

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 054**

51 Int. Cl.:

B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2010 PCT/EP2010/066703**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2011 WO11057924**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010 E 10776649 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2464675**

54 Título: **Uso de un polietileno bimodal en aplicaciones de moldeo por inyección con estiramiento por soplado**

30 Prioridad:

**10.11.2009 EP 09175544
19.03.2010 EP 10156984**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2017

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**BOISSIERE, JEAN-MARIE;
VANTOMME, AURÉLIEN;
BELLOIR, PIERRE y
VAN SINOY, ALAIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 603 054 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de un polietileno bimodal en aplicaciones de moldeo por inyección con estiramiento por soplado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de una resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, con una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente bimodal, para la preparación de preformas de polietileno para procedimientos de moldeo por inyección con estiramiento por soplado (ISBM) en una o dos etapas y a los artículos ISBM producidos a partir de las anteriores.

Antecedentes de la invención

10 El moldeo por inyección con estiramiento por soplado (ISBM) es un procedimiento ampliamente utilizado en la producción de recipientes, tales como botellas, usando polímeros termoplásticos. El procedimiento incluye los pasos de preparar una preforma mediante moldeo por inyección y a continuación expandir la preforma hasta la forma final deseada. En general, se distinguen entre procedimientos de una etapa y procedimientos de dos etapas. En el procedimiento de una etapa, los pasos de producir la preforma y expandir la preforma hasta la forma final deseada se realizan en la misma máquina. En los procedimientos en dos etapas, estos dos pasos se realizan en diferentes máquinas, en algunos casos incluso en diferentes ubicaciones geográficas; la preforma se deja enfriar a temperatura ambiente y a continuación se transporta hasta una segunda máquina donde se recalienta y se expanda hasta la forma final deseada. Por motivos de velocidad y flexibilidad de producción, se prefiere el procedimiento en dos etapas para grandes volúmenes de producción.

20 Los recientes avances en el desarrollo ha convertido al polipropileno en una alternativa viable al tereftalato de polietileno (PET) para el moldeo por inyección con estiramiento por soplado (ISBM). Debido a sus buenas propiedades ópticas, los copolímeros aleatorios de propileno-etileno son las calidades de polipropileno preferidas.

Para el moldeo por inyección del polipropileno, es bien conocida la mejora del comportamiento de impacto, manteniendo también las buenas propiedades ópticas, mediante la adición de polietileno, que se ha producido usando un catalizador de metaloceno.

25 Por ejemplo, el documento EP-A-151741 de Mitsui divulga la facturación en una sola etapa de artículos mediante ISBM. Dichos artículos se preparan a partir de copolímeros aleatorios de propileno-etileno que tienen un índice de flujo en fundido de 4 a 50 dg/min y que contienen un agente de nucleación.

30 El documento WO 95/11791 de Bekum se dirige a un procedimiento en dos etapas para preparar artículos mediante ISBM. La resina preferida es un copolímero de etileno-propileno que contiene más del 50 % en peso de propileno y que tiene un índice de fluidez de 10 a 20 dg/min.

El documento WO 2005/005143 de Total Petrochemicals divulga recipientes moldeados mediante soplado fabricados a partir de una mezcla de polipropileno y polietileno de metaloceno para mejorar la resistencia al impacto.

35 Los polipropilenos actualmente utilizados en aplicaciones de moldeo por inyección con estiramiento por soplado permiten la producción de recipientes con buenas propiedades ópticas a velocidades de producción industrialmente viables. Sin embargo, en comparación con otros polímeros utilizados en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado, el polipropileno adolece de una falta de combinación entre rigidez elevada y ESCR elevada, así como una elevada resistencia al impacto, especialmente a temperaturas más bajas.

40 Por lo tanto, existe un interés en mejorar el comportamiento de impacto, rigidez y ESCR de los recipientes fabricados con moldeo por inyección con estiramiento por soplado. Se debe conseguir un equilibrio entre la alta fluidez necesaria en el primer paso para formar la preforma y la menor fluidez necesaria en el segundo paso cuando se sopla la preforma.

El documento JP2000086722 de Asahi divulga el uso de polietileno de alta densidad, preferentemente preparado con un catalizador de metaloceno, adecuado para el moldeo por inyección con estiramiento por soplado.

45 El documento JP2000086833 de Asahi divulga el uso de composiciones de resina adecuadas para moldeo por inyección con estiramiento por soplado con una elevada relación de estiramiento, que comprende un polietileno preparado con un catalizador de metaloceno y un polietileno preparado con un catalizador de cromo.

El documento JP9194534 de Mitsui divulga el uso de una resina de tipo polietileno para la inyección con estiramiento por soplado que tiene una densidad de 0,940 a 0,968 g/cm³ y un índice de flujo en fundido de 0,3 a 10 g/10 min (norma ASTM D1238 a 190 °C y 2,16 kg).

50 Es un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado con una amplia ventana de procesamiento.

Es también un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado que tenga buena estabilidad de procedimiento.

5 Es un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado con una elevada resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales (ESCR medido con 100 % de Igepal CO-630). La resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales es ventajosamente de al menos 100 h, preferentemente al menos 400 h.

Además, es un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado que tenga una elevada resistencia mecánica.

10 Adicionalmente, es un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado con elevada rigidez.

Además, es también un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado que tenga buena carga superior. La carga superior es la capacidad de una botella en posición vertical para soportar el peso de otras botellas en los palés.

15 Es otro objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado para preparar recipientes con un buen reparto del espesor.

Es adicionalmente un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado para preparar recipientes con buen aspecto de la superficie.

Es adicionalmente un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno para su uso en el moldeo por inyección con estiramiento por soplado para preparar recipientes con buen acabado para cajas moldeadas.

20 Finalmente, es también un objeto de la invención proporcionar una resina de polietileno adecuada para su uso en recipientes fabricados mediante moldeo por inyección con estiramiento por soplado para recipientes de consumo, en especial para cosméticos y detergentes.

Al menos uno de estos objetivos se ha cumplido mediante la resina de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

25 La Fig. 1 muestra la distribución de peso molecular de dos resinas de polietileno que tienen una distribución de peso bimodal, siendo Calidad Y una resina de acuerdo con la invención. La bimodalidad se muestra por un hombro de la curva gaussiana a aproximadamente $\text{Log}(M)=4,8$

La Fig. 2 muestra una botella obtenida por ISBM con la Calidad Z de acuerdo con los ejemplos

30 La Fig. 3 muestra una preforma con líneas de flujo aleatorias (fabricada con Calidad X de acuerdo con los ejemplos)

La Fig. 4 muestra la vista lateral de una botella ISBM fabricada con Calidad X de acuerdo con un ejemplo comparativo

La Fig. 5 muestra la vista inferior de una botella ISBM fabricada con Calidad Y de acuerdo con la invención

La Fig. 6 muestra el esquema de un diseño de botella

35 La Fig. 7 muestra una botella ISBM fabricada con Calidad Y de acuerdo con la invención

Sumario de la invención

La presente invención reivindica el uso de una resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal que comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, estando la fracción A prácticamente exenta de comonomero y teniendo un peso molecular promedio en peso inferior al de la fracción B y una densidad mayor que la fracción B, preparada cada fracción en diferentes reactores de dos reactores conectados en serie en presencia de un sistema catalizador de Ziegler-Natta, teniendo la resina de polietileno una densidad de 0,950 a 40 0,965 g/cm^3 , medida según el procedimiento del ensayo normalizado ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un índice de fundido MI2 de 0,5 a 5 g/10 min , medida según el procedimiento del ensayo normalizado ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una distribución de peso molecular M_w/M_n de 5 a 20, para 45 aplicaciones de moldeo por inyección con estiramiento por soplado.

Por "prácticamente exenta de comonomero" se entiende que el paso de polimerización para obtener la fracción A del polietileno se lleva a cabo en ausencia de comonomero.

Los artículos fabricados mediante moldeo por inyección con soplado, especialmente los recipientes, preferentemente recipientes para embalajes de consumo, por ejemplo, para cosméticos o detergentes, también se describen en el

presente documento.

El procedimiento para obtener la resina también se divulga en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

LA RESINA DE POLIETILENO

5 La resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente bimodal, usada en la presente invención se produce mediante la polimerización de etileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de un sistema catalizador de Ziegler-Natta tal como se define a continuación en dos o más reactores conectados en serie. Debido al uso de dos o más reactores, la resina de acuerdo con la invención comprende una fracción de alto peso molecular (HMW) con baja densidad y una fracción de alto peso molecular (LMW) con alta densidad.

