir composiciones que comprenden un componente de peso molecular bajo (LMW) y un componente de peso molecular alto (HMW), hechos con catalizadores Ziegler-Natta. La presencia de una fracción de peso molecular bajo puede mejorar la capacidad de extrusión de la resina, mientras que la presencia de una fracción de peso molecular alta asegura buenas propiedades mecánicas. Estas composiciones multimodales típicamente tienen propiedades mecánicas mejoradas tales como resistencia al agrietamiento por tensión y resistencia al impacto,
40 comparadas con las resinas hechas usando catalizadores de cromo, pero las composiciones multimodales tienen proporciones de hinchamiento en la boquilla relativamente bajas y baja resistencia en estado fundido. Las propiedades mecánicas mejoradas de las composiciones multimodales hacen posible incrementar la densidad de la composición tanto como para aumentar la rigidez o reducir el espesor de la pared de los artículos moldeados huecos comparados con las composiciones hechas con catalizador de cromo.

50 El documento US 2009/0036610 divulga composiciones de polietileno bimodales para aplicaciones de moldeoado por soplado. Los ejemplos tienen densidades de 940 a 958 kg/m³, valores altos de índice de fundido de carga (HLMI) entre 5 y 82 g/10 min y una proporción de HLMI a índice de fundido MI_2 entre 67 y 119. Sin embargo ninguno de los ejemplos tiene la combinación específica de estas tres propiedades reivindicadas en la presente invención.

55 El documento US 6194520 divulga composiciones de polietileno bimodales para moldeoado por soplado que tienen un HLMI de al menos 2 g/10 min y una proporción $HLMI/MI_2$ de al menos 60. El ejemplo 3 tiene una densidad de 955 kg/m³, un HLMI de 27 g/1min, una proporción $HLMI/MI_2$ de 100, y una proporción de los dos componentes de

polímero bimodal de 50:50. Sin embargo no hay divulgación de $G'(G''=3000)$ y la patente se refiere principalmente a la mejora de la resistencia a la ruptura por tensión ambiental (ESCR) y la capacidad para ser procesada de la composición. Esto se logra particularmente a través del incremento de la distribución de peso molecular del componente HMW en la composición bimodal.

- 5 El documento WO 2009/085922 divulga composiciones de polietileno bimodales para moldeado por soplado que tienen una densidad de menos de 955 kg/m^3 y un HLMI de al menos 15 g/10min . Sin embargo todos los ejemplos tienen valores de la proporción HLMI/MI₂ por encima de aproximadamente 150.

Existen productos comerciales en el mercado que tienen HLMI en el intervalo de 22-27 g/10min, proporciones HLMI/MI₂ de aproximadamente 60-70, y densidades por encima de 958 kg/m^3 . Como se discutió anteriormente, estas tienen ESCR relativamente pobre. Detalles de algunas de estas se dan en los ejemplos abajo.

Un objetivo de la presente invención es por lo tanto proporcionar composiciones de polietileno multimodales adecuadas para la preparación de artículos moldeados huecos que tienen un buen balance entre capacidad para ser procesada (como se representa por capacidad de extrusión, proporción de hinchamiento de boquilla y resistencia de estado fundido), alta rigidez y también buenas propiedades mecánicas, particularmente resistencia a la ruptura por tensión ambiental (ESCR) y resistencia al impacto.

La presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende desde 45 hasta 55% en peso de un polímero de etileno (A) que tiene una densidad de al menos 968 kg/m^3 , y desde 55 hasta 45% en peso de un polímero de etileno (B) que tiene una densidad desde 920 hasta 955 kg/m^3 , en la que la composición tiene una densidad desde 952 hasta 961 kg/m^3 , un índice alto de fundido de carga HLMI de 18-28 g/10 min, una proporción de HLMI/MI₂ de 80-150, y un módulo elástico de fundido $G'(G''=3000)$ de 1200 - 1600 Pa, donde HLMI y MI₂ son medios de acuerdo a ISO1133 a una temperatura de 190°C bajo cargas de 21.6 kg y 2.16 kg respectivamente.

Preferiblemente la composición está en la forma de un artículo moldeado por soplado, más particularmente un contenedor tal como una botella.

Preferiblemente la composición tiene una proporción de hinchamiento de la boquilla (DSR) como una función de rata de cizallamiento (SR) que satisfacen la relación $DSR \geq C \cdot (SR)^n$ donde $C = 0.94$ y $n = 0.094$, cuando se mide en un reómetro capilar usando una boquilla Longitud/Diámetro (L/D) = 30/2 mm a 190°C sobre ratas de cizallamiento entre 20 y 700 s^{-1} . Preferiblemente $C = 0.935$ y $n = 0.096$, y más preferiblemente $C = 0.935$ y $n = 0.097$.

Se prefiere que la proporción de hinchamiento de la boquilla sea igual o mayor que 1.44, preferiblemente igual o mayor que 1.45, más preferiblemente igual o mayor que 1.46 y lo más preferiblemente igual o mayor que 1.47, cuando se mide en un reómetro capilar que usa una boquilla de L/D = 30/2 mm a 190°C a una rata de cizallamiento de 100 s^{-1} .

Las composiciones de la invención tienen una buena resistencia a la ruptura por tensión, lo que indica que con el fin de obtener resistencia a la ruptura por tensión aceptable para una aplicación particular la densidad puede ser más alta, lo que da rigidez mejorada. El intervalo seleccionado del módulo de almacenamiento G' (en un módulo de pérdida G'' de 3000Pa), también denominado como $G'(G'' = 3000)$ también proporciona a las composiciones de la invención un buen balance de propiedades mecánicas y capacidad de procesar. Se vincula a $G'(G'' = 3000)$ al contenido de ramificación de cadena larga y la distribución de peso molecular de la resina, y afecta la capacidad extrusión, elasticidad de fundido y resistencia de fundido de una composición durante el proceso de moldeado por soplado. Un G' elevado corresponde a resistencia elevada en estado fundido, que es deseable para moldeado por soplado. Sin embargo si G' es muy alta, las propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto pueden ser afectadas adversamente, mientras si G' es muy bajo, la resistencia en estado fundido es insuficiente para moldeado por soplado y también pobre hinchamiento de boquilla.

El HLMI de la composición de polietileno está preferiblemente desde 18 hasta 26, y más preferiblemente desde 19 hasta 25.

La proporción HLMI/MI₂ de la composición es preferiblemente 85-140, más preferiblemente 85-130.

