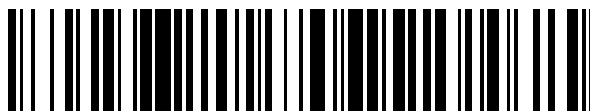


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 850**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2014 PCT/EP2014/059579**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2014 E 14723772 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2994506**

54 Título: **HDPE**

30 Prioridad:

**09.05.2013 EP 13167191**

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

**09.10.2017**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (50.0%)  
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT y  
ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED  
(BOROUGE) L.L.C. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BURYAK, ANDREY;  
REIN, CHRISTIAN;  
MONNISSEN, LUC;  
JOHNSEN, GEIR KRISTIAN y  
CHENG, JOY**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 636 850 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

## HDPE

5 La presente invención se refiere a un polímero de polietileno para artículos moldeados por inyección, en particular para la fabricación de tapones y tapas. La presente invención también se refiere a un artículo moldeado por inyección que comprende dicho polímero y al uso de dicho polímero para la producción de un artículo moldeado por inyección tal como un tapón o tapa. El polietileno de la invención es un polietileno de alta densidad multimodal con una distribución de peso molecular particular que posibilita la formación de artículos moldeados por inyección con unas propiedades ventajosas en términos de la resistencia frente a fisuras por esfuerzo y el módulo de elasticidad a la tracción y en términos del aspecto (la apariencia) del artículo.

## Antecedentes

15 El moldeo por inyección se puede usar para fabricar una amplia variedad de artículos, incluyendo artículos que tienen unas formas relativamente complejas y un intervalo de tamaños. El moldeo por inyección es, por ejemplo, adecuado para la fabricación de artículos que se usan como tapones y tapas para aplicaciones de alimentos y bebidas, tal como para botellas que contienen bebidas carbonatadas o no carbonatadas, o para aplicaciones no alimentarias como recipientes para productos cosméticos y farmacéuticos.

20 El moldeo por inyección es un proceso de moldeo en el que un polímero se funde y, a continuación, se carga en un molde por inyección. Durante la inyección inicial, se usa una presión alta y se comprime la masa fundida de polímero. Por lo tanto, tras la inyección en el molde, la masa fundida de polímero inicialmente se expande o se "relaja" para llenar el molde. No obstante, el molde se encuentra a una temperatura más baja que la de la masa fundida de polímero y, por lo tanto, a medida que se enfría la masa fundida de polímero, tiene a tener lugar una contracción. Para compensar este efecto, se aplica una contrapresión. A continuación de lo anterior, la masa fundida de polímero se enfría adicionalmente para posibilitar que el artículo moldeado se retire del molde sin dar lugar a deformación.

30 Una propiedad importante de un artículo moldeado por inyección es su resistencia frente a fisuras por esfuerzo. Se apreciará que los artículos moldeados por inyección de la invención no deberían mostrar rotura frágil y, por lo tanto, deberían poseer una resistencia frente a fisuras por esfuerzo alta. No obstante, en general, un aumento en la resistencia frente a la aparición de fisuras por esfuerzo está asociado con disminuciones en la resistencia frente a esfuerzos de tracción, por ejemplo, en el módulo de elasticidad a la tracción. También se apreciará que los artículos moldeados por inyección son preferiblemente rígidos. Esta disminución en el módulo de elasticidad a la tracción es particularmente marcada para el HDPE. Los inventores de la presente invención buscaron nuevos HDPE, desarrollados en particular para el mercado de los tapones y tapas, que posean una resistencia frente a la aparición de fisuras por esfuerzo mejorada y un módulo de elasticidad a la tracción alto. No obstante, para acrecentar el desafío, estas mejoras no han de ser a costa de la procesabilidad del polímero o la apariencia de cualquier artículo que se forme. La procesabilidad se ha de mantener o incluso mejorar para satisfacer las necesidades del consumidor. Los artículos moldeados por inyección se producen con rapidez y cualquier reducción en la procesabilidad puede aumentar los tiempos de ciclo y, por lo tanto, reducir la eficiencia del proceso.

45 Los inventores de la presente invención han hallado que, si los HDPE poseen una determinada relación de las propiedades de peso molecular a unos caudales de masa fundida apropiados para el moldeo por inyección, se pueden lograr una resistencia frente a fisuras por esfuerzo y una resistencia frente a esfuerzos de tracción altas. En particular, la presente invención describe un polímero de HDPE multimodal con un peso molecular adaptado que da como resultado una FNCT mejorada sin reducción en el módulo de elasticidad a la tracción. La FNCT de los inventores de la presente invención se ve claramente mejorada con respecto a una selección de calidades de polímero disponibles en el mercado comparables. Además, los tapones o tapas que se producen usando este polímero tienen un mejor aspecto, en concreto en términos de unas puntas altas más bajas y menos cabello de ángel.

55 Cuando se forma un tapón o tapa en el proceso de moldeo por inyección, normalmente hay un pequeño defecto en el punto de inyección encima del tapón. Este defecto es una porción ligeramente elevada sobre la parte de arriba del tapón y se denomina punta alta. A pesar de que es difícil de observar a simple vista, por lo general la punta alta se puede sentir sobre la parte de arriba de la mayor parte de los tapones y tapas. Los polímeros de la presente invención permiten que se reduzca al mínimo el tamaño de esta punta alta.

60 Los inventores de la presente invención adjuntan al presente documento, como las figuras 1 y 2, imágenes de una punta alta (la figura 2) que, en general, se extiende de forma no aceptable, y una "punta alta" baja (por lo general, una que sea de una altura de menos de 0,5 mm - la figura 1) que es el objetivo en la industria.

65 Además, cuando se ha completado el proceso de moldeo por inyección, un problema adicional que puede tener lugar es la formación de cabello de ángel. El cabello de ángel son hebras semejantes a fibras de polímero que se forman sobre la parte de arriba del tapón en el punto de inyección a medida que el tapón se mueve lejos de la

boquilla de moldeo por inyección en el proceso de moldeo por inyección continuo. Si el proceso de moldeo por inyección y el polímero que se usa no es perfectamente adecuado para el proceso de moldeo por inyección, la masa fundida de polímero se puede estirar para formar estos cabellos semejantes a fibras. Los polímeros de la invención también reducen al mínimo la formación de tal cabello. La figura 3 muestra la formación de cabello de ángel sobre un tapón. Los cabellos de ángel pueden tener graves consecuencias para la manipulación del tapón, por ejemplo, la impresión sobre el mismo, y sobre su apariencia.

La invención se basa en el uso de polímeros que tienen una distribución de peso molecular particular a través de una comparación en cuanto a sus valores de  $M_z$ , de  $M_n$  y de  $M_w$ . Los inventores de la presente invención han hallado que una relación particular de  $M_z$ ,  $M_w$  y  $M_n$  da lugar a unos polímeros con unas propiedades ventajosas. En particular, por lo tanto, la relación de  $M_z / M_w$  ha de ser baja en comparación con la relación de  $M_w / M_n$ . La relación en la reivindicación 1 define polímeros que tienen una cola de peso molecular alto menos pronunciada. No obstante, esto no evita que los polímeros posean una distribución de peso molecular  $M_w / M_n$  relativamente amplia.

Sin que se desee quedar limitado por la teoría, puede ser que el problema del cabello de ángel se vea agravado por la presencia de cadenas de peso molecular alto dentro del polímero. Debido a que los polímeros de la invención presentan una cola de peso molecular alto menos pronunciada, puede ser que los polímeros ofrezcan beneficios en términos de la reducción al mínimo del cabello de ángel. Asimismo, los inventores de la presente invención sugiere que unos niveles de  $M_z / M_w$  altos pueden dar como resultado la formación de unas "puntas altas" más grandes sobre los tapones. Por lo tanto, los polímeros de los inventores de la presente invención pueden posibilitar la formación de una "punta alta" más baja.

Para evitar dudas, estas puntas altas son tan pequeñas que la eliminación por corte de las mismas resulta poco práctica. Asimismo, los tapones se producen con rapidez en grandes cantidades y el coste incluso de intentar un proceso de corte sobre una pluralidad de tapones sería prohibitivo.

Las propiedades ventajosas del HDPE de la invención también se pueden lograr sin pérdida de procesabilidad. Una vez más, la relación entre las cadenas de una  $M_w$  alta y de una  $M_w$  baja dentro del polímero de la invención quiere decir que la procesabilidad de los polímeros de la invención es excelente.

En el documento EP-A-1940942, se describen algunas composiciones de HPDE, en primera instancia, para aplicaciones de moldeo por soplado. Las composiciones comprenden una mezcla de HDPE unimodal y un polímero unimodal de  $M_w$  alto para formar, de ese modo, una composición bimodal. No obstante, los polímeros no satisfacen la relación en la reivindicación 1.

En el documento EP-A-2360192, se describen algunas composiciones de HPDE, en primera instancia, para aplicaciones de moldeo por inyección. Las composiciones son una mezcla bimodal de un componente de homopolímero de LMW y un componente de HMW, produciéndose cada componente mediante un catalizador de metaloceno. Los ejemplos no satisfacen la relación:  $M_z / M_w \leq 0,29 (M_w / M_n) + 0,8$ .