10 El sistema catalizador de Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y un donador de electrones interno, ambos sobre un soporte adecuado (por ejemplo, sobre un haluro de magnesio en forma activa), un compuesto de organoaluminio (tal como trialkilaluminio), y un donador externo opcional.

15 Más preferentemente, el sistema catalizador de Ziegler-Natta utilizado para preparar la resina de polietileno de la presente invención comprende un componente catalizador de Ziegler-Natta D y un agente preactivante, en el que el componente catalizador de Ziegler-Natta D se puede obtener mediante:

- a) generar un producto de reacción A poniendo en contacto un compuesto de dialcóxido de magnesio con un agente halogenante;
- 20 b) poner en contacto el producto de reacción A con un primer agente halogenante/titanante para formar el producto de reacción B;
- c) poner en contacto el producto de reacción B con un segundo agente halogenante/titanante para formar el producto de reacción C; y
- 25 d) poner en contacto el producto de reacción C con un tercer agente halogenante/titanante para formar el componente del catalizador D.

Los productos A y B no se deben confundir con las fracciones A y B del polietileno de la resina.

Preferentemente, el agente preactivante es un compuesto de organoaluminio, preferentemente de la fórmula AlR_3 , en la que R es un alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono o un haluro, y en la que cada R puede ser igual o diferente. Más preferentemente, el compuesto de organoaluminio es TEAL.

30 Preferentemente, el agente halogenante es $CITi(OPr)_3$.

Preferentemente, el primer agente halogenante/titanante es una mezcla de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$, en un intervalo de relación molar de 0,5:1 a 6:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$. Más preferentemente, la relación molar es 2:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$.

Preferentemente, el segundo agente halogenante/titanante es $TiCl_4$.

Preferentemente, el tercer agente halogenante/titanante es $TiCl_4$ también.

35 Por "sistema catalizador de Ziegler-Natta" se entiende un componente de catalizador de Ziegler-Natta junto con un agente preactivante.

40 Por "componente de catalizador de Ziegler-Natta" se entiende un compuesto de metal de transición que incorpora un metal de transición del Grupo 4-8, preferentemente un metal de transición del Grupo 4-6 y uno o más ligandos que satisfagan la valencia del metal. Los ligandos son preferentemente haluro, alcoxi, hidroxilo, oxo, alquilo, y combinaciones de los mismos. Los catalizadores de Ziegler-Natta excluyen los metallocenos u otros catalizadores de un solo sitio.

45 Se cree que el catalizador de Ziegler-Natta usado en el procedimiento de la presente invención, sin desear quedar vinculado por teoría alguna, tiene el efecto de que la resina tiene un peso molecular global mayor (es decir, un hinchado mayor de extrudato) son afectar el corte de bajo peso molecular (es decir, mejores propiedades de impacto).

El catalizador se fabrica preferentemente de acuerdo con un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

- a) poner en contacto un compuesto de dialcóxido de magnesio con un agente halogenante para formar un producto de reacción A;
- 50 b) poner en contacto el producto de reacción A con un primer agente halogenante/titanante para formar el producto de reacción B;
- c) poner en contacto el producto de reacción B con un segundo agente halogenante/titanante para formar el

producto de reacción C;

y d) poner en contacto el producto de reacción C con un tercer agente halogenante/titanante para formar el producto de reacción D.

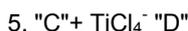
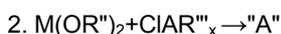
5 El segundo y tercer agente halogenante/titanante puede comprender tetracloruro de carbono. Cada uno de los pasos de halogenación/titanación segundo y tercero puede comprender una relación entre titanio y magnesio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 5. Los productos de reacción A, B y C se lavan, cada uno de ellos, con un disolvente de hidrocarburo antes de los pasos posteriores de halogenación/titanación. El producto de reacción D se puede lavar con un disolvente de hidrocarburo hasta que el contenido en especies de titanio [Ti] sea inferior a aproximadamente 100 mmol/l.

10 El catalizador de poliolefina se puede producir además mediante un procedimiento que comprende, de forma general, poner en contacto un componente del catalizador de la invención junto con un agente organometálico. El componente catalizador se produce mediante un procedimiento que se ha descrito anteriormente. Los catalizadores tienen una morfología esponjosa adecuada a los procedimientos de producción mediante polimerización, y pueden proporcionar un polietileno que tiene una distribución del peso molecular de al menos 5,0 y puede proporcionar distribuciones de tamaño de partícula uniformes con bajos niveles de partículas menores de aproximadamente 125 micrómetros. La actividad del catalizador depende de las condiciones de polimerización. En general, el catalizador tendrá una actividad de al menos 5.000 g PE/g catalizador, pero la actividad también puede ser mayor de 50.000 g PE/g c de catalizador o mayor que 100.000 g PE/g de catalizador.

20 Un polímero de poliolefina se puede producir mediante un procedimiento que comprende: a) poner en contacto uno o más monómeros de olefina junto con la presencia de dicho catalizador, en condiciones de polimerización; y b) extraer el polímero de poliolefina. En general, los monómeros son monómeros de etileno y el polímero es polietileno.

25 Un procedimiento para fabricar un componente de catalizador incluye por lo general los pasos de formar un dialcóxido metálico a partir de un dialquilo metálico y un alcohol, halogenar el dialcóxido metálico para formar un producto de reacción, poner en contacto el producto de reacción con uno o más agentes halogenantes/titanantes en tres o más pasos para formar un componente de catalizador, y tratar a continuación el componente de catalizador con un agente de preactivación tal como un organoaluminio.

Una realización de la presente invención puede ser generalmente como sigue:



35 En las fórmulas anteriores, M puede ser cualquier metal adecuado, normalmente un metal del Grupo IIA, normalmente Mg. EN las fórmulas anteriores, R, R', R'', R''', y R'''' son, cada uno de forma independiente, restos hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, donde R y R' tienen de 1 a 20 átomos de carbono, generalmente de 1 a 10 átomos de carbono, típicamente de 2 a 6 átomos de carbono, y pueden tener de 2 a 4 átomos de carbono. R'' comprende generalmente de 3 a 20 átomos de carbono, R''' generalmente comprende 2-6 átomos de carbono, y R'''' generalmente comprende 2-6 átomos de carbono y es típicamente butilo. Se puede usar cualquier combinación de dos o más de R, R', R'', R''', y R'''' , pueden ser iguales, o la combinación de los grupos R puede ser diferentes entre sí.

45 En la realización anterior que comprende la fórmula $CIAR'''_x$, A es un compuesto oxifílico no reductor que es capaz de intercambiar un cloruro por un alcóxido, R''' es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, y x es la valencia de A menos 1. Los ejemplos de A incluyen titanio, silicón, aluminio, carbono, estaño y germanio, normalmente es titanio o silicio en el que x es 3. Los ejemplos de R''' incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo y similares que tienen 2-6 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de un agente de cloración que se pueden usar son $CITi(O^iPr)_3$ y $CISi(Me)_3$.

50 El dialcóxido metálico de la realización anterior se clora para formar un producto de reacción "A". Aunque la composición exacta del producto "A" es desconocida, se cree que contiene un compuesto metálico parcialmente clorado, un ejemplo del cual puede ser $CIMg(OR'')$.

El producto de reacción "A" se pone seguidamente en contacto con uno o más agentes halogenantes/titanantes, tales como por ejemplo una combinación de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$, para formar el producto de reacción "B". El producto de

reacción "B" que es probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio clorados y parcialmente clorados. El producto de reacción "B" puede comprender un soporte de $MgCl_2$ impregnado con titanio y, por ejemplo, puede estar representado posiblemente por un compuesto tal como $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$. El producto de reacción "B" se puede precipitar en forma de sólido desde la suspensión acuosa de catalizador.

- 5 El segundo paso de halogenación/titanación producir un producto de reacción, o componente del catalizador, "C" que es también un complejo de compuestos de metal y titanio clorados y parcialmente clorados, pero diferente de "B" y posiblemente puede estar representado por $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$. Se espera que el nivel de halogenación de "C" sea mayor que el del producto "B". Este mayor nivel de halogenación puede producir un complejo de compuestos diferente.
- 10 El tercer paso de halogenación/titanación producir un producto de reacción, o componente del catalizador, "D" que es también probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio clorados y parcialmente clorados, pero diferente de "B" y "C", y posiblemente puede estar representado por $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$. Se espera que el nivel de halogenación de "D" sea mayor que el del producto "C". Este mayor nivel de halogenación produciría un complejo de compuestos diferente. Aunque esta descripción de los productos de reacción ofrece la explicación más probable de la química en este momento, la invención tal como se describe en las reivindicaciones no está limitada por este mecanismo teórico.