El índice de flujo de fundido MI₂ de la composición de polietileno está preferiblemente entre 0.1 g/10 min y 0.5 g/10 min, más preferiblemente entre 0.15 y 0.45 g/10 min y lo más preferiblemente entre 0.2 y 0.35 g/10 min. Para los propósitos de la presente invención, los índices de flujo de fundido HLMI y MI₂ son medios de acuerdo a ISO1133 a una temperatura de 190°C bajo cargas de 21.6 kg y 2.16 kg respectivamente.

La composición de polietileno preferiblemente tiene un módulo elástico de fundido $G'(G'' = 3000)$ desde 1250 hasta 1550 Pa, más preferiblemente desde 1300 - 1500 Pa.

La composición de polietileno preferiblemente tiene una densidad desde 954 hasta 960 kg/m^3 y más particularmente desde 955 hasta 959 kg/m^3 .

En una realización preferida la composición de polietileno tiene una densidad entre 954 a 960 kg/m^3 , un HLMI entre

18 y 26 g/10 min, y una proporción HLMI/MI₂ de 85-140.

En la realización más preferida la composición de polietileno tiene una densidad entre 955 hasta 959 kg/m³, un HLMI entre 19 y 25 g/10 min, y una proporción HLMI/MI₂ de 85-130.

5 La composición de polietileno puede opcionalmente comprender además una fracción de prepolymerización pequeña en una cantidad de 10% en peso o menos basado en el polietileno total. Alternativamente o adicionalmente puede comprender además una fracción de polímero de muy alto peso molecular, que tiene un peso molecular más alto que el polímero del peso molecular alto citado, en una cantidad de 10% por ciento en peso o menos basado en el polietileno total.

10 Se prefiere generalmente que la proporción en peso de polímero (A) a polímero (B) en la composición de polietileno esta entre 45:55 y 55:45, más preferiblemente entre 46:54 y 54:46, y con máxima preferencia entre 47:53 y 53:47, independientemente de la presencia o de otra manera de cualesquiera fracción de polietileno adicional.

15 La composición de polietileno de la invención es multimodal, porque comprende al menos dos componentes de polietileno. Preferiblemente es bimodal, que indica que contiene cantidades significativas de sólo dos componentes de polietileno. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero como función de su peso molecular, de un polietileno multimodal mostrará dos o más máximos o al menos se ampliará claramente en comparación con las curvas de las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso de varias etapas secuenciales que usa reactores acoplados en serie con diferentes condiciones en cada reactor, cada una de las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrá su propia distribución de peso molecular y peso molecular ponderado. La curva de distribución de peso molecular de tal polímero comprende la suma de las curvas individuales de las fracciones, produciendo típicamente una curva para el polímero multimodal que tiene un pico sustancialmente único o dos o más distintos máximos. Un "pico sustancialmente individual" puede no seguir una distribución Gaussiana, puede ser más amplia de lo que indicaría una distribución Gaussiana, o tiene un pico más plano que una distribución Gaussiana. Algunos picos sustancialmente individuales pueden tener una cola en cada lado del pico. En algunas realizaciones puede ser posible resolver matemáticamente un "pico sustancialmente individual" en una curva de distribución de peso molecular en dos o más componentes por diferentes métodos.

Es particularmente preferido que el polímero (A) de etileno sea un homopolímero, y el polímero (B) de etileno sea un copolímero de etileno y una alfa-olefina C₄-C₈.

30 La cantidad de polímero (A) presente en la composición está preferiblemente entre 46% en peso y 54% en peso basado en el total de polietileno, más preferiblemente entre 47% en peso y 53% en peso. La cantidad de polímero (B) presente en la composición está preferiblemente entre 46% en peso y 54% en peso, más preferiblemente entre 47% en peso y 53% en peso. Estas cantidades corresponden a la proporción en peso de (A) a (B) en el caso donde estas son las dos únicas fracciones de polietileno presentes en la composición. Sin embargo como se describió anteriormente, otras fracciones de polietileno pueden estar presentes opcionalmente en la composición: cuando las cantidades de polímero (A) y polímero (B) son 47-53% en peso y 47-53% en peso respectivamente, se prefiere que la cantidad máxima de cualquier prepolymer como se describe anteriormente sea 5% en peso, y la cantidad máxima de cualquier fracción de peso molecular muy alto como se describió anteriormente sea 5% en peso.

40 Para los propósitos de la presente invención, se entiende que el término "homopolímero" denota un polímero de etileno compuesto esencialmente por unidades de monómero derivadas de etileno y sustancialmente desprovisto de unidades de monómero derivadas de otras olefinas polimerizables. Puede contener cantidades traza de unidades derivadas de otras olefinas polimerizables que están presentes como impurezas en las corrientes de alimentación o retorno del proceso de polimerización o los cuales son conducidos entre las etapas en un proceso de varias etapas, pero debería contener al menos aproximadamente 99.7% por mol de unidades que se repiten de etileno, basadas en todas las unidades que se repiten presentes en el "homopolímero". Se entiende que el término "copolímero de etileno y una alfa-olefina C₄-C₈" denota un copolímero que comprende unidades de monómero derivadas de etileno y unidades de monómero derivadas de una alfa-olefina C₄-C₈ y, opcionalmente, de al menos alguna otra alfa-olefina. La alfa-olefina C₄-C₈ puede ser seleccionada de monómeros insaturados de manera olefínica que comprenden desde 4 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos y 1-octeno. Las alfa-olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más particularmente 1-hexeno. La otra alfa-olefina que también puede estar presente adicional a la alfa-olefina C₄-C₈ es preferiblemente seleccionada de monómeros insaturados de manera olefínica que comprenden desde 3 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos, 1-hexeno y 1-octeno.

El contenido en el copolímero (B) de unidades de monómero derivadas de alfa-olefina C₄-C₈, de aquí en adelante llamado contenido de comonómero, es generalmente al menos 0.2% en peso, en particular al menos 0.4% en peso. El contenido de comonómero de copolímero (B) es usualmente como máximo 5% en peso, preferiblemente como

máximo 4% en peso. El contenido de comonómero en la composición total está preferiblemente en el intervalo 0.2-2% en peso.

Para el propósito de la presente invención, el contenido de alfa-olefina C₄-C₈ es medido por ¹³C RMN de acuerdo con el método descrito en J. C. Randall, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), p. 201-317 (1989), es decir que el contenido de unidades derivadas de alfa-olefina C₄-C₈ es calculado a partir de las mediciones de las integrales de la línea característica de aquella particular alfa-olefina C₄-C₈ en comparación con la integral de la línea característica de las unidades derivadas de etileno (30 ppm). Es particularmente preferida una composición compuesta esencialmente de unidades de monómero derivadas de etileno y una alfa-olefina C₄-C₈ individual.