El documento US2008/0033111 describe unos tapones de botella que se fabrican a partir de una resina de polímero particular que tiene una  $M_w / M_n$  de al menos 12. El documento no proporciona ejemplo alguno en el que se haya trabajado y guarda silencio en cuanto al parámetro  $M_z / M_w$ .

Los inventores de la presente invención han comparado el polímero de la invención con un amplio rango de calidades de moldeo por inyección disponibles en el mercado de un el módulo de elasticidad a la tracción comparable para mostrar que la relación en la reivindicación 1 no es una relación que se pueda hallar en los polímeros disponibles en el mercado y es una relación que produce las propiedades ventajosas que se han resaltado en lo que antecede.

#### Sumario de la invención

Al observarse desde un aspecto, la invención proporciona un polímero de polietileno multimodal que tiene una  $MFR_2$  de 0,05 a 10,0 g / 10 min, una densidad de 940 kg / m<sup>3</sup> o más, un módulo de elasticidad a la tracción de 900 MPa o más y en el que

$$M_z / M_w \leq 0,29 (M_w / M_n) + 0,8.$$

Preferiblemente, el polímero de polietileno multimodal comprende un componente de homopolímero de peso molecular más bajo y un componente de copolímero de peso molecular más alto, por ejemplo, con un comonomero de alfa olefina C3-12.

Por lo tanto, al observarse desde otro aspecto, la invención proporciona un polímero de polietileno multimodal que tiene un componente de homopolímero de peso molecular más bajo y un componente de copolímero de peso molecular más alto, por ejemplo, con un comonomero de alfa olefina C3-12 y que tiene una  $MFR_2$  de 0,05 a 10,0 g / 10 min, una densidad de 940 kg / m<sup>3</sup> o más, un módulo de elasticidad a la tracción de 900 MPa o más y en el que

$$M_z / M_w \leq 0,29 (M_w / M_n) + 0,8.$$

El polímero de la invención tiene una relación de  $M_w / M_n$  grande y una relación de  $M_z / M_w$  pequeña. Esta estructura de distribución molecular da como resultado artículos moldeados por inyección, y en particular tapones y tapas, que tienen un buen aspecto (por ejemplo, una punta alta más baja y menos cabello de ángel).

Al observarse desde otro aspecto, la invención proporciona un polímero de polietileno multimodal que tiene una  $MFR_2$  de 0,05 a 10,0 g / 10 min, una densidad de 940 kg / m<sup>3</sup> o más, un módulo de elasticidad a la tracción de 900 MPa o más, en el que

$$\frac{M_w^2}{M_n M_z} \geq 2,8$$

y en el que

$$M_z / M_w \leq 0,29 (M_w / M_n) + 0,8.$$

Preferiblemente, dicho polímero de polietileno multimodal comprende un componente de homopolímero de peso molecular más bajo y un componente de copolímero de peso molecular más alto, por ejemplo, con un comonomero de alfa olefina C3-12.

Por lo tanto, al observarse desde otro aspecto, la invención proporciona un polímero de polietileno multimodal que tiene un componente de homopolímero de peso molecular más bajo y un componente de copolímero de peso molecular más alto, por ejemplo, con un comonomero de alfa olefina C3-12 y que tiene una  $MFR_2$  de 0,05 a 10,0 g / 10 min, una densidad de 940 kg / m<sup>3</sup> o más, un módulo de elasticidad a la tracción de 900 MPa o más, en el que

$$\frac{M_w^2}{M_n M_z} \geq 2,8$$

y en el que

$$M_z / M_w \leq 0,29 (M_w / M_n) + 0,8.$$

Al observarse desde otro aspecto, la invención proporciona un artículo moldeado por inyección o por compresión, tal como un tapón o tapa que comprende un polímero tal como se ha definido en lo que antecede en el presente documento. Tales tapones o tapas pueden pesar de 1 a 10 g. Además, los tapones o tapas de la invención pueden poseer una punta alta de una altura de menos de 0,5 mm, tal como de una altura de menos de 0,25 mm.

Al observarse desde otro aspecto, la invención proporciona el uso del polímero tal como se ha definido en lo que antecede en el presente documento en la fabricación de un artículo moldeado por inyección o de compresión, tal como un tapón o tapa.

La invención comprende adicionalmente moldear por compresión o por inyección el producto de dicho proceso para formar un artículo. Preferiblemente, el polímero de polietileno multimodal preparado en este proceso comprende un componente de homopolímero de peso molecular más bajo y un componente de copolímero de peso molecular más alto, por ejemplo, con un comonomero de alfa olefina C3-12.

#### Definiciones

La expresión  $M_z$  se refiere al peso molecular promedio de Z del polímero. La  $M_z$  se mide mediante el establecimiento de un equilibrio termodinámico en el que las moléculas se distribuyen de acuerdo con el tamaño molecular.  $M_z$  es más sensible que los otros promedios a las moléculas más grandes presentes en la muestra y, por lo tanto, los valores que los inventores de la presente invención notifican en la presente invención representan polímeros con una cola de peso molecular alto menos pronunciada.

#### Descripción detallada de la invención

Se ha hallado que el polímero de polietileno de alta densidad de acuerdo con la invención proporciona un material mejorado para el moldeo por compresión o, en especial, por inyección, en particular para aplicaciones de tapones y de tapas, que combina unas propiedades mecánicas muy buenas, por ejemplo, en términos de la FNCT y el módulo de elasticidad a la tracción con una procesabilidad y un aspecto excelentes, por ejemplo, en términos de punta alta y

cabello de ángel. A pesar de que los problemas del cabello de ángel y de las puntas altas no son tan críticos cuando un tapón se moldea por compresión, las mejoras que los inventores de la presente invención observan en términos de la FNCT y el módulo de elasticidad a la tracción son importantes en los tapones moldeados por compresión.

5 El polímero de la invención es un polímero de etileno de alta densidad multimodal y puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno. Por copolímero de etileno se pretende indicar un polímero, la mayoría de peso del cual se deriva de unidades de monómero de etileno. La contribución de comonómero preferiblemente es hasta un 10 % en moles, más preferiblemente hasta un 5 % en moles. De forma ideal, no obstante, hay unos niveles muy bajos de comonómero presentes en los polímeros de la presente invención tal como de un 0,1 a un 2 % en moles, por ejemplo, de un 0,1 a un 1 % en moles.

10 Los otros monómero o monómeros copolimerizables son preferiblemente comonómeros de alfa olefina C3-20, en especial C3-10, en particular comonómeros etilénicamente insaturados de forma individual o múltiple, en particular alfa olefinas C3-10 tales como propeno, but-1-eno, hex-1-eno, oct-1-eno y 4-metil-pent-1-eno. El uso de hexeno y buteno es particularmente preferido. De forma ideal, hay solo un comonómero presente.

15 Se prefiere si el polímero de la invención es un copolímero y, por lo tanto, comprende etileno y al menos un comonómero. De forma ideal, ese comonómero es 1-buteno.

20 El polímero de la invención es multimodal y, por lo tanto, comprende al menos dos componentes. El polímero de la invención preferiblemente comprende

- (A) un primer componente de homo- o copolímero de etileno de peso molecular más bajo, y
- (B) un segundo componente de homo- o copolímero de etileno de peso molecular más alto.

25 En general, se prefiere si el componente de peso molecular más alto tiene una  $M_w$  de al menos 5000 más que el componente de peso molecular más bajo, tal como al menos 10.000 más.

30 El HDPE de la invención es multimodal. Por lo general, se hace referencia como "multimodal" a una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en unas condiciones de polimerización diferentes, dando como resultado unos pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular diferentes para las fracciones. Por consiguiente, en este sentido, las composiciones de la invención son polietilenos multimodales. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero en las que consiste la composición. Por lo tanto, por ejemplo, una composición que consiste solo en dos fracciones se denomina "bimodal".

35 La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso de polímero como función de su peso molecular, de un polietileno multimodal de este tipo mostrará dos o más máximos o al menos ser de distinta anchura en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

40 Por ejemplo, si un polímero se produce en un proceso de múltiples fases secuencial, utilizando reactores que están acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero que se producen en los diferentes reactores tendrán, cada una, su propia distribución de peso molecular y su propio peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de un polímero de este tipo, las curvas individuales procedentes de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto de polímero resultante total, dando por lo general una curva con dos o más máximos distintos.

45 El polímero de la invención preferiblemente tiene una  $MFR_2$  de 5 g / 10 min o menos, preferiblemente 4,5 g / 10 min o menos, tal como 3,5 g / 10 min o menos, más preferiblemente 2,8 g / 10 min o menos, en especial 2 g / 10 min o menos, lo más especialmente 1,5 g / 10 min o menos, tal como 1,1 g / 10 min o menos, más especialmente 1,0 g / 10 min o menos. El polímero preferiblemente tiene un  $MFR_2$  mínimo de 0,1 g / 10 min, tal como 0,3 g / 10 min.

50 El polímero de la invención preferiblemente tiene una  $MFR_{21}$  de 20 a 100 g / 10 min, tal como de 25 a 90 g / 10 min, más preferiblemente de 30 a 80 g / 10 min, lo más preferiblemente de 30 a 60 g / 10 min.

55 El polímero de la invención preferiblemente tiene una  $MFR_5$  de 0,5 a 20 g / 10 min, tal como de 0,8 a 15 g / 10 min, preferiblemente de 1 a 10 g / 10 min.