Los dialquilos metálicos adecuados y los dialcóxidos metálicos resultantes pueden incluir cualquiera que se puede utilizar para proporcionar un catalizador de poliolefina adecuado. Estos dialcóxidos y dialquilos metálicos pueden incluir dialcóxidos y dialquilos de un metal del Grupo IIA. El dialcóxido o dialquilo metálico puede ser un dialcóxido o dialquilo de magnesio. Los ejemplos no limitantes de dialquilmagnesio adecuados incluyen dietilmagnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio, butil etil magnesio, etc. El butil etil magnesio (BEM) es un dialquilo magnesio adecuado.

El dialcóxido metálico puede ser un compuesto de magnesio de la fórmula general $Mg(OR''')_2$ donde R''' es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido de 1 a 20 átomos de carbono.

El dialcóxido metálico puede ser soluble y normalmente es no reductor. Un compuesto no reductor tiene la ventaja de formar $MgCl_2$ en lugar de especies insolubles, que se pueden formar mediante la reducción de compuestos tales como $MgRR'$, que pueden dar lugar a la formación de catalizadores que tienen una distribución de tamaño de partículas amplia. Además, $Mg(OR''')_2$, que es menos reactivo que el $MgRR'$, cuando se utiliza en una reacción que implica cloración con un agente clorante suave, seguido por los pasos posteriores de halogenación/titanación, puede dar como resultado un producto más uniforme, por ejemplo, mejor control y distribución de tamaño de partículas del catalizador.

Los ejemplos no limitantes de especies de dialcóxidos metálicos que se pueden utilizar incluyen butóxido de magnesio, pentóxido de magnesio, hexóxido de magnesio, di(2-etilhexóxido) de magnesio, y cualquier alcóxido adecuado para fabricar el sistema soluble. Como ejemplo no limitante, el dialcóxido de magnesio, tal como el di(2-etilhexóxido) de magnesio, se puede producir haciendo reaccionar un compuesto de alquilmagnesio ($MgRR'$) con un alcohol (ROH), tal como se muestra a continuación: $MgRR' + 2R''OH \rightarrow Mg(OR''')_2 + RH + R'H$

La reacción puede tener lugar a temperatura ambiente y los reactivos forman una solución. Cada uno de R y R' puede ser un grupo alquilo de 1-10 átomos de carbono, y pueden ser iguales o diferentes. Los compuestos $MgRR'$ incluyen, por ejemplo, dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio y butil etil magnesio. El compuesto $MgRR'$ puede ser BEM, en el que RH y R'H son butano y etano, respectivamente.

40 Se puede utilizar cualquier alcohol que proporcione el dialcóxido metálico deseado. En general, el alcohol utilizado puede ser cualquier alcohol de la fórmula general $R''OH$ donde R'' es un grupo alquilo de 2-20 átomos de carbono, los átomos de carbono pueden ser al menos 3, al menos 4, al menos 5, o al menos 6 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados incluyen metanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, 2-metilpentanol, 2-etilhexanol, etc. Aunque se cree que se puede utilizar prácticamente cualquier alcohol, lineal o ramificado, se puede utilizar un alcohol ramificado de orden superior, por ejemplo, 2-etil-1-hexanol.

La cantidad de alcohol añadido puede variar, tal como en un intervalo no excluyente de 0 a 10 equivalentes, está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,5 equivalentes a aproximadamente 6 equivalentes (los equivalentes son respecto al rendimiento total de compuesto de magnesio o metal), y puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 equivalentes. Los compuestos de alquilo metálicos pueden dar como resultado una especie de alto peso molecular que es muy viscosa en solución. Esta elevada viscosidad se puede reducir mediante la adición de un alquilaluminio tal como, por ejemplo, trietilaluminio (TEAL), que puede perturbar la asociación entre las moléculas de alquilo metálico individuales. La proporción típica entre el alquilaluminio y el metal puede estar comprendida de 0,001:1 a 1:1, puede ser de 0,01 a 0,5:1 y también puede estar comprendida en un intervalo de 0,03:1 a 0,2:1. Además, se puede usar un donador de electrones tal como un éter, por ejemplo, diisooamil éter (DIAE), para reducir adicionalmente la viscosidad del alquilo metálico. La proporción típica entre el donador de electrones y el metal está comprendida en un intervalo de 0:1 a 10:1 y puede estar comprendida en un intervalo de 0,1:1 a 1:1.

Los agentes útiles en el paso de halogenar el alcóxido metálico incluye cualquier agente halogenante que, cuando se utiliza en la presente invención, proporcionará un catalizador de poliolefina adecuado. El paso de halogenación puede ser un paso de cloración donde el agente halogenante incluye un cloruro (es decir, un agente clorante).

5 La halogenación del alcóxido metálico se realiza generalmente en un disolvente de hidrocarburo en una atmósfera inerte. Los ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen tolueno, heptano, hexano, octano y similares. En este paso de halogenación, la relación molar entre el alcóxido metálico y el agente halogenante está generalmente en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 1:3, puede estar en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:2, puede estar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, y también puede ser de aproximadamente 1:1.

10 El paso de halogenación se lleva a cabo de forma general en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C, y para un tiempo de reacción en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas.

15 El paso de halogenación se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C, y para un tiempo de reacción en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas.

Una vez que se ha realizado el paso de halogenación y el alcóxido metálico se ha halogenado, el producto de haluro "A" se puede someter a dos o más tratamientos de halogenación/titanación.

20 Los agentes de halogenación/titanación utilizados pueden ser mezclas de dos compuestos de titanio tetrasustituídos, donde los cuatro sustituyentes son iguales, y siendo los sustituyentes un haluro o un alcóxido o fenóxido con de 2 a 10 átomos de carbono, tales como $TiCl_4$ o $Ti(OR)''''_4$. El agente de halogenación/titanación utilizado puede ser un agente de cloración/titanación.

El agente de halogenación/titanación puede ser un solo compuesto o una combinación de compuestos. El procedimiento de la presente invención proporciona un catalizador activo después de la primera halogenación/titanación; sin embargo, es deseable un total de al menos tres pasos de halogenación/titanación.

25 El primer agente de halogenación/titanación es de forma típica un agente de titanación suave, que puede ser una mezcla de un haluro de titanio y un titanato orgánico. El primer agente de halogenación/titanación puede ser una mezcla de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$ en un intervalo de 0,5:1 a 6:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$, la proporción puede estar comprendida de 2:1 a 3:1. Se cree que la mezcla de haluro de titanio y el titanato orgánico reaccionan para formar un alcoxihaluro de titanio, $Ti(OR)_aX_b$, donde OR y X son alcóxido y haluro, respectivamente, y a+b es la valencia del titanio, que es típicamente 4.

30 Como alternativa, el primer agente de halogenación/titanación puede ser un solo compuesto. Los ejemplos de primer agente de halogenación son $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_3H_7)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

35 El primer paso de halogenación/titanación generalmente se lleva a cabo en primer lugar suspendiendo el producto de halogenación "A" en un disolvente de hidrocarburo a temperatura ambiente/temperatura normal. Los ejemplos no limitantes de disolventes de hidrocarburo adecuados incluyen heptano, hexano, tolueno, octano y similares. El producto "A" puede ser al menos parcialmente soluble en el disolvente de hidrocarburo.

40 Un producto sólido "B" se precipita a temperatura ambiente siguiendo la adición del agente de halogenación/titanación al producto soluble "A". La cantidad de agente de halogenación/titanación utilizado debe ser suficiente para precipitar un producto sólido de la solución. En general, la cantidad de agente de halogenación/titanación utilizado, basado en la proporción entre el titanio y el metal, estar por lo general en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, típicamente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, y puede estar en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5.