En el aspecto preferido de la invención, el polímero (A) tiene un MI₂ desde 10 a 800, preferiblemente desde 20 a 600. Un intervalo más preferido de MI₂ para el polímero (A) está desde 40 a 400 g/10 min, y el intervalo más preferido esta desde 40 a 150 g/10 min.

La proporción de HLMI a índice de fundido MI₂ para polímero (A) es preferiblemente 20 a 40, más preferiblemente 25 a 35.

La proporción de HLMI a índice de fundido MI₅ para polímero (A) es preferiblemente 5 a 15, más preferiblemente 8 a 13.

La proporción de HLMI a índice de fundido MI₂ para polímero (B) es preferiblemente 20 a 40, más preferiblemente 25 a 35.

La proporción de HLMI a índice de fundido MI₅ para polímero (B) es preferiblemente 5 a 15, más preferiblemente 8 a 13.

Los intervalos seleccionados para HLMI/MI₂ y HLMI/MI₅ para polímeros (A) y (B) proporcionan a las composiciones de la invención un buen balance entre propiedades mecánicas y capacidad para ser procesada. Si las proporciones de flujo de fundido de los dos polímeros (A) y (B) son muy bajas la composición multimodal resultante puede tener capacidad de extrusión pobre. Sin embargo, si las proporciones de flujo de fundido son muy altas las propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto pueden ser afectadas adversamente.

La densidad del polímero (A) esta preferiblemente entre 968 y 975 kg/m³, más preferiblemente entre 969 y 974 kg/m³, con máxima preferencia entre 970 y 974 kg/m³.

La densidad del copolímero (B) esta preferiblemente entre 930 y 950 kg/m³, más preferiblemente entre 940 y 950 kg/m³.

Si los polímeros (A) y (B) son hechos de manera separada y después mezclados, es posible medir directamente el índice de fundido, densidad y contenido de comonómero de ambos polímeros. Sin embargo, si el polímero multimodal es hecho en un proceso de varias etapas en el que un polímero es hecho antes que el otro y después el segundo polímero es hecho en presencia del primer polímero, entonces el índice de fundido, densidad y contenido de comonómero del segundo polímero no puede ser medio, y en cambio son definidos como se hace abajo para los propósitos de esta invención. Las definiciones de abajo podrían también aplicar a un tercer o subsecuente polímero (si uno está presente) que está hecho en la presencia de los dos primeros polímeros.

Todos los índices de fundido tales como HLMI y MI₂ del segundo (o tercero o subsecuente) polímero están definidos como el valor medido directamente para el segundo (o tercero o subsecuente) polímero cuando se hace por separado bajo las mismas condiciones de polimerización como se usan para hacer la composición multimodal. En otras palabras, el segundo (o tercero o subsecuente) polímero es hecho de manera separada usando el mismo catalizador y bajo las mismas condiciones de polimerización como aquellas empleadas en el segundo (o tercero o subsecuente) reactor de la polimerización multimodal, y entonces se mide su índice de fundido.

La densidad del segundo (o tercero o subsecuente) polímero es definido como el calculado de la relación:

$$\text{densidad (composición)} = \sum_{i=1}^n x_n \cdot d_n$$

donde x es la fracción en peso del componente n, d es la densidad del componente n, y n es el número de polímeros en la composición.

- 5 El contenido de comonomero del segundo (o tercero o subsecuente) polímero es definido como el calculado de la relación:

$$\text{contenido de comonomero (composición)} = \sum_1^n x_n \cdot c_n$$

- 10 donde x es la fracción en peso del componente n, c es el contenido de comonomero del componente n, y n es el número de polímeros en la composición.

- 15 Si el polímero es hecho con un "sistema de catalizador múltiple" tal como un catalizador bimetálico, es posible hacer ambos polímeros (A) y (B) en el mismo reactor. En tal caso no es posible medir directamente las propiedades ya sea del polímero (A) o polímero (B). Por lo tanto en este caso las propiedades de ambos polímeros (A) y (B) se definen como las que se obtienen cuando los respectivos polímeros son preparados separadamente usando el catalizador individual del "sistema catalizador múltiple", y bajo las mismas condiciones de polimerización como aquellas empleadas para hacer la composición de polímero multimodal.

- 20 La composición más preferida de la presente invención tiene una densidad entre 954 a 959 kg/m³ y un HLMI entre 19 y 25 g/10 min, y comprende desde 47 hasta 53% en peso de un polímero (A) de etileno que tiene una densidad entre 970 y 974 kg/m³, y desde 47 hasta 53% en peso de un polímero (B) de etileno que tiene una densidad entre 940 y 950 kg/m³, donde la proporción de (A):(B) es también de 47:53 a 53:47. El polímero (A) preferiblemente tiene un MI₂ entre 40 y 150 g/10 min.

- 25 La composición más preferida de la presente invención preferiblemente tiene un módulo elástico de fundido G'(G" = 3000) desde 1250 hasta 1550 Pa, más preferiblemente desde 1300 - 1500 Pa, y una proporción de hinchamiento de boquilla (DSR) como una función de la rata de cizallamiento (SR) que satisface la relación $DSR \geq C \cdot (SR)^n$ donde C = 0.94 and n = 0.094, preferiblemente C = 0.935 y n = 0.096, y más preferiblemente C = 0.935 y n = 0.097, cuando se mide en un reómetro capilar usando una boquilla de Longitud/Diámetro (L/D) = 30/2 mm a 190°C sobre ratas de cizallamiento entre 20 y 700 s⁻¹. Mientras las composiciones de la invención pueden consistir enteramente del polietileno descrito anteriormente, la invención incluye dentro de su alcance composiciones que comprenden otros componentes en adición al polietileno. En particular, la composición puede contener aditivos convencionales en una cantidad de hasta 10% en peso, preferiblemente de hasta 5% en peso y más preferiblemente de hasta 3% en peso
35 basado en el peso total de la composición. Tales aditivos incluyen estabilizantes (agentes antioxidantes y/o agentes anti-UV), agentes antiestáticos y coadyuvantes de elaboración, así como pigmentos. La composición puede también contener hasta 10% en peso de otra poliolefina. Sin embargo todas las composiciones de la invención comprenden un mínimo de 45% en peso del polímero (A) y 45% del polímero (B), y por lo tanto la cantidad combinada máxima de todos los otros componentes incluyendo cualquier prepolímero, polímero de peso molecular muy alto, aditivos u
40 otra poliolefina (si está presente), es 10% en peso. Similarmente, cuando las cantidades de polímeros (A) y (B) están ambas en el intervalo de 46-54% en peso, el máximo contenido de todos los otros componentes es 8% en peso, y cuando las cantidades de polímeros (A) y (B) están ambas en el intervalo de 47-53% en peso, el contenido máximo de todos los otros componentes es 6% en peso.