60 La densidad del polímero preferiblemente es 940 kg / m<sup>3</sup> o más. Por lo tanto, los polímeros de la invención son polietilenos de alta densidad, HDPE. Más preferiblemente, el polímero tiene una densidad de 945 kg / m<sup>3</sup> o más, aún más preferiblemente es 950 kg / m<sup>3</sup> o más, aún más preferiblemente es 952 kg / m<sup>3</sup> o más, y lo más preferiblemente es 954 kg / m<sup>3</sup> o más.

65 Además, la densidad del polímero preferiblemente es 970 kg / m<sup>3</sup> o más baja, y más preferiblemente es 965 kg / m<sup>3</sup> o más baja. Un intervalo de densidades ideal es de 950 a 960 kg / m<sup>3</sup>.

Preferiblemente, el polímero de la invención tiene un módulo de elasticidad a la tracción de al menos 900 kPa, más preferiblemente al menos 910 kPa.

5 El polímero preferiblemente tiene una resistencia frente a fisuras por esfuerzo ambiental que se mide como una FNCT de 30 h o más, más preferiblemente 40 h o más, más preferiblemente de 50 h o más.

En particular, los polímeros de la invención poseen tanto un módulo de elasticidad a la tracción de al menos 900 MPa como una FNCT de 50 h o más.

10 Se apreciará que el peso molecular y la distribución molecular de los polímeros de la invención es importante. El polímero de polietileno preferiblemente tiene una distribución de peso molecular  $M_w / M_n$ , siendo la relación del peso molecular promedio en peso  $M_w$  y el peso molecular promedio en número  $M_n$ , de 10 o más, más preferiblemente de 12 o más, aún más preferiblemente de 14 o más.

15 El polímero preferiblemente tiene una  $M_w / M_n$  de 30 o inferior, más preferiblemente de 25 o inferior.

El peso molecular promedio en peso  $M_w$  del polímero preferiblemente es al menos 50 kD, más preferiblemente al menos 80 kD, y lo más preferiblemente al menos 100 kD. Además, la  $M_w$  de la composición preferiblemente es como máximo de 300 kD, más preferiblemente de 275 kD.

20 La relación de  $M_z / M_w$  es preferiblemente no más de 8,0, más preferiblemente no más de 7,0, en especial no más de 6,5. La relación de  $M_z / M_w$  es preferiblemente al menos 3,0, más preferiblemente al menos 3,5. El valor real de  $M_z$  se encuentra preferiblemente en el intervalo de 400 kD a 700 kD, tal como de 450 kD a 600 kD.

25 El valor de  $M_w^2 / M_n M_z$  es preferiblemente al menos 2,8, tal como al menos 2,9, en especial al menos 3,0. Este valor preferiblemente no supera 5,0.

El valor de  $0,29 (M_w / M_n) + 0,8$  se encuentra preferiblemente entre 4,25 y 6,25, lo que quiere decir que el valor de  $M_z / M_w$  debería ser menos de ese.

30 En particular, se prefiere si  $M_z / M_w$  es al menos 0,25 menos, más preferiblemente 0,5 menos, en especial 0,75 menos, lo más preferiblemente 1,0 menos del valor de  $0,29 M_w / M_n + 0,8$ .

En otra realización, el valor de la ecuación es preferiblemente

35 
$$(1,05 M_z) / M_w \leq (0,29 M_w / M_n) + 0,8.$$

$$(1,1 M_z) / M_w \leq (0,29 M_w / M_n) + 0,8.$$

40 
$$(1,15 M_z) / M_w \leq (0,29 M_w / M_n) + 0,8.$$

$$(1,2 M_z) / M_w \leq (0,29 M_w / M_n) + 0,8.$$

45 Por lo tanto, estas ecuaciones subrayan que la diferencia entre el valor de  $M_z / M_w$  y  $(0,29 M_w / M_n) + 0,8$  es significativa.

50 Estas relaciones de peso molecular en la reivindicación 1 definen un polietileno de alta densidad con una concentración más grande de un contenido más alto de cadenas de peso molecular bajo y un contenido más bajo de cadenas de peso molecular más alto. A pesar de que esto afecta al valor de  $M_z$ , el valor de  $M_w / M_n$  es independiente. Esta ponderación de la distribución de peso molecular tiene lugar da como resultado las propiedades ventajosas que los inventores de la presente invención observan en la presente solicitud.

Tal como se ha hecho notar en lo que antecede, los polímeros de la invención preferiblemente comprenden un componente de peso molecular más bajo (A) y un componente de peso molecular más alto (B). La relación en peso de la fracción (A) con respecto a la fracción (B) en la composición es en el intervalo de 30 : 70 a 70 : 30, más preferiblemente de 35 : 65 a 65 : 35, lo más preferiblemente de 40 : 60 a 60 : 40. En algunas realizaciones, la relación puede ser de un 45 a un 55 % en peso de la fracción (A) y de un 55 a un 45 % en peso de la fracción (B), tal como de un 45 a un 52 % en peso de la fracción (A) y de un 55 a un 48 % en peso de la fracción (B). No obstante, se ha hallado que se obtienen los mejores resultados cuando el componente de HMW se encuentra presente en el mismo porcentaje o incluso predomina, por ejemplo, de un 50 a un 54 % en peso del componente de HMW (B) y de un 50 a un 46 % en peso de la fracción (A).

65 Las fracciones tanto (A) como (B) pueden ser copolímeros de etileno o homopolímeros de etileno, a pesar de que, preferiblemente al menos una de las fracciones es un copolímero de etileno. Preferiblemente, el polímero comprende un homopolímero de etileno y un componente de copolímero de etileno.

En donde uno de los componentes sea un homopolímero de etileno, este es preferiblemente el componente con el peso molecular ( $M_w$ , *molecular weight*) promedio en peso más bajo, es decir, la fracción (A). Por lo tanto, un polímero ideal es un componente de homopolímero de peso molecular más bajo (A) con un componente de peso molecular más alto (B), de forma ideal un componente de peso molecular más alto de etileno buteno.

La fracción de peso molecular más bajo (A) preferiblemente tiene una  $MFR_2$  de 10 g / 10 min o más alta, más preferiblemente de 50 g / 10 min o más alta, y lo más preferiblemente de 100 g / 10 min o más alta.

Además, la fracción (A) preferiblemente, tiene una  $MFR_2$  de 1000 g / 10 min o más baja, preferiblemente 800 g / 10 min o más baja, y lo más preferiblemente 600 g / 10 min o más baja.

El peso molecular promedio en peso  $M_w$  de la fracción (A) preferiblemente es 10 kD o más alto, más preferiblemente es de 20 kD o más alto. La  $M_w$  de la fracción (A) preferiblemente es 90 kD o más baja, más preferiblemente 80 kD o más baja, y lo más preferiblemente es 70 kD o más baja.

Preferiblemente, la fracción (A) es un homo- o copolímero de etileno con una densidad de al menos 965 kg / m<sup>3</sup>.

Lo más preferiblemente, la fracción (A) es un homopolímero de etileno. Si la fracción (A) es un copolímero, el comonomero es preferiblemente 1-buteno. El contenido de comonomero de la fracción (A), si este es un copolímero, es preferiblemente muy bajo, tal como menos de un 0,2 % en moles, preferiblemente menos de un 0,1 % en moles, en especial menos de un 0,05 % en moles. Por lo tanto, una opción más preferida, es que la fracción (A) sea un homopolímero o un copolímero con un contenido de comonomero muy bajo, tal como menos de un 0,2 % en moles, preferiblemente menos de un 0,1 % en moles, en especial menos de un 0,05 % en moles. Entonces, la fracción de  $M_w$  más alta (B) es preferiblemente un copolímero.

La fracción de peso molecular más alto (B) preferiblemente tiene una  $M_w$  de 60 kD o más alta, más preferiblemente de 100 kD o más alta. Además, la fracción (B) preferiblemente tiene una  $M_w$  de 500 kD o más baja, más preferiblemente de 400 kD o más baja.

Preferiblemente, la fracción (B) es un homo- o copolímero de etileno con una densidad de menos de 965 kg / m<sup>3</sup>.

Lo más preferiblemente, la fracción (B) es un copolímero. Los copolímeros de etileno preferidos emplean alfa olefinas (por ejemplo, alfa olefinas C3-12) como comonomeros. Los ejemplos de las alfa olefinas adecuadas incluyen but-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno. El but-1-eno es un comonomero especialmente preferido.

En donde en el presente documento se den características de las fracciones (A) y / o (B) de la composición de la presente invención, en general estos valores son válidos para los casos en los que los mismos se puedan medir directamente en la fracción respectiva, por ejemplo, cuando la fracción se produce por separado o se produce en la primera fase de un proceso de múltiples fases. No obstante, la composición también se puede producir, y preferiblemente se produce, en un proceso de múltiples fases en el que, por ejemplo, las fracciones (A) y (B) se producen en fases posteriores. En un caso de este tipo, las propiedades de las fracciones que se producen en la segunda etapa (o etapas adicionales) del proceso de múltiples fases se pueden o bien inferir a partir de polímeros, que se producen por separado en una única fase mediante la aplicación de unas condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, una temperatura, presiones parciales de los reactantes / diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción idénticos) con respecto a la fase del proceso de múltiples fases en la que se produce la fracción, y mediante el uso de un catalizador sobre el que cual no se encuentra presente polímero previamente producido alguno. Como alternativa, las propiedades de las fracciones que se producen en una fase más alta del proceso de múltiples fases también se pueden calcular, por ejemplo, de acuerdo con B. Hagström, *Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme*, Gotemburgo, del 19 al 21 de agosto, 1997, 4 : 13.