45 El producto sólido "B" precipitado en este primer paso de halogenación/titanación se recupera a continuación mediante cualquier técnica de recuperación adecuada, y a continuación se lava a temperatura ambiente/normal con un disolvente, tal como hexano. En general, el producto sólido "B" se lava hasta que la [Ti] es menos de aproximadamente 100 mmol/l. En la presente invención, la [Ti] representa cualquier especie de titanio que puede actuar como catalizador de Ziegler de segunda generación, que comprendería especies de titanio que forman parte de los productos de reacción que se describen en el presente documento. El producto resultante "B" se somete a continuación a un segundo y tercer paso de halogenación/titanación para producir los productos "C" y "D". Después de cada paso de halogenación/titanación, el producto sólido se puede lavar hasta que la [Ti] sea inferior a una cantidad deseada. Por ejemplo, menos de aproximadamente 100 mmol/l, menos de aproximadamente 50 mmol/l, o menos de aproximadamente 10 mmol/l. Después del paso de halogenación/titanación final, el producto se puede lavar hasta que la [Ti] sea inferior a una cantidad deseada, por ejemplo, menos de aproximadamente 20 mmol/l, menos de aproximadamente 10 mmol/l, o menos de aproximadamente 1,0 mmol/l. Se cree que una [Ti] menor puede producir resultados de catálisis mejorados reduciendo la cantidad de titanio que puede actuar como especie de Ziegler de segunda generación. Se cree que una [Ti] menor puede ser un factor en la producción de catálisis

mejorados, tal como una MWD más estrecha.

El segundo paso de halogenación/titanación se lleva a cabo generalmente suspendiendo en agua el producto sólido recuperado del primer paso de titanación, el producto sólido "B", en un disolvente de hidrocarburo. Se pueden utilizar los disolventes de hidrocarburo indicados como adecuados para el primer paso de halogenación/titanación. El segundo y tercer paso de halogenación/titanación puede utilizar un compuesto o combinación de compuestos diferente del primer paso de halogenación/titanación. El segundo y tercer paso de halogenación/titanación puede utilizar el mismo agente en una concentración que es mayor que la utilizada para el primer agente de halogenación/titanación, pero esto no es una necesidad. El segundo y tercer agente halogenante/titanante puede ser un haluro de titanio, tal como tetracloruro de titanio (TiCl_4). El agente de halogenación/titanación se añade a la suspensión. La adición se puede llevar a cabo a temperatura ambiente/normal, pero también se puede llevar a cabo a presiones y temperaturas diferentes a la ambiente.

En general, el segundo y tercer agente de halogenación/titanación comprenden tetracloruro de titanio. Normalmente, cada uno del segundo y tercer paso de halogenación/titanación comprende una proporción entre titanio y magnesio comprendida en un intervalo de aproximadamente 0,1 a 5, se puede usar una proporción de aproximadamente 2,0, y se puede usar una proporción de aproximadamente 1,0. El tercer paso de halogenación/titanación se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente y en una suspensión, pero también se puede llevar a cabo a presiones y temperaturas diferentes a la ambiente.

La cantidad de tetracloruro de titanio utilizado, o el agente de halogenación/titanación alternativo, también se pueden expresar en términos de equivalentes, un equivalente en el presente documento es una cantidad de titanio con respecto al magnesio o compuesto metálico. La cantidad de titanio en cada uno de los segundo y tercer paso de halogenación/titanación estarán generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 equivalentes, puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 equivalentes, típicamente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3 equivalentes, y puede estar de forma deseable en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 2,0 equivalentes. En una realización particular, la cantidad de tetracloruro de titanio utilizado en cada uno de los segundo y tercer paso de halogenación/titanación está en el intervalo de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 1,5 equivalentes.

El componente "D" del catalizador preparado según el procedimiento anteriormente descrito se puede combinar con un componente de catalizador organometálico (un "agente de preactivación") para formar un sistema catalizador preactivado adecuado para la polimerización de olefinas. Normalmente, los agentes preactivantes que se utilizan junto con el componente "D" del catalizador que contiene metal de transición son compuestos organometálicos tales como alquilaluminios, hidruros de alquilaluminio, alquilos de litio y aluminio, alquilos de cinc, alquilmagnesios y similares. Preferentemente, el agente preactivante se selecciona entre el grupo que consiste de trialquilaluminios, haluros de dialquilaluminio, y dihaluros de alquilaluminio.

El agente preactivante es preferentemente un compuesto de organoaluminio. El compuesto preactivante de organoaluminio es típicamente un alquilaluminio de la fórmula AlR_3 en la que al menos un R es un alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono o un haluro, y en el que cada R puede ser igual o diferente. Los agentes preactivantes adecuados incluyen trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trimetil aluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBAL) e incluyen también cloruro de dietilaluminio, cloruro de triisobutilaluminio, dicloruro de butilaluminio, y similares, y mezclas de los mismos. El agente preactivante de organoaluminio es más preferentemente trimetil aluminio (TMA), trietil aluminio (TEAL), triisobutil aluminio (TIBAL) o mezclas de los mismos. Preferentemente, el agente preactivante es TEAL, ya que con TEAL, la distribución de peso molecular (MWD) del polietileno bimodal preparado en los dos reactores en serie es aún más amplia que cuando se usan otros agentes preactivantes de organoaluminio. En general, cuando se usa TEAL como agente preactivante, la MWD será al menos 4.

En general, la proporción entre Al y titanio puede estar en el intervalo de 0,1:1 a 2:1 y normalmente 0, 25:1 a 1,2:1.

Opcionalmente, el catalizador de Ziegler-Natta puede estar prepolimerizado. En general, un procedimiento de prepolimerización se realiza poniendo en contacto una pequeña cantidad de monómero con el catalizador una vez que el catalizador se ha puesto en contacto con el agente preactivante. Se describe un procedimiento de prepolimerización en los documentos US 5.106.804; 5.153.158; y 5.594.071.

Opcionalmente, se puede añadir un donador de electrones al agente de halogenación, al primer agente de halogenación/titanación, o al agente o agentes de halogenación/titanación posteriores. Puede ser deseable utilizar un donador de electrones en el segundo paso de halogenación/titanación. Los donadores de electrones a utilizar en la preparación de catalizadores de poliolefinas son bien conocidos, y se puede utilizar cualquier donador de electrones adecuado en la presente invención que proporcionará un catalizador adecuado. Los donadores de electrones, también conocidos como bases de Lewis, son compuestos orgánicos de oxígeno, nitrógeno, fósforo, o azufre que pueden donar un par de electrones al catalizador.

El donador de electrones puede ser un compuesto monofuncional o polifuncional, se puede seleccionar entre ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos y sus ésteres de alquilo, éteres alifáticos o cíclicos, cetonas, ésteres de vinilo, derivados de acrilato, especialmente acrilatos o metacrilatos de alquilo y silanos. Un ejemplo de un donador de

electrones adecuado es ftalato de di-n-butilo. Un ejemplo genérico de un donador de electrones adecuado es un alquilsililalcóxido de fórmula general $RSi(OR')_3$, por ejemplo, metilsililtrióxido ($MeSi(OEt_3)$), donde R y R' son alquilos con 1-5 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes.

5 Para los procedimientos de polimerización, se puede usar un donador de electrones interno en la síntesis del catalizador, y un donador de electrones externo, o agente de control de la estereoselectividad (SCA) para activar el catalizador en la polimerización. Se puede usar un donador de electrones interno en la reacción de formación del catalizador durante los pasos de halogenación o de halogenación/titanación. Los compuestos adecuados como donadores de electrones internos para preparar catalizadores de Ziegler-Natta soportados de forma convencional incluyen éteres, diéteres, cetonas, lactonas, compuestos donadores de electrones con átomos de N, P y/o S y tipos
10 específicos de ésteres. Son especialmente adecuados los ésteres de ácido ftálico, tal como diisobutilo, dioctilo, difenilo y ftalato de bencilbutilo; ésteres de ácido malónico, tal como malonato de diisobutilo y dietilo; pivalatos de alquilo y arilo; maleatos de alquilo, cicloalquilo y arilo; carbonatos de alquilo y arilo tales como carbonato de diisobutilo, etilfenilo y difenilo; ésteres de ácido succínico, tales como succinato de monoetilo y dietilo.

15 Los donadores de electrones externos que se pueden utilizar en la preparación de un catalizador incluyen los compuestos de organosilano tales como los alcoxisilanos de fórmula general $SiR_m(OR')_{4-m}$ donde R se selecciona entre el grupo que consiste de un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo y un grupo vinilo; R' es un grupo alquilo; y m es 0-3, en la que R puede ser idéntico a R'; cuando m es 0, 1 o 2, los grupos R' pueden ser iguales o diferentes; y cuando m es 2 o 3, los grupos R pueden ser iguales o diferentes.