- 45 La composición de polietileno preferida de la invención puede producirse por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, tales como mezcla mecánica de polímeros (A) y (B) y opcionalmente otros polietilenos, formación in situ de polímeros (A) y (B) en la presencia de un "sistema de catalizador múltiple", y formación de polímeros (A) y (B) en un proceso de varias etapas. La mezcla puede llevarse a cabo en cualquier aparato de mezcla convencional.

- 50 Se entiende por un "sistema de catalizador múltiple" una composición, mezcla o sistema que incluye al menos dos compuestos de catalizador diferentes, donde cada uno tiene el mismo o diferente grupo de metal, que incluyen un "catalizador dual" por ejemplo, un catalizador bimetálico. El uso de un sistema de catalizador múltiple hace posible hacer un producto multimodal en un reactor individual. Cada compuesto de catalizador diferente del sistema de catalizador múltiple puede residir en una partícula de soporte individual, en cuyo caso se considera que un
55 catalizador dual (bimetálico) es un catalizador soportado. Sin embargo, el término catalizador bimetálico también incluye ampliamente un sistema o mezcla en el cual uno de los catalizadores reside en una colección de partículas de soporte y otro catalizador reside en otra colección de partículas de soporte. Preferiblemente, en esa última instancia, los dos catalizadores soportados son introducidos en un reactor individual, ya sea simultáneamente o secuencialmente, y la polimerización es conducida en la presencia del sistema de catalizador bimetálico, es decir,

las dos colecciones de catalizadores soportados. Alternativamente, el sistema de catalizador múltiple incluye una mezcla de catalizadores no soportados en forma de pasta. Un catalizador puede ser usado para producir el componente HMW, y el otro puede ser usado para producir el componente LMW. El catalizador LMW es generalmente más sensible al reactivo de terminación de cadena, tal como hidrógeno, que el catalizador HMW.

Sin embargo la composición de polietileno de la invención es obtenida preferiblemente por polimerización de etileno de varias etapas, que usa típicamente una serie de reactores. Un proceso de varias etapas es un proceso de polimerización en el cual un polímero que comprende dos o más fracciones, es producido por producción de al menos dos fracciones de polímero en etapas de reacción separadas, usualmente con condiciones de reacción diferentes en cada etapa, en la presencia del producto de reacción de la etapa anterior. Las reacciones de polimerización usadas en cada etapa pueden involucrar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno, por ejemplo fase de gas, fase de pasta, polimerizaciones de fase líquida, que usan reactores convencionales, por ejemplo reactores de bucle, reactores de fase de gas, reactores discontinuos etc.

Se prefiere que el polímero (A) sea producido en el primer reactor, y que el polímero (B) sea producido en un reactor subsecuente. Sin embargo este orden puede ser invertido. Si la composición multimodal incluye un prepolímero, éste puede ser hecho en un reactor que antecede al primer reactor. Se prefiere que todos los reactores sean reactores de pasta, en particular reactores de bucle de pasta.

En un proceso de polimerización de varias etapas preferido particularmente:

en un primer reactor, el etileno es polimerizado en pasta en una primera mezcla que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador basado

en un metal de transición y en un cocatalizador, a fin de formar desde 45 a 55% por peso con respecto al peso total de la composición de un homopolímero etileno (A);

dicha primera mezcla es retirada de dicho reactor y es sometida a una reducción en la presión, con el fin de eliminar al menos parcialmente una porción del gas hidrógeno para formar una mezcla a la que se ha eliminado al menos parcialmente el gas, y dicha mezcla a la que se ha eliminado al menos parcialmente el gas, junto con el etileno y con una alfa-olefina C_4-C_8 y, opcionalmente, al menos alguna otra alfa-olefina, son introducidas dentro de un reactor subsecuente y la polimerización en pasta es llevada a cabo allí con el fin de formar desde 45 hasta 55% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un, copolímero de etileno y de alfa-olefina C_4-C_8 .

La invención también proporciona un proceso para obtener un artículo por moldeado de soplado, que comprende los pasos de polimerización de etileno y opcionalmente comonomero, componiendo la composición de polietileno, y después moldeando por soplado la composición para formar un artículo. El paso de polimerización de etileno preferiblemente forma un polietileno multimodal.

El catalizador empleado en el proceso de polimerización para producir composiciones de polietileno de la invención puede ser cualquier catalizador adecuado para preparar tales polietilenos. Si el polietileno es multimodal, se prefiere que el mismo catalizador produzca tanto las fracciones de peso molecular altos como bajos. Por ejemplo, el catalizador puede ser un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador de metalloceno. Preferiblemente el catalizador es un catalizador Ziegler-Natta.

En el caso de un catalizador Ziegler-Natta, el catalizador usado comprende al menos un metal de transición. El metal de transición indica un metal de los grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de elementos (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75va edición, 1994-95). El metal de transición es preferiblemente titanio y/o zirconio. Se usa preferiblemente un catalizador que comprende no solamente el metal de transición sino también magnesio. Se han obtenido buenos resultados con catalizadores que comprenden:

- desde 5 hasta 30%, preferiblemente desde 6 hasta 22%, más preferiblemente 8 hasta 16% en peso de metal de transición,
- desde 0.5 hasta 20%, preferiblemente desde 2 hasta 18%, más preferiblemente 5 hasta 15% en peso de magnesio,
- desde 20 hasta 70%, preferiblemente desde 30 hasta 65%, más preferiblemente 40 hasta 60% en peso de halógeno, tal como cloro,
- desde 0.1 hasta 10%, preferiblemente desde 2 hasta 8%, más preferiblemente 0.5 hasta 5% en peso de aluminio;

donde el balance generalmente consiste en elementos que surgen de productos usados de su manufactura, tal como carbono, hidrógeno y oxígeno. Estos catalizadores son preferiblemente obtenidos por coprecipitación de al menos una composición de metal de transición y una composición de magnesio por medio de una composición de organoaluminio halogenada. Tales catalizadores son conocidos, han sido notablemente descritos en los documentos US 3901863, US 4292200 y US 4617360. El catalizador es preferiblemente introducido no solamente

dentro del primer reactor de polimerización, es decir no hay introducción de catalizador fresco dentro del reactor de polimerización adicional. La cantidad de catalizador introducida dentro del primer reactor es generalmente ajustada a fin de obtener una cantidad de al menos 0.5 mg de metal de transición por litro de diluyente. La cantidad de catalizador usualmente no excede 100 mg de metal de transición por litro de diluyente.