Por lo tanto, a pesar de que no son directamente mensurables en los productos de procesos de múltiples fases, las propiedades de las fracciones que se producen en fases más altas de un proceso de múltiples fases de este tipo se pueden determinar mediante la aplicación de uno cualquiera o ambos de los métodos anteriores. El experto será capaz de seleccionar el método apropiado.

Un polietileno multimodal (por ejemplo, bimodal) tal como se ha descrito en lo que antecede en el presente documento se puede producir mediante la mezcla mecánica de dos o más polietilenos (por ejemplo, polietilenos monomodales) que tienen unos máximos centrados de forma diferente en sus distribuciones de peso molecular. Los polietilenos monomodales que se requieren para la mezcla se pueden encontrar disponibles en el mercado o se pueden preparar usando cualquier procedimiento convencional que sea conocido por el experto en la materia. Cada uno de los polietilenos que se usan en una mezcla y / o la composición de polímeros final puede tener las propiedades que se han descrito en lo que antecede en el presente documento para el componente de peso molecular más bajo, el componente de peso molecular más alto y la composición, de forma respectiva.

El polímero también se puede preparar mediante

la polimerización de etileno y, de forma opcional, al menos un comonomero de alfa olefina C3-10 con el fin de formar un componente de peso molecular más bajo (A); y posteriormente la polimerización de etileno y, de forma opcional, al menos un comonomero de alfa olefina C3-10 en presencia del componente (A) con el fin de formar un componente de peso molecular más alto (B).

5

Se prefiere si al menos un componente se produce en una reacción de fase de gas.

Más preferido, una de las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno, preferiblemente la fracción (A), se produce en una reacción de suspensión, preferiblemente en un reactor de ciclo continuo, y una de las fracciones (A) y (B), preferiblemente la fracción (B), se produce en una reacción de fase de gas.

10

Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal se puede producir mediante polimerización usando unas condiciones que crean un producto de polímero multimodal (por ejemplo, bimodal), por ejemplo, usando un sistema o mezcla de catalizadores con dos o más sitios catalíticos diferentes, obtenido cada sitio a partir de su propio precursor de sitio catalítico, o usando un proceso de polimerización de dos o más fases, es decir, de múltiples fases, con diferentes condiciones de proceso en las diferentes fases o zonas (por ejemplo, diferentes temperaturas, presiones, medios de polimerización, presiones parciales de hidrógeno, etc.).

15

Preferiblemente, la composición multimodal (por ejemplo, bimodal) se produce mediante una polimerización de etileno de múltiples fases, por ejemplo, usando una serie de reactores, con una adición de comonomero opcional preferiblemente solo en el reactor o reactores que se usan para la producción del componente o componentes de más alto / el más alto peso molecular o diferentes comonomeros que se usan en cada fase. Se define que un proceso de múltiples fases es un proceso de polimerización en el que un polímero que comprende dos o más fracciones se produce mediante la producción de cada fracción o al menos dos fracciones de polímero en una fase de reacción separada, por lo general con diferentes condiciones de reacción en cada fase, en presencia del producto de reacción de la fase previa que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización que se usan en cada fase pueden implicar unas reacciones de copolimerización o de homopolimerización de etileno convencionales, por ejemplo, fase de gas, fase de suspensión, polimerizaciones de fase líquida, usando reactores convencionales, por ejemplo, reactores de ciclo continuo, reactores de fase de gas, reactores por lotes, etc. (véanse, por ejemplo, los documentos WO97/44371 y WO96/18662).

20

25

30

Las composiciones de polímero que se producen en un proceso de de múltiples fases también se designan como mezclas "*in situ*".

Por consiguiente, se prefiere que las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno se produzcan en diferentes fases de un proceso de de múltiples fases.

35

Preferiblemente, el proceso de múltiples fases comprende al menos una fase de fase de gas en la que, preferiblemente, se produce la fracción (B).

40

Más preferido, la fracción (B) se produce en una fase posterior en presencia de la fracción (A) que se ha producido en una fase previa.

Se conocía previamente la producción de polímeros de olefina multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en un proceso de de múltiples fases que comprende dos o más reactores que están conectados en serie. Como ejemplo de esta técnica anterior, se puede hacer mención al documento EP 517 868, que se incorpora por la presente a modo de referencia en su totalidad, incluyendo la totalidad de sus realizaciones preferidas tal como se han descrito en el mismo, como un proceso de múltiples fases preferido para la producción de la composición de polietileno de acuerdo con la invención.

45

50

Preferiblemente, las fases de polimerización principal del proceso de múltiples fases para producir la composición de acuerdo con la invención son tal como se describe en el documento EP 517 868, es decir, la producción de las fracciones (A) y (B) se lleva a cabo como una combinación de polimerización por suspensión para la fracción (A) / polimerización de fase de gas para la fracción (B). La polimerización por suspensión se realiza preferiblemente en un así denominado reactor de ciclo continuo. Más preferido, la fase de polimerización de suspensión precede a la fase de fase de gas.

55

De forma opcional y ventajosa, las fases de polimerización principal se pueden ver precedidas por una prepolimerización, caso en el cual se produce hasta un 20 % en peso, preferiblemente de un 1 a un 10 % en peso, más preferiblemente de un 1 a un 5 % en peso, de la composición total. El prepolímero es preferiblemente un homopolímero de etileno (PE de alta densidad). En la prepolimerización, preferiblemente la totalidad del catalizador se carga en un reactor de ciclo continuo y la prepolimerización se realiza como una polimerización de suspensión. Una prepolimerización de este tipo conduce a que se produzcan unas partículas menos finas en los siguientes reactores y a que se obtenga un producto más homogéneo al final.

60

65

Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tal como



Ziegler - Natta (ZN), metallocenos, no metallocenos, catalizadores de Cr etc. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo, con soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes a base de dicloruro de magnesio. Preferiblemente el catalizador es un catalizador de ZN, más preferiblemente el catalizador es un catalizador de ZN soportado con sílice.

5 El catalizador de Ziegler - Natta comprende más preferiblemente un compuesto de metal del grupo 4 (numeración de grupos de acuerdo con el nuevo sistema de la IUPAC), preferiblemente titanio, dicloruro de magnesio y aluminio.

10 El catalizador se puede encontrar disponible en el mercado o producirse de acuerdo con o de forma análoga a la literatura. Para la preparación del catalizador preferible que se puede utilizar en la invención, se hace referencia a los documentos WO2004055068 y WO2004055069 de Borealis, EP 0 688 794 y EP 0 810 235. El contenido de estos documentos en su totalidad se incorpora en el presente documento por referencia, en particular en lo que respecta a las realizaciones generales y a todas las realizaciones preferidas de los catalizadores que se describen en los mismos así como los métodos para la producción de los catalizadores. En el documento EP 0 810 235 se describen algunos catalizadores de Ziegler - Natta particularmente preferidos.

15 El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros a partir de los dos o más reactores, las diferentes curvas de distribución de peso molecular de estos polímeros que forman juntos una curva de distribución de peso molecular que tiene un máximo amplio o dos o más máximos, es decir, el producto final es una mezcla de polímeros bimodal o multimodal.

20 Se prefiere que la resina de base, es decir, la totalidad de todos los constituyentes poliméricos, de la composición de acuerdo con la invención sea una mezcla de polietileno bimodal que consiste en las fracciones (A) y (B), que comprende adicionalmente, de forma opcional, una fracción de prepolimerización pequeña en la cantidad tal como se ha descrito en lo que antecede. También se prefiere que esta mezcla de polímeros bimodal se haya producido mediante polimerización tal como se ha descrito en lo que antecede con diferentes condiciones de polimerización en dos o más reactores de polimerización que están conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción que se han obtenido de ese modo, lo más preferido es que la polimerización se lleve a cabo en una combinación de un reactor de ciclo continuo / un reactor de fase de gas.

25 Preferiblemente, las condiciones de polimerización en el método en dos fases preferido se eligen de tal modo que el polímero de peso molecular comparativamente bajo que no tiene contenido alguno de comonomero se produzca en una fase, preferiblemente la primera fase, debido a un contenido alto de agente de transferencia de cadena (gas hidrógeno), mientras que el polímero de peso molecular alto que tiene un contenido de comonomero se produce en otra fase, preferiblemente la segunda fase. No obstante, se puede invertir el orden de estas fases.

30 En la realización preferida de la polimerización en un reactor de ciclo continuo seguido por un reactor de fase de gas, la temperatura de polimerización en el reactor de ciclo continuo preferiblemente es de 85 a 115 °C, más preferiblemente es de 90 a 105 °C, y lo más preferiblemente es de 92 a 100 °C, y la temperatura en el reactor de fase de gas preferiblemente es de 70 a 105 °C, más preferiblemente es de 75 a 100 °C, y lo más preferiblemente es de 82 a 97 °C.