20 El donador externo se puede seleccionar entre un compuesto de silano de la siguiente fórmula en la que R_1 y R_4 son ambos un grupo alquilo o cicloalquilo que contiene un átomo de carbono primario, secundario o terciario unido al silicio, siendo R_1 y R_4 iguales o diferentes entre sí; R_2 y R_3 son grupos alquilo o arilo. R_1 puede ser metilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o t-butilo; R_2 y R_3 puede ser un grupo metilo, etilo, propilo, o butilo y no necesariamente iguales; y R_4 puede ser también metilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o t-butilo. Los donadores externos específicos son ciclohexilmetildimetoxi silano (CMOS), diisopropildimetoxisilano (OIOS), ciclohexilisopropil
25 dimetoxisilano (CIOS), dicitlopentildimetoxisilano (CPOS) o di-t-butil dimetoxisilano (OTOS).

La resina de polietileno se prepara en dos o más reactores conectados en serie, preferentemente reactores con recirculación, más preferentemente reactores de suspensión con recirculación, lo más preferentemente reactores líquidos con recirculación completa en presencia de sistemas catalizadores de Ziegler-Natta iguales o diferentes.

30 Preferentemente, las fracciones de alta densidad y de baja densidad se producen en dos reactores con recirculación conectados en serie con el mismo sistema catalizador. Aunque preferentemente la fracción de polietileno HMW se produce en el primer reactor y la fracción de polietileno LMW se produce en el segundo reactor, también es posible el orden inverso. Esto es, el polietileno con menor peso molecular también se puede producir en el primero de los dos reactores conectados en serie. El M_w de cada una de las zonas se puede regular según técnicas conocidas como la selección del catalizador, temperatura del reactor, y la cantidad de hidrógeno utilizada.

35 El sistema catalizador se puede utilizar en procedimientos de polimerización en solución, un procedimiento de polimerización en suspensión o un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. Se utiliza preferentemente un procedimiento de suspensión. El procedimiento de polimerización más preferido se lleva a cabo en dos reactores en suspensión con recirculación conectados en serie, ventajosamente con reactores de medio líquido con recirculación completa, es decir, un reactor con doble recirculación.

40 En una disposición preferida, el producto de un primer reactor, incluido el monómero de olefina, se pone en contacto con el segundo coreactivo y el sistema catalizador en un segundo reactor para producir y mezclar la segunda poliolefina con la primera poliolefina en el segundo reactor. Esto también se conoce como una mezcla química. El primer y segundo reactor están convenientemente conectados entre sí, es decir, reactores conectados en serie, tales como reactores interconectados. Es también posible introducir en el segundo reactor monómero de olefina
45 nuevo, así como el producto del primer reactor.

Como la segunda poliolefina se produce en presencia de la primera poliolefina, se obtiene una distribución de pesos moleculares multimodal o al menos bimodal.

50 En una realización, el primer coreactivo del primer reactor es hidrógeno, para producir la fracción LMW y el segundo coreactivo del segundo reactor es el comonómero para producir la fracción HMW. Los comonómeros típicos incluyen hexeno, buteno, octeno o metipenteno, preferentemente hexeno.

En una realización alternativa, el primer coreactivo del primer reactor es el comonómero, preferentemente hexeno. La homopolimerización tiene lugar a continuación en el segundo reactor con poca o ninguna interferencia del comonómero. Preferentemente, el comonómero sin reaccionar se elimina antes de que la fracción de polietileno del primer reactor se transfiera al segundo reactor.

55 La temperatura de cada reactor puede estar en el intervalo de 60 °C a 110 °C, preferentemente de 78 °C a 98 °C.

ES 2 603 054 T3

La fracción de elevado peso molecular y baja densidad tiene una densidad de al menos 0,908 g/cm³, preferentemente de al menos 0,922 g/cm³ y como máximo de 0,938 g/cm³, más preferentemente como máximo de 0,945 g/cm³. Lo más preferible es que sea de aproximadamente 0,936 g/cm³. Tiene un índice de carga en fundido HL275 elevado de al menos 1,5 dg/min, lo más preferible de al menos 5 dg/min o más preferido de al menos 7 dg/min y como máximo 14 dg/min, más preferentemente como máximo de 10 dg/min. De manera más preferida, es de 8 a 9 dg/min. El HLMI se puede calcular a partir del HL275 como:

$$\text{HLMI} = \text{HL275} / 3,2$$

La fracción de bajo peso molecular y alta densidad tiene una densidad de al menos 0,953 g/cm³, más preferentemente al menos de 0,957 g/cm³, y como máximo de 0,978 g/cm³, más preferentemente como máximo de 0,962 g/cm³. Lo más preferible es de aproximadamente 0,957 a 0,976 g/cm³.

El valor de HLMI y densidad de la fracción del segundo reactor se determinaron usando la siguiente fórmula:

$$\text{Log HLMI}_{\text{final}} = \% \text{ en peso}_{1^{\circ}} \times \text{Log HLMI}_{1^{\circ}} + \% \text{ en peso}_{2^{\circ}} \times \text{Log HLMI}_{2^{\circ}}$$

$$\text{densidad}_{\text{final}} = \% \text{ en peso}_{1^{\circ}} \times \text{densidad}_{1^{\circ}} + \% \text{ en peso}_{2^{\circ}} \times \text{densidad}_{2^{\circ}}$$

en las que

- 15 - "final" significa "de la resina de polietileno"
- "1ª" significa "de la fracción de polietileno producida en el primer reactor"
- "2ª" significa "de la fracción de polietileno producida en el segundo reactor, a continuación del primer reactor"

La resina final de acuerdo con la invención tiene una densidad de 0,950 a 0,965 g/cm³, preferentemente de 0,952 a 0,962 g/cm³, más preferentemente de 0,954 a 0,962 g/cm³ y lo más preferido de 0,957 a 0,960 g/cm³. La resina de polietileno tiene un índice de fluidez MI2 de 0,5 a 5 g/10 min, preferentemente de 0,8 a 3 g/10 min.

La densidad se mide según la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C. HL275 se mide según la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 21,6 kg, salvo en que se usó una matriz de 2,75 mm de anchura en lugar de una de 2,1 mm.

$$\text{HLMI} = \text{HL275} / 3,2$$

25 El índice de fluidez MI2 y el índice de fluidez a carga alta HLMI se miden por el procedimiento del ensayo normalizado ASTM D 1238, respectivamente para una carga de 2,16 kg y 21,6 kg y a una temperatura de 190 °C. La distribución de peso molecular se define por la relación Mw/Mn entre el peso molecular promedio en peso Mn y el peso molecular promedio en número Mn como se determina mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC).

30 Preferentemente, la resina de polietileno comprende de 36 a 50 % en peso de la fracción HMW, preferentemente de 38 al 46 % en peso, más preferentemente de 40 al 43 % en peso y de 50 al 64 % en peso de la fracción, preferentemente de 54 al 62 % en peso y lo más preferentemente de 57 al 60 % en peso. La distribución de pesos moleculares es de 5 a 20, preferentemente de 8 a 16, más preferentemente de 10 a 14. La resina de polietileno más preferida de acuerdo con la presente invención tiene una densidad de aproximadamente 0,959 g/cm³ y un índice de fluidez MI2 de aproximadamente 0,8-1,6 g/10 min y una distribución de peso molecular de aproximadamente 10-14.

35 La resina de polietileno puede incluir aditivos tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, estabilizantes de la luz, secuestrantes de ácidos, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes nucleantes/clarificantes, y colorantes. Se puede encontrar una revisión de dichos aditivos en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

MOLDEO POR INYECCIÓN CON ESTIRAMIENTO POR SOPLADO

40 La resina de polietileno se utiliza en aplicaciones de moldeo por inyección con estiramiento por soplado. En particular, proporciona una amplia ventana de procesamiento, buena estabilidad del procedimiento para preparar recipientes con buen reparto del espesor, buen aspecto de la superficie, buen acabado, ESCR elevado y una elevada carga superior.

45 El procedimiento de moldeo por inyección con estiramiento por soplado puede ser tanto un procedimiento en una etapa como un procedimiento en dos etapas. En un procedimiento de moldeo por inyección en una etapa de la preforma, y el soplado de la preforma a la forma final deseada se realizan en la misma máquina, mientras que un procedimiento en dos etapas de inyección-moldeo de la preforma y soplado de la preforma se llevan a cabo en diferentes máquinas, que pueden estar separadas por una larga distancia. Por lo tanto, el procedimiento en dos etapas requiere además la refrigeración de la preforma a temperatura ambiente y un recalentamiento posterior antes del paso de soplado.