Los catalizadores particularmente preferidos contienen 5 a 30% en peso de metal de transición, 0.5 a 20% en peso de magnesio, 20 a 70% en peso de cloro y 0.1 a 10% en peso de aluminio, y tienen un contenido de radical orgánico residual en el catalizador precipitado de menos de 35% en peso. Estos catalizadores también son obtenidos por coprecipitación de al menos un compuesto de metal de transición y un compuesto de magnesio por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado, pero con una proporción de metal de transición a magnesio de no más de aproximadamente 1:1. Ellos pueden comprender adicionalmente de manera opcional un donante de electrón. Ellos son descritos en más detalle en el documento EP 703247B. Los catalizadores más preferidos tienen la siguiente composición:

Metal de transición desde 8 hasta 16% en peso.

Contenido de magnesio desde 5 hasta 15% en peso.

Contenido de cloro desde 40 hasta 60% en peso.

Contenido aluminio menos de 5% en peso.

Contenido orgánico residual menos de 35% en peso.

Contenido de benzoato de alquilo total menos de 20% en peso.

El cocatalizador usado en el proceso es preferiblemente un compuesto de organoaluminio. Se prefieren compuestos de organoaluminio no halogenados de la fórmula AlR_3 en donde R representa un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono. Particularmente preferidos son trietilaluminio y triisobutilaluminio.

En el proceso de polimerización de varias etapas particularmente preferido descrito anteriormente para producir la composición de la invención, se prefiere usar un catalizador Ziegler-Natta. En tal caso la temperatura de polimerización es generalmente de 20 a 130°C, preferiblemente desde 60°C a 115°C, y más preferiblemente desde 75°C a 110°C. La presión total a la que el proceso es efectuado es en general de 0.1 MPa a 10 MPa. En el primer reactor de polimerización, la presión total es preferiblemente al menos de 2.5 MPa. Preferiblemente, no excede 5 MPa. En un reactor de polimerización adicional, la presión total es preferiblemente al menos 1.3 MPa. Preferiblemente, no excede 4.3 MPa.

El periodo de polimerización en el primer reactor y en el reactor adicional es en general de al menos 20 minutos, preferiblemente de al menos 30 minutos. Usualmente no excede 5 horas, preferiblemente no excede 3 horas.

En este proceso particularmente preferido, se recolecta una pasta que comprende la resina de la invención, en la salida del reactor de polimerización adicional. La composición se puede separar de la pasta por cualquier medio conocido. Usualmente, la suspensión es sometida a una expansión por presión (expansión final) a fin de eliminar el diluyente, el etileno, la alfa-olefina y cualquier hidrógeno de la composición.

Típicamente las composiciones de la invención se componen en pellas, que se pueden usar opcionalmente después en los artículos de manufactura. Son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica los equipos y condiciones para hacer composición.

Las composiciones hechas de acuerdo con la invención pueden ser mezcladas con los aditivos de procesamiento usuales para poliolefinas, tales como estabilizantes (agentes antioxidantes y/o agentes anti-UV), agentes antiestáticos y coadyuvantes de elaboración, así como pigmentos. Los ejemplos incluyen estearato de calcio o estearato de zinc como un neutralizador de ácido, Irgafos 168 como un antioxidante de proceso, e Irganox 1010 o 1076 como un antioxidante térmico, y sales de metal hidratadas tales como cloruro de magnesio para reducir el índice amarillo del polímero.

Ejemplos

Se explican abajo los significados de los símbolos usados en estos ejemplos y las unidades que expresan las propiedades mencionadas y los métodos para medir esas propiedades.

Índices de fundido

Los índices de fundido son determinados de acuerdo a ISO1133 y están indicados en g/10 min. Se aplica una temperatura de 190°C para polietilenos. Se determina MI_2 bajo una carga de 2.16 kg y HLM_1 se determina bajo una carga de 21.6 kg.

Densidad

Se midió la densidad del polietileno de acuerdo a ISO 1183-1 (Método A) y la placa de muestra se preparó de acuerdo a ASTM D4703 (Condición C) donde fue enfriada bajo presión a una rata de enfriamiento de 15°C/min desde 190°C hasta 40°C.

Análisis Reológico Dinámico

Las mediciones reológicas dinámicas se llevan a cabo, de acuerdo con ASTM D 4440, en un reómetro dinámico (por ejemplo, ARES) con placas paralelas de diámetro de 25 mm en un modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha sido estable térmicamente a 190°C por al menos 30 minutos antes de insertar el estabilizado apropiadamente (con aditivos antioxidantes), muestra moldeada por compresión sobre las placas paralelas. Las placas son después cerradas con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190°C, las placas son ligeramente comprimidas y se corta el excedente de polímero en la circunferencia de las placas. Se permiten 10 minutos adicionales para estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuya de nuevo a cero. Es decir todas las mediciones se llevan a cabo después que las muestras han sido equilibradas a 190°C por aproximadamente 15 minutos y se ejecutan bajo cobertura total de nitrógeno.

Se llevan a cabo inicialmente dos experimentos de barrido de esfuerzo (SS) a 190°C para determinar el esfuerzo viscoelástico lineal que generaría una señal de torque que es mayor del 10% de la escala menor del transductor, sobre el intervalo completo de frecuencia (por ejemplo 0.01 a 100 rad/s). El primer experimento SS se lleva a cabo con una frecuencia aplicada baja de 0.1 rad/s. Esta prueba se usa para determinar la sensibilidad del torque a baja frecuencia. El segundo experimento SS se lleva a cabo con una frecuencia aplicada alta de 100 rad/s. Esto es para asegurar que el esfuerzo aplicado seleccionado está bien dentro de la región viscoelástica lineal del polímero, para que las medidas reológicas de oscilación no induzcan cambios estructurales al polímero durante la prueba. Adicionalmente, se lleva a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS) con una frecuencia aplicada baja de 0.1 rad/s al esfuerzo seleccionado (como se determina por los experimentos SS), para verificar la estabilidad de la muestra durante la prueba.

Medición del Módulo Elástico de Fundido $G'(G''=3000)$

Se llevó entonces a cabo el experimento de barrido de frecuencia (FS) a 190°C usando el nivel de esfuerzo seleccionado apropiadamente anterior entre el intervalo dinámico de frecuencias de 10^{-2} a 100 rad/s, bajo nitrógeno. Los datos reológicos dinámicos así medidos fueron después analizados usando el software del reómetro (véase, Rheometrics RHIOS V4.4 o Orchestrator Software) para determinar el módulo elástico de fundido $G'(G''=3000)$ a un valor (G'') de módulo viscoso de fundido de referencia μ de $G''=3000$ Pa. Si es necesario, los valores se obtuvieron por interpolación entre los puntos de datos disponibles usando el software de Rheometrics.