35 Un agente de transferencia de cadena, preferiblemente hidrógeno, se añade según se requiera a los reactores, y preferiblemente de 100 a 800 moles de H<sub>2</sub> / kmoles de etileno se añaden al reactor, cuando la fracción de LMW se produce en este reactor, y de 50 a 500 moles de H<sub>2</sub> / kmoles de etileno se añaden al reactor de fase de gas cuando este reactor está produciendo la fracción de HMW.

40 En la producción de la composición de la presente invención, preferiblemente se aplica una etapa de formación de compuestos, en la que la composición de la resina de base, es decir, la mezcla, que por lo general se obtiene como un polvo de resina de base a partir del reactor, se extruye en una extrusora y, a continuación, se microgranula para dar microgránulos de polímero de una forma conocida en la técnica.

45 La composición de polietileno también puede contener unas cantidades minoritarias de aditivos tales como pigmentos, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, agentes de carga, antioxidantes, etc., en general en unas cantidades de hasta un 10 % en peso, preferiblemente hasta 5 % en peso.

50 De forma opcional, se pueden añadir aditivos o otros componentes de polímero a la composición durante la etapa de formación de compuestos en la cantidad tal como se ha descrito en lo que antecede. Preferiblemente, la composición de la invención que se obtiene a partir del reactor se forma en la extrusora junto con aditivos de una forma conocida en la técnica.

55 El polímero de polietileno de la invención también se puede combinar con otros componentes de polímero tal como otros polímeros de la invención, con otros HDPE o con otros polímeros tales como LLDPE o LDPE. No obstante, los artículos de la invención tales como tapones y tapas, son preferiblemente al menos un 90 % en peso del polímero de la invención, tal como al menos un 95 % en peso. En una realización, los artículos consisten esencialmente en el polímero de la invención. La expresión consiste esencialmente en, quiere decir que el polímero de la invención es la

única poliolefina “sin aditivos” presente. No obstante, se apreciará que un polímero de este tipo puede contener aditivos de polímero convencionales, algunos de los cuales se podrían soportar sobre una poliolefina (una así denominada mezcla madre, tal como es bien conocido en la técnica). La expresión consiste esencialmente en no excluir la presencia de un aditivo soportado de este tipo.

5           Aplicaciones

10           Lo que es más, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección o por compresión, preferiblemente un tapón o tapa, que comprende una composición de polietileno tal como se ha descrito en lo que antecede y al uso de una composición de polietileno de este tipo para la producción de un artículo moldeado por inyección o por compresión, preferiblemente un tapón o tapa. Preferiblemente, se fabrican artículos moldeados por inyección.

15           El moldeo por inyección de la composición que se ha descrito en lo que antecede en el presente documento se puede llevar a cabo usando cualquier equipo de moldeo por inyección convencional. Un proceso de moldeo por inyección típico se puede llevar a cabo a una temperatura de 190 a 275 °C.

20           Lo que es más, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por compresión, preferiblemente un artículo de tapón o de tapa, que comprende un polímero de polietileno tal como se ha descrito en lo que antecede y al uso de un polímero de polietileno de este tipo para la producción de un artículo moldeado por compresión, preferiblemente un tapón o tapa.

Preferiblemente, la composición de la invención se usa para la producción de un artículo de tapón o de tapa.

25           Tal como se ha hecho notar en lo que antecede, los tapones y las tapas de la presente invención son ventajosos no solo debido a sus propiedades de FNCT y de módulo de elasticidad a la tracción elevados, sino también debido a que los mismos reducen al mínimo la formación de cabello de ángel y puntas altas. Por lo tanto, se prefiere que ninguno de los procesos de moldeo por inyección dé como resultado la formación de cabello de ángel.

30           También se prefiere si los tapones que comprenden el polímero de la invención tienen una punta alta de una altura de menos de 0,5 mm, tal como de una altura de 250 micras o menos, por ejemplo, 200 micras o menos tal como 100 micras o menos. De forma ideal, la punta alta es tan pequeña que el ser humano no la puede sentir encima del tapón o tapa.

35           Los tapones y las tapas de la invención son de un tamaño convencional, diseñados por lo tanto para botellas y similares. Estos tienen un diámetro exterior de aproximadamente 2 a 8 cm (que se mide a lo largo de la parte de arriba sólida del tapón) dependiendo de la botella y están dotados de una rosca. La altura del tapón podría ser de 0,8 a 3 cm.

40           Los tapones y tapas se pueden dotar de unas bandas desprendibles de las cuales el tapón se desacopla con la primera apertura, tal como es bien conocido en la técnica. Los tapones también se pueden dotar de revestimientos.

45           Se apreciará que cualquier parámetro que se haya mencionado en lo que antecede se mide de acuerdo con la prueba detallada que se da en lo sucesivo. En cualquier parámetro en el que se divulgue una realización menos amplia y más amplia, esas realizaciones se divulgan en conexión con las realizaciones menos amplias y más amplias de otros parámetros.

La invención se describirá a continuación con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y figuras.

- 50           La figura 1 muestra un tapón con una punta pequeña aceptable. La figura 2 muestra un tapón con “punta alta”. La figura 3 muestra la presencia de cabello de ángel sobre un tapón.  
 La figura 4 muestra la relación entre  $M_z / M_w$  y  $M_w / M_n$  que representa gráficamente la línea de la ecuación de la invención.  
 La figura 5 muestra la FNCT frente al módulo de elasticidad a la tracción de los polímeros de la invención y los de la técnica anterior.

Métodos de prueba:

Caudal de masa fundida

60           El caudal de masa fundida (MFR, *melt flow rate*) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g / 10 min. La MFR es una indicación de la viscosidad de masa fundida del polímero. La MFR se determina a 190 °C para PE. La carga con la cual se determina el caudal de masa fundida se indica por lo general como un subíndice, por ejemplo, la MFR<sub>2</sub> se mide con una carga de 2,16 kg (la condición D), la MFR<sub>5</sub> se mide con una carga de 5 kg (la condición T) o la MFR<sub>21</sub> se mide con una carga de 21,6 kg (la condición G).

La cantidad FRR (*flow rate ratio*, relación de caudal) es una indicación de la distribución de peso molecular y indica la relación de caudales con diferentes cargas. Por lo tanto, la  $FRR_{21/2}$  indica el valor de  $MFR_{21} / MFR_2$ .

Densidad

5

La densidad del polímero se midió de acuerdo con la norma ISO 1183/1872-2B.

Para los fines de la presente invención, la densidad de la mezcla se puede calcular a partir de las densidades de los componentes de acuerdo con:

10

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

en la que  $\rho_b$  es la densidad de la mezcla,  
 $w_i$  es la fracción en peso del componente "i" en la mezcla y  
 $\rho_i$  es la densidad del componente "i".

15

Cuantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

20

Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

25

Se registraron espectros de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  cuantitativa en el estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 operando a 500,13 y 125,76 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , de forma respectiva. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de rotación de ángulo mágico (MAS, *magic-angle spinning*) de 7 mm optimizado de  $^{13}C$  a 150 °C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Aproximadamente 200 mg de material se compactaron en un rotor MAS de zircona de 7 mm de diámetro exterior y se hicieron girar a 4 kHz. Una excitación de pulso individual convencional se empleó utilizando el NOE de transitorio con unos retardos de reciclaje cortos de 3 s {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento de RS-HEPT {fillip05, griffin07}. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro. Esta configuración se eligió debido a su alta sensibilidad hacia unos contenidos de comonomero bajos.

30

Los espectros de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  cuantitativa se procesaron, se integraron y las propiedades cuantitativas se determinaron usando programas de automatización de análisis espectral habituales. Todos los desplazamientos químicos hacen internamente referencia a la señal de metileno en masa ( $\delta+$ ) a 30,00 ppm {randall89}.

35

Se observaron unas señales características que se corresponden con la incorporación de 1-buteno (randall89) y todos los contenidos se calcularon con respecto a todos los otros comonomeros presentes en el polímero.

40

Se observaron unas señales características que resultan de la incorporación de secuencias de comonomeros de 1-buteno aislado, es decir, EEBEE. La incorporación de 1-buteno aislado se cuantificó usando la integral de la señal a 39,84 ppm asignada a los sitios de \*B2, representando el número de sitios de notificación por comonomero:

$$B = I_{*B2}$$

45

Sin otras señales indicativas de otras secuencias de comonomeros, es decir, la incorporación de comonomeros consecutiva, el contenido de comonomero de 1-buteno total observado se calculó exclusivamente sobre la base de la cantidad de secuencias de 1-buteno aislado:

$$B_{total} = B$$

50

El contenido relativo de etileno se cuantificó usando la integral de las señales de metileno en masa ( $\delta+$ ) a 30,00 ppm:

$$E = (1 / 2) * I_{\delta+}$$

55

El contenido de comonomero de etileno total se calculó sobre la base de las señales de metileno en masa y representando las unidades de etileno presentes en otros grupos de extremo o secuencias de comonomeros observados:

60

$$E_{total} = E + (5 / 2) * B$$

La fracción de moles total de 1-buteno en el polímero se calculó a continuación como:

$$fB = ( B_{total} / (E_{total} + B_{total} ) )$$

La incorporación total de comonómeros de 1-buteno en por ciento de moles se calculó a partir de la fracción de moles de la forma habitual:

$$B \text{ [en moles]} = 100 * fB$$

La incorporación total de comonómeros de 1-buteno en por ciento en peso se calculó a partir de la fracción de moles de la forma convencional:

$$B \text{ [% en peso]} = 100 * ( fB * 56,11 ) / ( ( fB * 56,11 ) + ( fH * 84,16 ) + ( ( 1 - ( fB + fH ) ) * 28,5 ) )$$

Klimke06

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H. W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207 : 382.

pollard04

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H. W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37 : 813.

filip05

Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239

griffin07

Griffin, J. M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S. P., *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198

randall89

J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.