50 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que, en condiciones de estiramiento y soplado similares a las utilizadas para el tereftalato de polietileno, se pueden obtener recipientes con elevada rigidez, elevado ESCR y elevada

resistencia al impacto.

Las resinas de polietileno utilizadas en la invención, que tiene dicha composición específica, peso molecular y densidad, puede conducir a una mejora importante de las propiedades de procesamiento cuando la resina se utiliza en moldeo por inyección con estiramiento por soplado, conservando o mejorando al mismo tiempo el comportamiento mecánico en comparación con los mismos artículos preparados con otras resinas.

En el presente documento también se describe un procedimiento para preparar preformas, las preformas obtenidas de esta forma, el uso de dichas preformas para preparar recipientes, y los recipientes preparados a partir de dichas preformas.

La resina de polietileno no se utiliza de manera general en aplicaciones de moldeo por inyección con estiramiento por soplado y por tanto se adapta de acuerdo con ello.

La preforma, que tiene un extremo abierto y un extremo cerrado, se prepara mediante moldeo por inyección. Para la presente invención, la resina de polietileno de acuerdo con la invención se alimenta a una extrusora, se plastifica y se inyecta bajo presión en un molde de inyección mediante una entrada, denominada por lo general como "puerta". La resina de polietileno se inyecta en el molde de inyección a una temperatura de inyección de al menos 220 °C, preferentemente de al menos 230 °C. La temperatura de inyección es como máximo de 300 °C, preferentemente como máximo de 290 °C y lo más preferentemente como máximo de 280 °C. La selección de la temperatura de inyección depende del índice de flujo en fundido de la resina de polietileno. Es evidente para el experto en la técnica que un índice de flujo en fundido menor requiere una mayor temperatura de inyección y viceversa. El molde de inyección se rellena a una velocidad tal que proporciona una relación de velocidad de llenado del molde (en cm³/s) para el tamaño de la puerta (en mm) de 15 o menos, preferentemente de 10 o menos. La preforma se enfría dentro del molde de inyección y se retira del mismo. La relación entre la velocidad de llenado del molde y el tamaño de la puerta varía con la viscosidad de la resina de polietileno fundida, es decir, una resina de polietileno fundido más viscosa requiere un valor más bajo de la relación que para una resina de polietileno fundido más fluida, de tal forma que se obtenga una preforma con buenas propiedades de procesamiento en los pasos posteriores de estiramiento-soplado.

El procedimiento en dos pasos comprende los pasos de:

- proporcionar una preforma mediante moldeo por inyección en un molde, preferentemente en un molde con múltiples cavidades;
- enfriar la preforma a temperatura ambiente;
- transportar la preforma hasta la máquina de moldeo por soplado;
- recalentar la preforma en la máquina de moldeo por soplado en un horno de calor radiante reflectante
- opcionalmente, hacer pasar la preforma calentada a través de una zona de equilibrado para permitir que el calor se disperse uniformemente a través de la pared de la preforma;
- opcionalmente, someter la preforma a un paso de presoplado;
- estirar la preforma axialmente mediante una varilla central;
- orientar radialmente la preforma estirada mediante aire a alta presión.

El procedimiento de un paso comprende los pasos de:

- proporcionar una preforma mediante moldeo por inyección en un molde, preferentemente en un molde con múltiples cavidades;
- opcionalmente recalentar ligeramente la preforma;
- opcionalmente, hacer pasar la preforma calentada a través de una zona de equilibrado para permitir que el calor se disperse uniformemente a través de la pared de la preforma;
- opcionalmente, someter la preforma a un paso de presoplado;
- estirar la preforma axialmente mediante una varilla central;
- orientar radialmente la preforma estirada mediante aire a alta presión.

En un procedimiento de una etapa, la preforma se enfría a una temperatura en el intervalo de 90 °C a 140 °C y se estira-sopla en un recipiente. Todos estos pasos se realizan en una sola máquina.

En un procedimiento en dos etapas, la preforma se deja enfriar a temperatura ambiente y se transporta a una máquina diferente. Las preformas se recalientan uniformemente hasta una temperatura por debajo del punto de fusión del polietileno. El recalentamiento puede ir seguido de un paso de equilibrado. Posteriormente, la preforma se transfiere a la zona de estiramiento-soplado y asegurarse en el interior del moldeo con soplado, que tiene la misma forma que el recipiente final, de una forma tal que el extremo cerrado de la preforma apunta hacia el interior del molde de soplado. La preforma se estira axialmente con una varilla central, denominada generalmente como "varilla de estiramiento" para poner la pared de la preforma contra la pared interior del molde de soplado. La velocidad de la varilla de estiramiento puede ser de hasta 2000 mm/s. Preferentemente, está en el intervalo de 100 mm/s a 2000 mm/s, y más preferentemente en el intervalo de 500 mm/s a 1500 mm/s. Se utiliza gas presurizado para soplar radialmente la preforma a la forma del molde de soplado. El soplado se realiza utilizando gas con una presión en el intervalo de 5 bares (500 kPa) a 40 bares (4000 kPa), y preferentemente de 10 bares (1000 kPa) a 30 bares

(3000 kPa).

5 El soplado de la preforma también se puede realizar en dos pasos, presoplando en primer lugar la preforma con una presión de gas menor, y soplando a continuación la preforma a su forma final con una presión de gas mayor. La presión de gas en el paso de presoplado está en el intervalo de 2 bares (200 kPa) a 10 bares (1000 kPa), preferentemente en el intervalo de 4 bares (400 kPa) a 6 bares (600 kPa). La preforma se sopla a su forma final usando gas con una presión en el intervalo de 5 bares (500 kPa) a 40 bares (4000 kPa), más preferentemente de 10 bares (1000 kPa) a 30 bares (3000 kPa), y lo más preferido de 15 bares (1000 kPa) a 25 bares (3000 kPa).

Después del estiramiento y el soplado, el recipiente se enfría rápidamente y se retira del molde de soplado.

10 El recipiente obtenido mediante el procedimiento de moldeo por inyección con estiramiento por soplado de la presente invención se caracteriza por buenas propiedades de impacto combinadas con elevada rigidez y ESCR elevado.

15 Los artículos preparados mediante el uso de la presente invención son recipientes huecos y botellas que se pueden utilizar en diversas aplicaciones alimentarias y no alimentarias, en especial para envasado de productos de consumo. Las aplicaciones alimentarias comprenden en particular el almacenamiento de zumos, productos secos y productos lácteos. Las aplicaciones no alimentarias comprenden en particular el almacenamiento de cosméticos, detergentes y productos farmacéuticos.

Ejemplos

Ejemplo 1

1. Propiedades del aglomerado

20 Las resinas de polietileno de Calidades X e Y tienen una distribución de peso molecular bimodal producida en dos reactores en suspensión con recirculación conectados en serie, es decir, un reactor de doble recirculación usando un sistema catalizador de Ziegler-Natta y que comprende por tanto dos fracciones de polietileno. Los valores de GPC se muestran en la Fig. 1. Calidad Z es una resina de polietileno producida en presencia de un catalizador de metalloceno. Las Calidades X y Z son ejemplos comparativos. La Tabla 1 muestra las propiedades de las resinas de
25 las Calidades X, Y, y Z.

Tabla 1

Calidad		X	Y	Z
Densidad	(kg/m ³)	958	959	958
MI-2	(g/10 min)	0,3	0,87	7,8
HLMI	(g/10 min)	30,1	77,6	173,5
ESCR	100 % Igepal Co-630 F50 (h)	>400	>400	22
GPC	Mn (g/mol)	11904	11033	19363
	Mw (g/mol)	162481	126163	54548
	Mz (g/mol)	951002	846796	101876
	d (Mw/Mn)	13,6	11,4	2,8
	d' (Mz/Mw)	5,9	6,7	1,9
Hinchado (%)	Log velocidad de cizallamiento			
	7,07	39	34,75	N/A
	14,48	41,25	39,75	N/A
	28,8	46	46,75	N/A
	71,5	56	54	N/A
	142,5	63,75	67,5	N/A
	272,1	75,25	77,75	N/A
	715,6	93,75	94	N/A
N/A = No aplicable. Fue imposible medir el hinchado.				