El término "Módulo de almacenamiento", $G'(\omega)$, también conocido como "módulo elástico", que es una función de la frecuencia de oscilación aplicada, ω , se define como la tensión en fase con el esfuerzo en una deformación sinusoidal dividida por el esfuerzo; mientras que el término "Módulo viscoso", $G''(\omega)$, también conocido como "módulo de pérdida", que también es una función de la frecuencia de oscilación aplicada, ω , se define como la tensión 90 grados fuera de la fase con el esfuerzo dividido por el esfuerzo. Ambos módulos, y los otros parámetros reológicos dinámicos, viscoelásticos lineales son bien conocidos dentro de la experticia de la técnica, por ejemplo, como es discutido por G. Marin en "Oscillatory Rheometry", Capítulo 10 en el libro de Rheological Measurement, editado por A.A. Collyer y D.W. Clegg, Elsevier, 1988.

ESCR

Se determina la resistencia a la ruptura por tensión ambiental (ESCR) por Ensayo de Fluencia de Muesca Completa (FNCT) ejecutada como se describe en ISO 16770:2004 a 50°C bajo tensión 7 MPa en muestras de 6x6 mm tomadas de las placas moldeadas por compresión obtenidas de acuerdo a ISO 291:1997. Se le hacen muescas a las muestras en la mitad de su longitud en todos los cuatro lados (perpendicularmente a la dirección de tensión de tracción adicional) con una cuchilla muy afilada; las muescas tienen una profundidad de 1.0 mm. Las muestras con muescas son entonces sumergidas en una mezcla agitada de agua que contiene 2% en peso de Arkopal N100 a 50°C, bajo una carga constante de 7 MPa. Se registran el tiempo y modo de falla (se debe observar rotura por fragilidad durante una prueba de resistencia a la ruptura por tensión representativa).

Resistencia al impacto

Se midió la resistencia de impacto de Charpy con Muestras de acuerdo a ISO 179-1/1eA (2000) a una temperatura de 23°C en la muestra de tipo 1 (80 x 10 x 4 mm) tomada de placas moldeadas por compresión obtenidas de acuerdo a ISO 291:1997 y con muescas Tipo A.

5 Proporción de hinchamiento de boquilla

Se mide el hinchamiento de boquilla usando un reómetro capilar Göttfert RT500, con un diámetro de barril de 9.55 mm, y una boquilla de Longitud (L)/Diámetro (D°) = 30/2 mm con un ángulo de entrada de 180°, a una temperatura de 190°C. El diámetro (D) de extrudido a una rata de cizallamiento dada se mide y registra a 95 mm debajo de la salida de la boquilla por un sistema diamétrico de láser. Para minimizar el efecto de la gravedad, la longitud del extrudido se mantiene a 95 mm en todo momento, con un sistema de corte instalado a 45 mm debajo de la salida de la boquilla. Esto es, a una rata de cizallamiento dada, el extrudido es cortado primero a 45 mm debajo de la salida de la boquilla y después se dejó extrudir a 95 mm en longitud donde su diámetro es medido por el sistema diamétrico de láser. Una vez el diámetro ha sido medido, el sistema automáticamente activa el cortador que corta el extrudido a 45 mm debajo de la salida de la boquilla. El proceso se repite para todas las ratas de cizallamiento donde el hinchamiento de boquilla se mide siempre en el extremo de un extrudido que es mantenido a 95 mm en longitud (debajo de la salida de la boquilla).

Se introduce una cantidad suficiente de pella en el reómetro. Una vez la muestra ha alcanzado el equilibrio, el reómetro capilar se fija en la rata de cizallamiento de inicio deseada (20 s⁻¹). El diámetro del extrudido se usa para calcular el hinchamiento de boquilla para una rata de cizallamiento dada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Proporción de hinchamiento de boquilla} = \text{diámetro del extruido (D, mm) / diámetro de la boquilla (D°, mm)}$$

25 La rata de cizallamiento es entonces aumentada y se registran los diámetros del extrudido a una rata de cizallamiento dada hasta que se observa inestabilidad de flujo, en cuyo punto se detienen las mediciones.

Módulo de tracción

30 Se midió el módulo de tracción de acuerdo a ISO 527 en la muestra ISO 1BA a 23°C a una rata de esfuerzo de 2mm/min. El módulo de tracción es la pendiente de una línea secante entre el esfuerzo 0.05% y 0.25% sobre una gráfica de tensión-esfuerzo.

Análisis de Cromatografía de Permeación en Gel para determinación de Distribución de Peso Molecular

35 Se determinaron la distribución del peso molecular aparente y promedios asociados, no corregidos para ramificación de cadena larga, por Cromatografía de Permeación en Gel (o Exclusión por Tamaño) de acuerdo a ISO16014-1, ISO 16014-2 y 16014-4, usando un PL 220 de Polymer Laboratories con 4 columnas WATERS STYRAGEL HMW 6E de 30 cm de longitud y 1 columna de seguridad Waters Styragel 4.6 x 30 mm y un detector refractómetro diferencial.

40 El solvente usado fue 1,2,4 Triclorobenceno a 150°C, estabilizado con BHT, de concentración 0.2 g/litro. Se prepararon las soluciones de polímero de concentración 0.8 g/litro a 160°C por una hora con agitación únicamente por los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se estableció a 400 µl y la rata de flujo nominal fue 1 ml/min.

Se construyó una calibración relativa usando 13 estándares de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Estándar de PS	Peso Molecular
1	7 520 000
2	4 290 000
3	2 630 000
4	1 270 000
5	706 000
6	355 000
7	190 000
8	114 000

Estándar de PS	Peso Molecular
9	43 700
10	18 600
11	10 900
12	6 520
13	2 950

El volumen de elución, V, se registró para cada estándar de PS. El peso molecular de PS se convirtió después a equivalente de PE usando los siguientes parámetros de Mark Houwink:

$$k_{PS} = 1.21 \cdot 10^{-4} \text{ dl g}^{-1} \quad \alpha_{PS} = 0.707, \quad k_{PE} = 3.92 \cdot 10^{-4} \text{ dl g}^{-1}, \quad \alpha_{PE} = 0.725.$$

La curva de calibración de $M_w P_p = f(V)$ fue ajustada con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos fueron hechos con software de Empower 2 de Waters.