### Peso molecular

Promedios de peso molecular, distribución de peso molecular (Mn, Mw, Mz MWD)

Los promedios de peso molecular (Mz, Mw y Mn), la distribución de peso molecular (MWD, *Molecular weight distribution*) y su amplitud, que se describe por medio del índice de polidispersidad, *polydispersity index*, PDI = Mw / Mn (en el que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se determinaron por Cromatografía de Permeación de Gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*) de acuerdo con la norma ISO 16014-1 : 2003, la norma ISO 16014-2 : 2003, la norma ISO 16014-4 : 2003 y la norma ASTM D 6474-12 usando las siguientes fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N \left( \frac{A_i}{M_i} \right)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N [(A)_i \times M_i]}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N [(A)_i \times M_i^2]}{\sum_{i=1}^N \left( \frac{A_i}{M_i} \right)} \quad (3)$$

Para un intervalo de volumen de elución constante  $\Delta V_i$ , en el que  $A_i$ , y  $M_i$  son el área sectorial de pico cromatográfico y peso molecular (MW, *molecular weight*) de poliolefina, que están asociados, de forma respectiva, con el volumen de elución,  $V_i$ , en el que N es igual al número de puntos de datos que se obtienen a partir del cromatograma entre los límites de integración.

Se usó un instrumento de GPC de alta temperatura, equipado o bien con un detector de infrarrojos (IR) (IR4 o IR5 de PolymerChar (Valencia, España) o bien con un refractómetro diferencial (RI) de Agilent Technologies, equipado con 3 columnas Agilent-PLgel Olexis y 1 columna Agilent-PLgel Olexis Guard. Como la fase móvil y de disolvente, se usó

## ES 2 636 850 T3

1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol a 250 mg / l). El sistema cromatográfico se operó a 160 °C y a un caudal constante de 1 ml / min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. La captación de datos se realizó usando o bien la versión 3.3 del soporte lógico Agilent Cirrus o el soporte lógico de control PolymerChar GPC-IR.

5 El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2 : 2003) con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg / mol a 11 500 kg / mol. Los patrones de PS se disolvieron a temperatura ambiente a lo largo de varias horas. La conversión del peso molecular de pico de poliestireno en unos pesos moleculares de poliolefina se logra mediante el uso de la ecuación de Mark Houwink y las siguientes constantes de Mark Houwink:

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ ml / g}, \alpha_{PS} = 0,655$$

$$K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ ml / g}, \alpha_{PE} = 0,725$$

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ ml / g}, \alpha_{PP} = 0,725$$

Se usó un ajuste polinómico de tercer orden para ajustar los datos de calibración.

20 Todas las muestras se prepararon en el intervalo de concentraciones de 0,5 -1 mg / ml y se disolvieron a 160 °C durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE con una agitación continua y suave.

### Flujo en espiral

25 La prueba en espiral se lleva a cabo usando un aparato de moldeo por inyección Engel ES330 / 65 cc90 con un molde en espiral y presiones de 1000 bares;  
diámetro de husillo: 35 mm  
máx. desplazamiento de pistón: 150 cm<sup>3</sup>  
forma de la herramienta: forma oval; proporcionada por Axxicon; 2 mm de espesor, anchura: 5 mm  
30 temperatura en la pre-cámara y en la boquilla: 220 °C.  
temperatura en la zona 2 / zona 3 / zona 4 / zona 5: 220 °C / 230 °C / 225 °C. / 200 °C.  
ciclo de inyección: tiempo de inyección incluyendo retención: 15 s  
tiempo de enfriamiento: 15 s  
presión de inyección: se deduce de la longitud previamente determinada del material de prueba.  
35 presión de reposo = presión de inyección  
velocidad de husillo: 30 rpm  
presión del sistema: 160 bares  
trayectoria de dosificación: carrera de dosificación se debería establecer de tal modo que el husillo se detenga 20 mm antes de la posición final al final de la presión de retención.  
40 Temperatura de la herramienta: 40 °C.

La longitud de flujo en espiral se puede determinar inmediatamente después de la operación de inyección.

### Propiedades frente a esfuerzos de tracción

45 Las propiedades frente a esfuerzos de tracción se midieron en muestras moldeadas por inyección de acuerdo con la norma ISO 527-2, tipo de muestra de ensayo, barra multipropósito 1A, 4 mm de espesor. El módulo de elasticidad a la tracción se midió a una velocidad de 1 mm / min. La preparación de muestras se realizó de acuerdo con la norma ISO 1872-2

### Resistencia frente a fisuras por esfuerzo ambiental

La resistencia frente a fisuras por esfuerzo ambiental (ESCR, *Environmental Stress Crack Resistance*) se puede medir de acuerdo con el método de prueba de fluencia de muesca completa (FNCT, *full notch creep test*) de acuerdo con la norma ISO / DIS 16770 a 50 °C con una profundidad de muesca de 1 mm y dimensiones de muestra de ensayo de 6 mm x 6 mm x 90 mm. El disolvente usado fue Arcopal N110 al 2 % en peso en agua desionizada. Se emplearon unas muestras moldeadas por compresión (norma ISO 1872-2), tasa de enfriamiento en el moldeo por compresión: 15 K / min. El tiempo de rotura ( $t_f$ ) se midió con 4 niveles de esfuerzo ( $\sigma$ ) diferentes entre 5 - 7 MPa. Una representación gráfica de  $\log(t_f)$  frente a  $\log(\sigma)$  se dotó de una línea recta y una ecuación de la forma  $\log(t_f) = A \log(\sigma) + B$ . El valor de FNCT a un esfuerzo de 6 MPa se calcula a continuación sobre la base de una interpolación lineal usando la ecuación.

### Resistencia frente a fisuras por esfuerzo ambiental

65 La resistencia frente a fisuras por esfuerzo ambiental (ESCR) se determinó de acuerdo con la norma ASTM 1693, la condición B a 50 °C. y usando 10 % de Igepal co-630.

Parte experimental

Síntesis de los polímeros de la invención:

5 Preparación de catalizadores

Preparación de complejos:

10 87 kg de tolueno se añadieron en el reactor. A continuación, también se añadieron en el reactor 45,5 kg de Bomag A en heptano. A continuación, 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99,8 % se introdujeron en el reactor a un caudal de 24-40 kg / h. La relación molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol era de 1 : 1,83.

Preparación de componentes de catalizadores sólidos:

15 275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tiene un tamaño de partícula promedio de 20 mm) activada a 600 °C en nitrógeno se cargaron en un reactor de preparación de catalizadores. A continuación, 411 kg de EADC al 20 % (2,0 mmol / g de sílice) diluidos en 555 litros de pentano se añadieron en el reactor a temperatura ambiente durante una hora. A continuación, la temperatura se aumentó hasta 35 °C al tiempo que se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50 °C durante 8,5 horas. A continuación, 655 kg del complejo preparado tal como se ha descrito en lo que antecede (2 mmol de Mg / g de sílice) se añadieron a 23 °C durante diez minutos. 86 kg de pentano se añadieron en el reactor a 22 °C durante diez minutos. La suspensión se agitó durante 8 horas a 50 °C. Por último, 52 kg de TiCl<sub>4</sub> se añadieron durante 0,5 horas a 45 °C. La suspensión se agitó a 40 °C para cinco horas. A continuación, el catalizador se secó mediante purga con nitrógeno.