La densidad se midió de acuerdo con el procedimiento del ensayo normalizado ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C. El índice de fluidez MI2 y el índice de fluidez a carga alta HLMI se midieron por el procedimiento del ensayo normalizado ASTM D 1238, respectivamente para una carga de 2,16 kg y 21,6 kg y a una temperatura de 190 °C. ESCR se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1693 utilizando 100 % Igepal CQ-630 como agente químico. Las distribuciones de peso molecular (MWD) d y d' se definen por la relación M_w/M_n y M_z/M_w respectivamente donde M_n (peso molecular promedio en número), M_w (peso molecular promedio en peso) y M_z (peso molecular promedio z) se determinan mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC). El valor de MWD se midió como M_w/M_n (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) determinado según el análisis mediante GPC.

5 El hinchamiento se mide en un reómetro capilar Gottfert 2002 de acuerdo con la norma ISQ11443:2005 con la condición de que las muestras extrudidas tuvieran 10 cm de longitud en lugar de 5 cm de longitud. El procedimiento implica medir el diámetro del producto extruido para diferentes velocidades de cizalla. La selección del capilar corresponde a una matriz que tiene una longitud eficaz de 10 mm, un diámetro de 2 mm y una apertura de 180°. La temperatura es 210 °C. Las velocidades de cizalla están comprendidas de 7 a 715 s⁻¹, seleccionadas en orden decreciente para reducir el tiempo pasado en el cilindro; Normalmente se someten a ensayo 7 velocidades. Cuando el producto extruido tiene una longitud de aproximadamente 10 cm, se corta, una vez que la presión se ha estabilizado, y se selecciona la siguiente velocidad. El producto extruido (muestra) se deja enfriar en una posición rectilínea.

10 A continuación se mide el diámetro del producto extruido con una precisión de 0,01 mm usando un pie de rey, a 2,5 cm ($d_{2,5}$) y a 5 cm (d_5) de un extremo de la muestra, realizando en cada posición $d_{2,5}$ y d_5 dos mediciones separadas por un ángulo de 90°.

Se extrapola el diámetro d_0 en un extremo de la muestra seleccionada para el ensayo:

$$d_0 = d_{2,5} + (d_{2,5} - d_5)$$

El hinchamiento G se determina como

$$25 \quad G = 100 \times (d_0 - d_f) / d_f$$

en la que d_f es el diámetro de la matriz.

El valor de hinchado se mide para cada una de las velocidades de cizalla seleccionadas, y se puede obtener una gráfica que representa el hinchado en función de la velocidad de cizalla.

30 Para la Calidad Z que tiene también un flujo en fundido más alto, fue imposible obtener un recipiente moldeado por inyección con estiramiento por soplado, véase la Fig. 2.

2. Procedimiento de inyección

Se inyectó una preforma (22 g) con cada uno de las Calidades X e Y como se describe en el Ejemplo 1, Tabla 1, y con el tereftalato de polietileno (PET) convencional comercial en una máquina Arburg monocavidad.

Las condiciones usadas para las inyecciones se proporcionan en la Tabla 2.

35 Tabla 2: Condiciones de inyección

Temperatura (°C)	220
Caudal (cm ³ /s)	10
Velocidad de inyección (s)	1,4
Presión (bares [kPa])	400 [40 MPa]

Estas condiciones son las que proporcionan las mejores preformas.

En la Tabla 3, se muestran los aspectos superficiales de las preformas.

Tabla 3: Preformas

	Calidad X	Calidad Y	Tereftalato de polietileno (PET)
Preformas	Líneas de flujo aleatorias (véase la Fig. 3)	Sin marcas significativas	Sin marcas

40

Por lo tanto, se observó que la Calidad B proporciona preformas mejores y mejoradas con respecto a la Calidad A.

Después de esto, estas preformas se transformaron en botellas mediante estiramiento y soplado.

3. Procedimiento de estiramiento/soplado

5 Se soplaron botellas de 1 litro en una máquina SIDEL SB08 serie 2. Todos los ensayos se realizaron con equipos industriales y en condiciones industriales (1700 b/h). El calentamiento se realizó usando un procedimiento de calentamiento convencional, tal como el que se usa normalmente para el PET. La presión durante el soplado fue de 15 bares (1500 kPa).

A partir del diseño de la preforma y la botella, se pueden calcular la relación de longitudes (3,09) y la relación perimetral (2,75).

10 Los resultados sobre las botellas obtenidas se proporcionan en la Tabla 4.

Tabla 4 Propiedades de las botellas

Calidad		Calidad X	Calidad Y	PET	
Aspecto superficial/acabado		+ (véase la Fig. 4)	+++ (véase la Fig. 5)	+++	
Dibujos moldeados		+	+++	++	
peso de la botella		g	22	23	21
Reparto del espesor (horizontal)		mm	0,2324	0,2509	0,1342
		variabilidad	24 %	12 %	8 %
Reparto del espesor (vertical)		mm	0,2813	0,2746	0,1696
		variabilidad	58 %	39 %	59 %
Compresión dinámica (ISO 12048)		F _{máx} (aproximadamente para 4 mm)	71	69	61
Resistencia del impacto por caída (ensayo de caída: 1 l de agua a T ambiente °C)		F50 - m	> 6	> 6	5,9
Dibujos moldeados = calidad del grabado					

Los ensayos de caída se realizaron con botellas llenas con 1 litro de agua a temperatura ambiente. A continuación, se tiraron botellas desde altura creciente, hasta que el 50 % de las botellas tiradas se grietaron.

15 La Calidad Y muestra aspectos mejorados en comparación con la Calidad X anterior, es decir,

- mejor aspecto superficial y acabado
- dibujos mejor moldeados/calidad de los grabados
- menor variabilidad en el espesor tanto verticalmente como horizontalmente
- manteniendo al mismo tiempo una resistencia al impacto de caída y una compresión dinámica igualmente buenas

20

Los inventores muestran aquí que la Calidad Y de acuerdo con la invención tiene propiedades comparables al PET. Además, los dibujos moldeados (grabados) son mucho más exactos con la Calidad Y de acuerdo con la invención que cuando se utiliza el PET.

Ejemplo 2

25 Adicionalmente, las Figuras 6 y 7 muestran esquemas de las botellas y una vista completa de una botella ISBM preparada con la resina de acuerdo con la invención, es decir, la Calidad Y. Se observó que incluso molduras con restricciones dimensionales, es decir, partes más estrechas, se pueden fabricar correctamente usando la resina de la invención. Adicionalmente, se observó que se podían obtener botellas de 100 dm³ con un peso de solo 22 g, manteniendo el resto de propiedades. Así, la resina de acuerdo con la invención permite la reducción global en el peso sin deteriorar otras propiedades de una botella ISBM.

30

REIVINDICACIONES

1. Uso de una resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal que comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, estando la fracción A prácticamente exenta de comonomero, es decir, la etapa de polimerización para obtener la fracción A del polietileno se lleva a cabo en ausencia de comonomero, y teniendo un peso molecular promedio en peso inferior y una densidad mayor que la fracción B, preparándose cada fracción en diferentes reactores de dos reactores conectados en serie en presencia de un sistema catalizador de Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y un donador de electrones interno, ambos sobre un soporte adecuado, un compuesto de organoaluminio, y un donador externo opcional, teniendo la resina de polietileno una densidad de 0,950 a 0,965 g/cm³, medida según el procedimiento del ensayo normalizado ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un índice de fluidez MI2 de 0,5 a 5 g/10 min, medido según el procedimiento del ensayo normalizado ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg y una distribución de peso molecular Mw/Mn de 5 a 20, determinada por GPC, para aplicaciones de moldeo por inyección con estiramiento por soplado.
2. El uso de la reivindicación 1 en el que el sistema catalizador de Ziegler-Natta comprende un componente D del catalizador de Ziegler-Natta y un agente preactivante, en el que el componente D del catalizador de Ziegler-Natta se puede obtener mediante
- generar un producto de reacción A poniendo en contacto un compuesto de dialcóxido de magnesio con un agente halogenante;
 - poner en contacto el producto de reacción A con un primer agente halogenante/titanante para formar el producto de reacción B;
 - poner en contacto el producto de reacción B con un segundo agente halogenante/titanante para formar el producto de reacción C; y
 - poner en contacto el producto de reacción C con un tercer agente halogenante/titanante para formar el componente del catalizador D.
3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el agente preactivante del sistema catalizador es un compuesto de organoaluminio, preferentemente trietil aluminio (TEAL).
4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que al menos uno de los reactores es un reactor en suspensión con recirculación.
5. El uso de acuerdo con la reivindicación 4 en el que los dos reactores son reactores en suspensión con recirculación.
6. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la fracción B se produce en el primer reactor y la fracción A se produce en el segundo reactor.
7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la resina de polietileno tiene una resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales medida según la norma ASTM D1693 con 100 % Igepal CO-630 de al menos 100 h, preferentemente al menos 400 h.
8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para preparar un recipiente por moldeo por inyección con estiramiento por soplado.
9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el recipiente pesa de 10 a 150 g por dm³ de volumen.
10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9 en el que:
- el recipiente pesa de 10 a 150 g por dm³ de volumen, cuando el recipiente tiene un volumen menor de 300 cm³,
 - el recipiente pesa de 10 a 80 g por dm³ de volumen, cuando el recipiente tiene un volumen de al menos 300 cm³.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 8 en el que dicho recipiente moldeado por soplado con estiramiento se usa en aplicaciones alimentarias, en especial el embalaje de zumos, productos secos y productos lácteos y en aplicaciones no alimentarias, en especial el embalaje de cosméticos, detergentes y productos farmacéuticos.