10 A) CATALIZADOR

El dietóxido de magnesio reacciona con tetrabutoxido de titanio por 7 horas a $140 \pm 5^\circ \text{C}$ en una cantidad tal que la proporción molar de titanio a magnesio fue igual a 1. El producto de reacción así obtenido (alcoholato mixto) fue puesto en contacto a continuación con etilbenzoato (EB) a temperatura ambiente por al menos 6 horas. Se hizo reaccionar la mezcla de alcoholato mixto y etilbenzoato con dicloruro de isobutil aluminio (IBADIC) en dos pasos, ambos a 45°C . La cantidad de IBADIC introducida al final del primer paso corresponde a una proporción IBADIC /Mg de 4.5 mol/mol. Una eliminación parcial de los subproductos de cloración fue efectuada por decantación del sólido y remoción del líquido flotante. La cantidad de IBADIC introducida al final del segundo paso de cloración corresponde a una proporción de IBADIC /Mg de 2.5 mol/mol. Después del segundo paso de cloración, la pasta fue añejada a 60°C por 45 minutos, y subsecuentemente enfriada a temperatura ambiente (menos de 35°C). Los subproductos de reacción fueron entonces removidos de la pasta por lavado del sólido con hexano de grado de polimerización. El catalizador así obtenido, recolectado de la suspensión, comprende (% en peso): Ti: 13; Cl: 51; Al: 2; Mg: 7. La concentración total de benzoatos en el catalizador fue aproximadamente 10% en peso.

25 B) COMPOSICIÓN

La manufactura de una composición que comprende polímeros de etileno fue llevada a cabo en suspensión en isobutano en dos reactores de bucle con volumen de 200 L y 300L respectivamente, conectados en serie y separados por un artefacto que hace posible llevar a cabo continuamente la reducción de presión.

Se introdujeron continuamente isobutano, etileno, hidrógeno, trietilaluminio y los catalizadores dentro del primer reactor de bucle y se llevó a cabo la polimerización de etileno en esta mezcla con el fin de formar el homopolímero (A). Esta mezcla, adicionalmente que comprende el homopolímero (A), fue continuamente retirada de dicho reactor y fue sometida a una reducción en presión ($\sim 50^\circ \text{C}$, 0.6 MPa), con el fin de eliminar al menos una porción del hidrógeno. La mezcla resultante, a la que se le retiró al menos parcialmente el hidrógeno gaseoso, fue después introducida continuamente dentro de un segundo reactor de polimerización, al mismo tiempo que etileno, hexeno, isobutano e hidrógeno, y la polimerización del etileno y del hexeno se llevó a cabo allí con el fin de formar el copolímero (B) de etileno/1-hexeno. La suspensión que comprende la composición que comprende los polímeros de etileno fue continuamente retirada del segundo reactor y esta suspensión fue sometida a una reducción final de presión, de manera que se evapore el isobutano y los reactivos presentes (etileno, hexeno e hidrógeno) y para recuperar la composición en la forma de un polvo, el cual fue sometido a secado con el fin de completar la eliminación de gas del isobutano.

El polvo de polímero fue entonces transferido a un extrusor de doble tornillo Werner y Pfleiderer ZSK40 y mezclado con un paquete de aditivo descrito abajo. Los aditivos incorporados con las resinas en la tabla de abajo durante el mezclado fueron 1000 ppm de estearato de calcio (neutralizador de ácido), 800 ppm de Irgafos 168 (antioxidante de proceso), y 400 ppm de Irganox 1010 (antioxidante térmico).

Las otras condiciones de polimerización y propiedades de copolímero (tal como se mide en pellas) están especificadas en la tabla 1. Las propiedades de las composiciones son presentadas en la tabla 2. La tabla 3 suministra proporciones de hinchamiento de boquilla para las composiciones a diferentes ratas de cizallamiento, con una representación gráfica dada en la figura 1.

El ejemplo comparativo C3 y C4 son resinas comercialmente disponibles de LyondellBasell Industries (Hostalen ACP 6031D y ACP 5831D, respectivamente). El ejemplo comparativo C5 es una resina disponible comercialmente de Total Petrochemicals (BM593).

5

Tabla 1- condiciones de polimerización

EJEMPLO	1	2
Reactor 1		
C2 (g/kg)	17.8	18.6
H2/C2 (mol/mol)	0.39	0.35
T (°C)	90	90
Tiempo de residencia (h)	1.56	1.56
Reactor 2		
C2 (g/kg)	21.5	29.8
C6/C2 (mol/mol)	0.28	0.3
H2/C2 (mol/mol)	0.019	0.02
T(°C)	80	80
Tiempo de residencia (h)	1.36	1.36

Tabla 2 – propiedades del polímero

EJEMPLO	1	2	C3	C4	C5
Propiedades de la fracción A del polímero					
% en peso (A)	54	50			
MI ₂ (A)(g/10 min)	70	59			
Densidad (A) (kg/m ³)	970	970			
Propiedades de la fracción B del polímero					
Densidad (B) (kg/m ³)*	946	945.4			
Propiedades de la composición del polímero (después de formación de pellas)					
MI ₂ (g/10 min)	0.24	0.25	0.32	0.31	0.36
HLMI (g/10 min)	26	22	23	22	22
HLMI/MhI2	106	90	71	71	61
Densidad (kg/m ³)	959	957.7	960.4	958.4	958.5
G'(G''=3000)(Pa)	1508	1401	1044	1108	951
η* ₁₀₀ (Pa.s)	1568	1676	1677	1689	1656
η* _{0.1} (Pa.s)	35693	34180	27136	28573	24069
Mn (kDa)	13	13	13	17	
Mw (kDa)	197	184	181	176	
Mz (kDa)	1093	888	811	727	
Mw/Mn	15.2	14.2	13.9	10.4	
ESCR (FNCT@7bar)(h)	17	17	9	13	13
Impacto de Charpy (kJ/m ₂)	10	11.6	13.5	11	16.3
Módulo de tracción (Mpa)	1647	1446	1427	1407	1176
η* ^{0.1} y η* ₁₀₀ son las viscosidades complejas medidas en un reómetro dinámico a una rata de cizallamiento de 0.1 y 100 rad/s, respectivamente.					
* calculado					

10

Tabla 3 – proporción de hinchamiento de boquilla a diferentes ratas de cizallamiento

EJEMPLO	1	2	C3	C4
Rata de cizallamiento (s^{-1})	Proporción de hinchamiento de boquilla			
25	1.32	1.31	1.25	1.24
50	1.36	1.38	1.3	1.31
100	1.5	1.51	1.42	1.42
400	1.68	1.68	1.6	1.58