25 Los polímeros de la invención se prepararon tal como se bosqueja en la tabla 1 en un proceso Borstar usando el catalizador en lo que antecede y cocatalizador de TEAL:

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Prepolimerización						
Temperatura (°C)	70	70	70	70	70	70
Presión (kPa)	6120	6115	6123	6120	6122	6130
Alimentación de etileno (kg / h)	2	2	2	2	2	2
alimentación de hidrógeno (g / h)	5	5	5	5	5	5
alimentación de propano (kg / h)	47,1	47,1	47,1	47,3	47,2	47,3
alimentación de catalizador (g / h)	14,7	15,1	15	14,2	14,5	14,6
alimentación de cocatalizador (g / h)	4,3	4,3	4,3	4,3	4,1	4,1
conc de agente antiestático (ppm)	5	5	5	5	5	5
Tasa de producción (kg / h)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8
Reactor 1 - ciclo continuo						
Temperatura (°C)	95	95	95	95	95	95
Presión (kPa)	5778,3	5780,6	5779,4	5778,4	5779,4	5778,1
concentración de etileno (mol- %)	5,7	6,3	6,3	5,8	5,7	5,7
Alimentación de cocatalizador (g / h)	4,3	4,3	4,3	4,3	4,1	4,1
relación de H <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> (mol / kmol)	479,5	464,5	447,4	489,6	483,2	476
relación de C <sub>4</sub> / C <sub>2</sub> (mol / kmol)	0	0	0	0	0,5	0,3
relación de Al / Ti (mol / mol)	10,7	10,4	10,5	11	10,3	9,7
Tasa de producción (kg / h)	38,4	37,9	37,9	38,2	37,6	37,5
% de división	47,4	48,5	48,7	43,3	38,3	43
Reactor 2 -Fase de gas						
Temperatura (°C)	85	85	85	85	85	85
Presión (kPa)	2000	1999,5	2000	2000,1	2000	1999,9
concentración de etileno (mol- %)	8,2	8,1	8,6	10,6	15,5	11,2
relación de H <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> (mol / kmol)	70,4	60,7	62,4	88	103	52,1
relación de C <sub>4</sub> / C <sub>2</sub> (mol / kmol)	100,4	65,7	53,3	50,9	44,5	54,7

## ES 2 636 850 T3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Tasa de producción (kg / h)	40,8	38,5	38,5	48,2	58,5	48,6
% de división	50,4	49,2	49,1	54,7	59,9	54,9
MFR <sub>2</sub> final (g / 10 min)	1,35	0,86	0,8	0,88	0,89	0,35
densidad final (kg / m <sup>3</sup> )	954,2	956,1	956,8	956,4	955,6	954,5
Mw final (g / mol)	114000	118000	119000	117000	117000	135000

Los resultados se presentan en las tablas 2 a 8.

Tabla 2

	Densidad	MFR 2,16	MFR 5	MFR 21
	kg / m <sup>3</sup>	g / 10 min	g / 10 min	g / 10 min
Ej. 1	954,2	1,35	4,94	
Ej. 2	956,1	0,86	3,35	
Ej. 3	956,8	0,8	3,06	56,8
Ej. 4	956,4	0,88	3,15	52,02
Ej. 5	955,6	0,89	3,03	43,46
Ej. 6	954,5	0,35	1,27	

5

Tabla 3

	Módulo de elasticidad a la tracción	Flujo en espiral a 220 °C, 1000 bares	Flujo en espiral a 190 °C, 1000 bares	contenido de comonomero [en moles]
	MPa	mm	mm	
Ej. 1	916	439	389	0,55
Ej. 2	957,6	411	364	0,37
Ej. 3	972,6	412	360	0,33
Ej. 4	955,6	386	333	0,31
Ej. 5	931,8	352	303	0,22
Ej. 6	937	320	270	0,26

Tabla 4

Muestra	Mn	Mw	Mz	Mv	Mw / Mn	Mz / Mw
Ej. 1	7000	114000	624000	84000	16,3	5,5
Ej. 2	7000	118000	553000	88000	16,9	4,7
Ej. 3	8000	119000	535000	89000	14,9	4,5
Ej. 4	8000	117000	528000	89000	14,6	4,5
Ej. 5	9000	117000	499000	91000	13,0	4,3
Ej. 6	8000	135000	548000	104000	16,9	4,1

10

Tabla 5

Muestra	$0,29 (Mw / Mn) + 0,8$	$Mz / Mw$	$(Mw)^2 / (Mn \cdot Mz)$	Módulo de elasticidad a la tracción MPa	FNCT (6,0 MPa / 50 °C) horas
Ej. 1	5,52	5,5	3,0	916	56,8
Ej. 2	5,69	4,7	3,6	957,6	51,9
Ej. 3	5,11	4,5	3,3	972,6	52,3
Ej. 4	5,04	4,5	3,2	955,6	36,8
Ej. 5	4,57	4,3	3,0	931,8	35,4
Ej. 6	5,69	4,1	4,2	937	109,6

Moldeo por inyección de los tapones a rosca:

## ES 2 636 850 T3

El moldeo por inyección de los tapones a rosca (tipo: PE PCO1881 de cuello corto) se realizó en una Engel velocidad 180, temperatura de masa fundida ~ 225 °C, velocidad de inyección: relativa 180 mm / s, absoluta 173 cm<sup>3</sup> / s; tiempo de inyección 0,35 s, contrapresión 1 bar. El molde estaba equipado con un sistema de canal caliente, temperatura del molde: 10 °C.

5

Las propiedades del tapón se notifican en la tabla 6.

Tabla 6

	Tamaño del tapón	ESCR
Muestra	mm	
Ej. 1	29,89	Buena
Ej. 2	29,82	Buena
Ej. 3	29,8	Buena
Ej. 4	29,76	Buena
Ej. 5	29,8	Buena
Ej. 6	29,7	Buena

10 Los polímeros de la invención se han comparado con un amplio intervalo de calidades de los tapones / tapas disponibles en el mercado, comercializados por diversos fabricantes.

Tabla 7

	Calidad	Mn	Mw	Mz	Mw / Mn	Mz / Mw	Densidad
SCG	H555JA	17900	99660	461090	5,57	4,63	951
Sabic	M40060S	17476	72167	220676	4,13	3,06	959,1
	M200056	12527	47900	156290	3,82	3,26	956,4
Samsung	C430A	9475	101860	585390	10,75	5,75	957,3
	C410A	7583	114448	669051	15,09	5,85	953,2
Basell	ACP 5331 H	15472	91161	351027	5,89	3,85	955,4
INEOS	B4020N 1331	15000	94930	439334	6,33	4,63	953,1
	Superstress CAP508	8359	88765	416278	10,62	4,69	953,9
Dow	80255E	13502	93716	471630	6,94	5,03	952,3

15

Tabla 8

				MFR2	Módulo de elasticidad a la tracción	FNCT (6,0 MPa / 50 °C)
Calidad	$0,29 (Mw / Mn) + 0,8$	$Mz / Mw$	$(Mw)^2 / (Mn \cdot Mz)$	g / 10 min	MPa	horas
H555JA	2,41	4,63	1,2	1,67	879	10
M40060S	2,00	3,06	1,4	4,58	1012	6
M200056	1,91	3,26	1,2	21	960	0,6
C430A	3,92	5,75	1,9	1,75	1011	20
C410A	5,18	5,85	2,6	1,08	874	33,1
ACP 5331 H	2,51	3,85	1,5	2,07	944	13
B4020N 1331	2,64	4,63	1,4	2,14	903	11
Superstress CAP508	3,88	4,69	2,3	1,69	919	33,1
80255E	2,81	5,03	1,4	2,16	877	9

Se puede observar que ninguna de las calidades sometidas a prueba satisface la ecuación que forma parte de la reivindicación 1. Los polímeros de la invención poseen, por lo tanto, una FNCT más alta sin pérdida de módulo de elasticidad a la tracción.

20



## REIVINDICACIONES

1. Un polímero de polietileno multimodal que tiene una MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 10,0 g / 10 min, una densidad de 940 kg / m<sup>3</sup> o más, un módulo de elasticidad a la tracción de 900 MPa o más y en el que

5

$$\frac{M_z}{M_w} \leq 0,29 \left( \frac{M_w}{M_n} \right) + 0,8$$

2. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

10

$$\frac{M_w^2}{M_n M_z} \geq 2,8$$

3. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una MFR<sub>2</sub> de 0,1 a 2 g / 10 min.

15

4. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un componente de peso molecular más bajo y un componente de copolímero de peso molecular más alto en el que dicho componente de peso molecular más bajo es un homopolímero o un copolímero con un contenido de comonómero de menos de un 0,2 % en moles, preferiblemente menos de un 0,1 % en moles, en especial menos de un 0,05 % en moles.

20

5. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un componente de homopolímero de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de copolímero de etileno de peso molecular más alto (HMW), preferiblemente en el que dicho componente de copolímero de HMW comprende al menos una alfa olefina C3-12, preferiblemente but-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno.

25

6. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene de un 48 a un 55 % en peso de un componente de HMW (B) y de un 52 a un 45 % en peso de un componente de LMW (A).

30

7. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene de un 0,1 a un 1 % en moles de comonómero.

8. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho polímero es un copolímero con el comonómero 1-buteno.

35

9. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una FNCT de más de 50 h.

10. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un módulo de elasticidad a la tracción de 910 MPa o más.

40

11. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una densidad de 950 a 960 kg / m<sup>3</sup>.

45

12. Un polímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que Mz está en el intervalo de 400 kD a 700 kD, tal como de 450 kD a 600 kD.

13. Un artículo moldeado por inyección o por compresión, tal como un tapón o tapa, que comprende un polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12.

50

14. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 13, que es un tapón que tiene una punta alta de menos de 0,5 mm o que no tiene punta alta en absoluto.

15. Uso del polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en la fabricación de un artículo moldeado por inyección o por compresión, tal como un tapón o tapa.