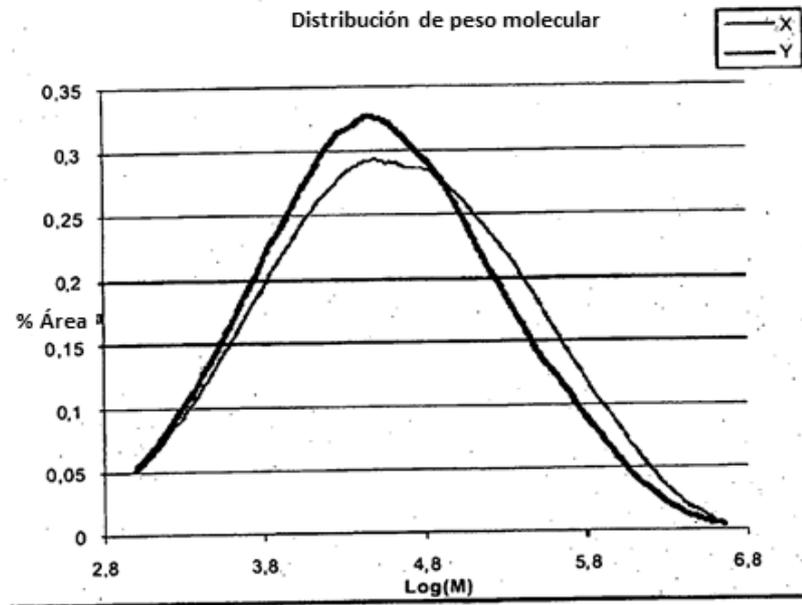


Fig. 1

Fig. 2 Ensayo de botella obtenido por ISBM con la Calidad Z



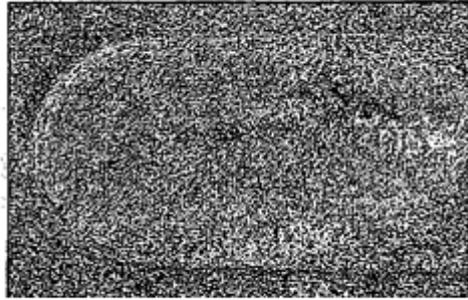


Fig. 3 Preformas con líneas de flujo aleatorias (realizadas con la Calidad X)

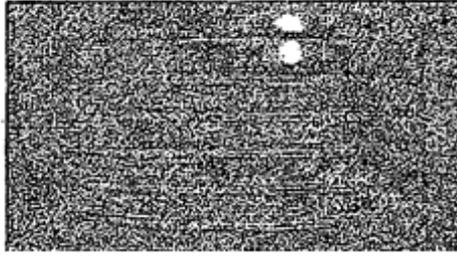


Fig. 4 Vista lateral de una botella fabricada con la Calidad X de acuerdo con un ejemplo comparativo

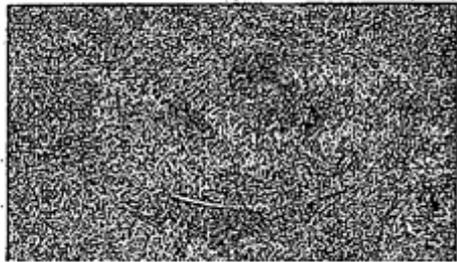


Fig. 5 Vista lateral de una botella fabricada con la Calidad Y de acuerdo con la invención

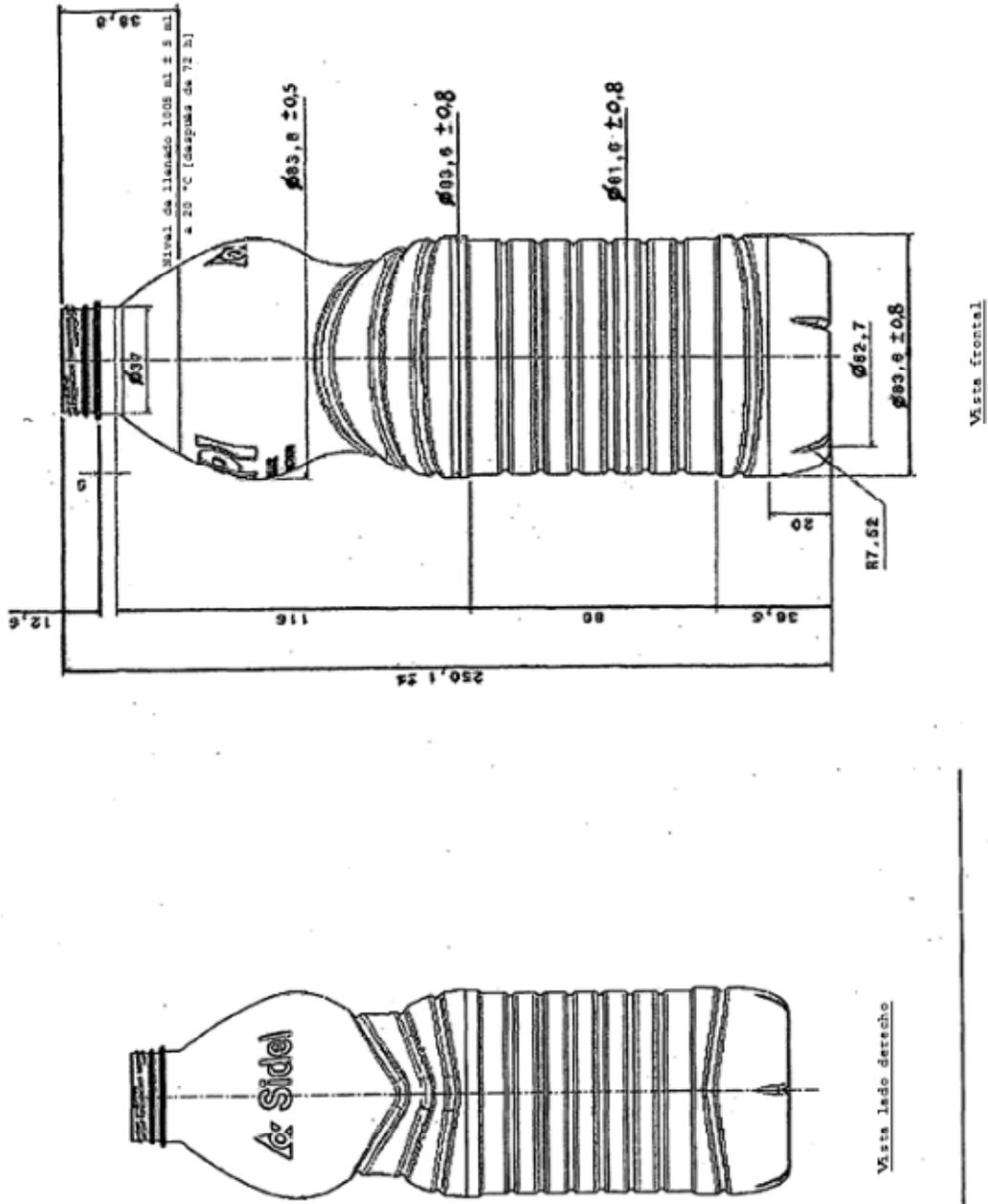


Fig. 6 Diseño de la botella



Fig. 7 Botella fabricada con la Calidad Y de acuerdo con la invención