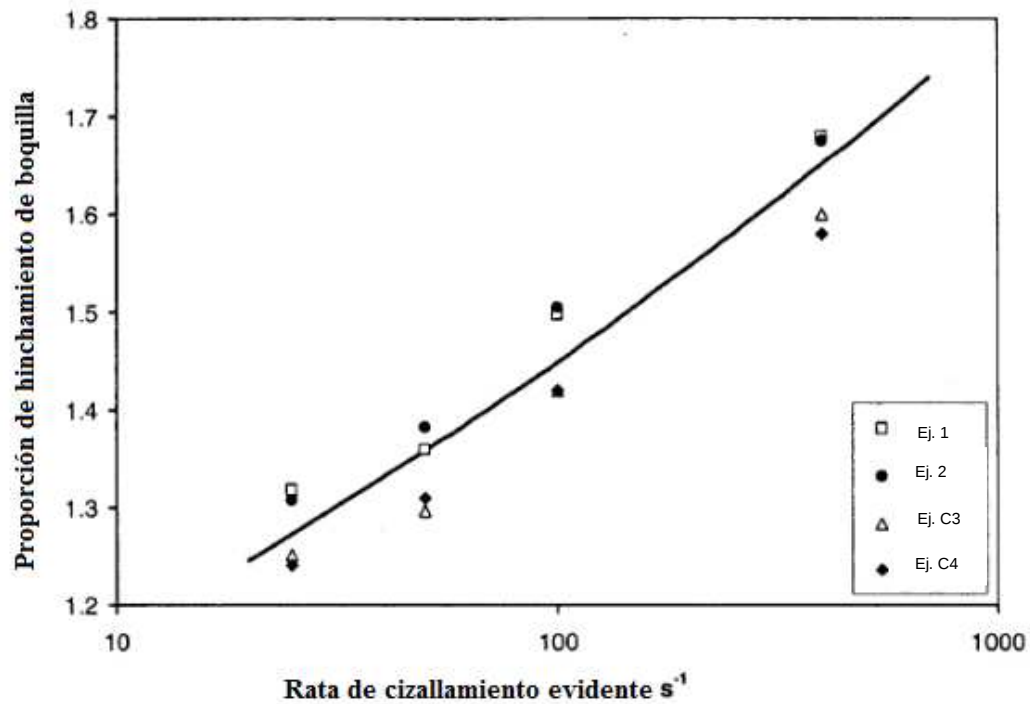
- 5 Los datos en las tablas 1-3 muestran que los ejemplos de acuerdo con la invención proporcionan composiciones con resistencia a la ruptura por tensión ambiental (ESCR) mejorada, mayor rigidez como también mayor módulo de almacenamiento de fundido $G'(G''=3000 \text{ Pa})$ y mayor proporción de hinchamiento de boquilla, comparados con los ejemplos comparativos. El mayor $G'(G''=3000 \text{ Pa})$ de los ejemplos de la invención es responsable del hinchamiento de boquilla superior comparado con los ejemplos comparativos, y los resultados de ESCR son también superiores, mostrando que $G'(G''=3000 \text{ Pa})$ no es excesivamente alto. El muy buen ESCR de los ejemplos de la invención es, a
- 10 pesar de su relativamente alta densidad: sin embargo la alta densidad resulta en excelente rigidez, mostrada por el módulo de tracción.

REIVINDICACIONES

1. La composición de polietileno que comprende desde 45 hasta 55% en peso de un polímero (A) de etileno que tiene una densidad de al menos 968 kg/m³, y desde 55 hasta 45% en peso de un polímero (B) de etileno que tiene una densidad desde 920 hasta 955 kg/m³, en la que la composición tiene una densidad desde 952 hasta 961 kg/m³, un índice de fundido de carga alto HLMI de 18-28 g/10 min, una proporción de HLMI / MI₂ de 80-150, y un módulo elástico de fundido G'(G''=3000) de 1200-1600 Pa, donde HLMI y MI₂ son medios de acuerdo a ISO1133 a una temperatura de 190°C bajo cargas de 21.6 kg y 2.16 kg respectivamente .
2. La composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un HLMI desde 18 a 26.
3. La composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 2, que tiene un HLMI desde 19 a 25.
4. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción HLMI/MI₂ es 85-140.
5. La composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la proporción HLMI/MI₂ es 85-130.
6. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el índice de flujo de fundido MI₂ está entre 0.1 g/10 min y 0.5 g/10 min, preferiblemente entre 0.15 g/10 min y 0.45 g/10 min.
7. La composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el índice de flujo de fundido MI₂ está entre 0.2 g/10 min y 0.3 g/10 min.
8. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un módulo elástico de fundido G'(G'' = 3000) desde 1250 hasta 1550 Pa.
9. La composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el módulo elástico de fundido G'(G'' = 3000) está desde 1300 hasta 1500 Pa.
10. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una densidad desde 954 hasta 960 kg/m³ y más particularmente desde 955 hasta 959 kg/m³.
11. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones, que tiene una proporción de hinchamiento de boquilla (DSR) como una función de la rata de cizallamiento (SR) que satisface la relación $DSR \geq C \cdot (SR)^n$ donde $C = 0.94$ y $n = 0.094$, cuando se midieron en un reómetro capilar usando una boquilla de Longitud/Diámetro (L/D) = 30/2 mm a 190°C sobre ratas de cizallamiento entre 20 y 700 s⁻¹.
12. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una proporción de hinchamiento de boquilla a igual o mayor que 1.44, cuando se midieron en un reómetro capilar usando una boquilla de Longitud/Diámetro (L/D) = 30/2 mm a 190°C a una rata de cizallamiento de 100 s⁻¹.
13. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una densidad entre 954 hasta 959 kg/m³ y un HLMI entre 19 y 25 g/10 min, y comprende desde 47 hasta 53% en peso de un polímero (A) de etileno que tiene una densidad entre 970 y 974 kg/m³, y desde 47 hasta 53% en peso de un polímero (B) de etileno que tiene una densidad entre 940 y 950 kg/m³, donde la proporción de (A):(B) también es de 47:53 a 53:47.
14. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que está en la forma de un artículo de moldeado por soplado.
15. La composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el artículo de moldeado por soplado es un contenedor.

Fig 1

Proporción de hinchamiento de boquilla = 30/2 mm a 190°C



La línea sólida representa la ecuación $DSR \geq 0.94 \times SR^{0.094}$ con $DSR =$ proporción de hinchamiento de boquilla y $SR =$ rata de cizallamiento (s^{-1})