55

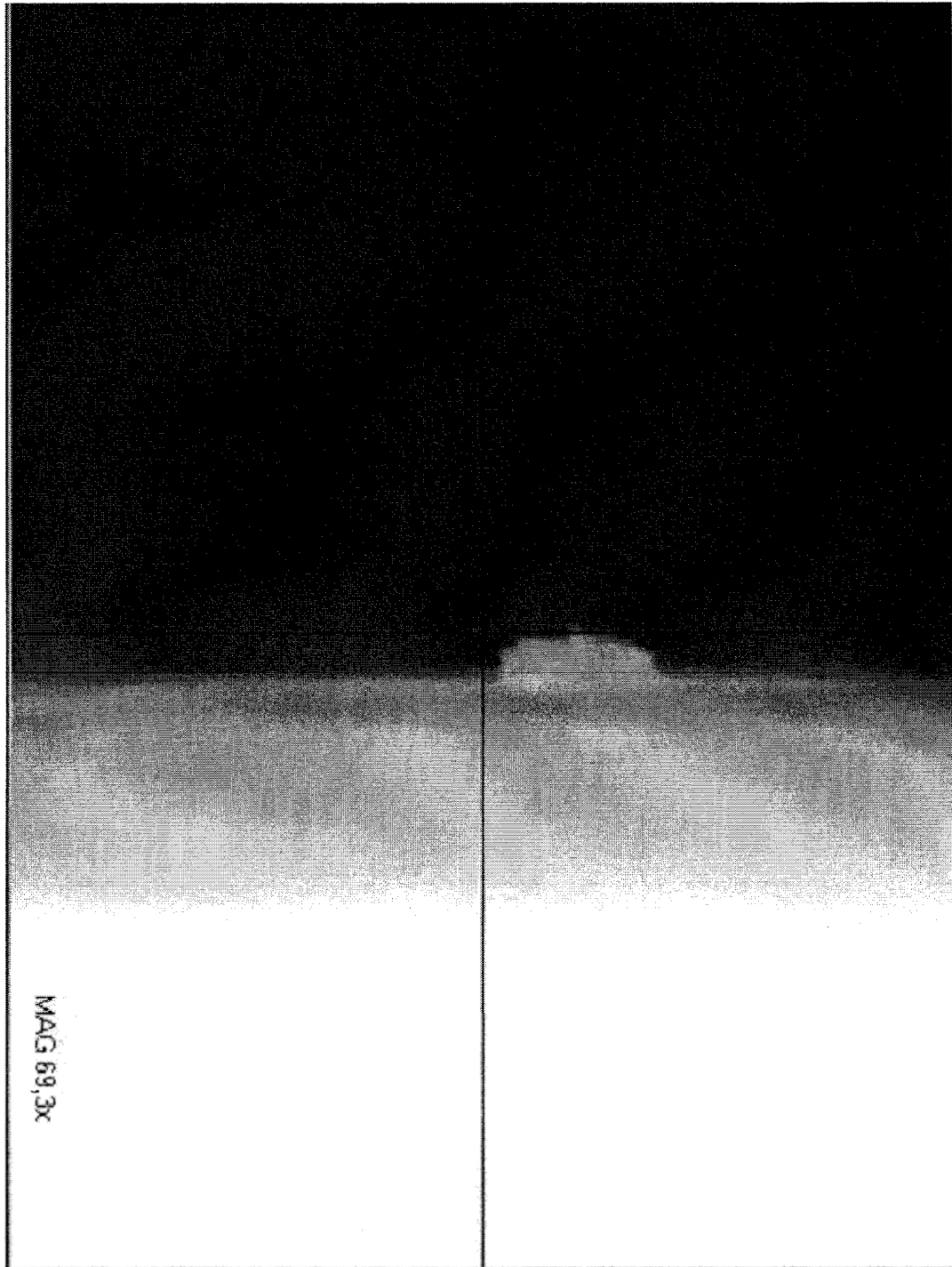


Figura 1

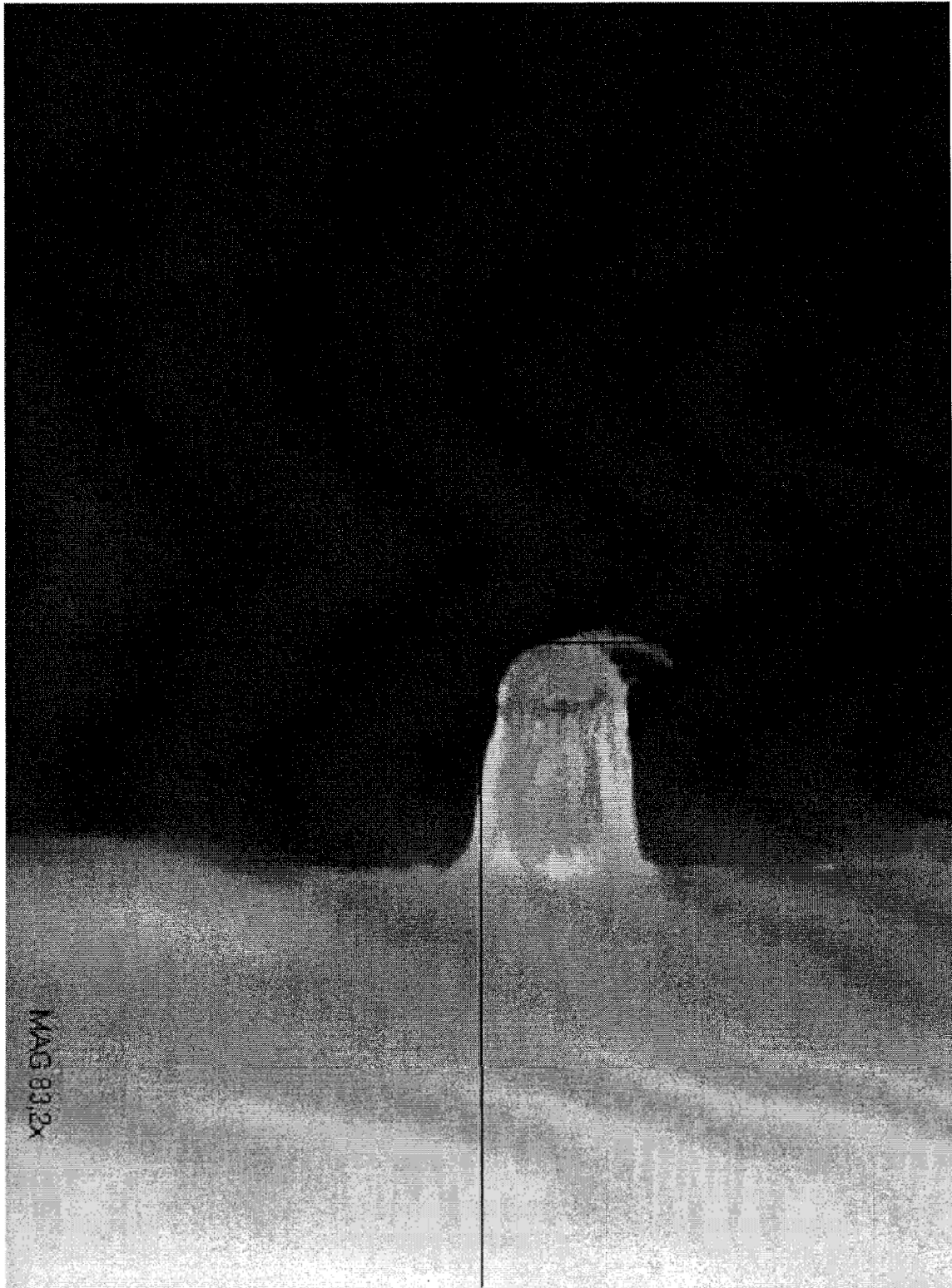


Figura 2

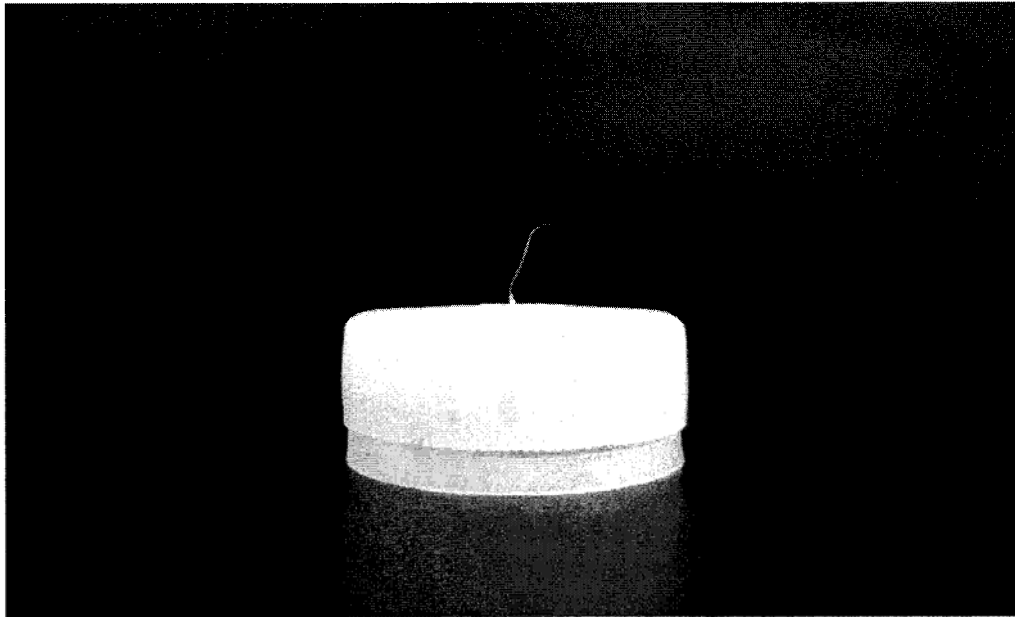


Figura 3

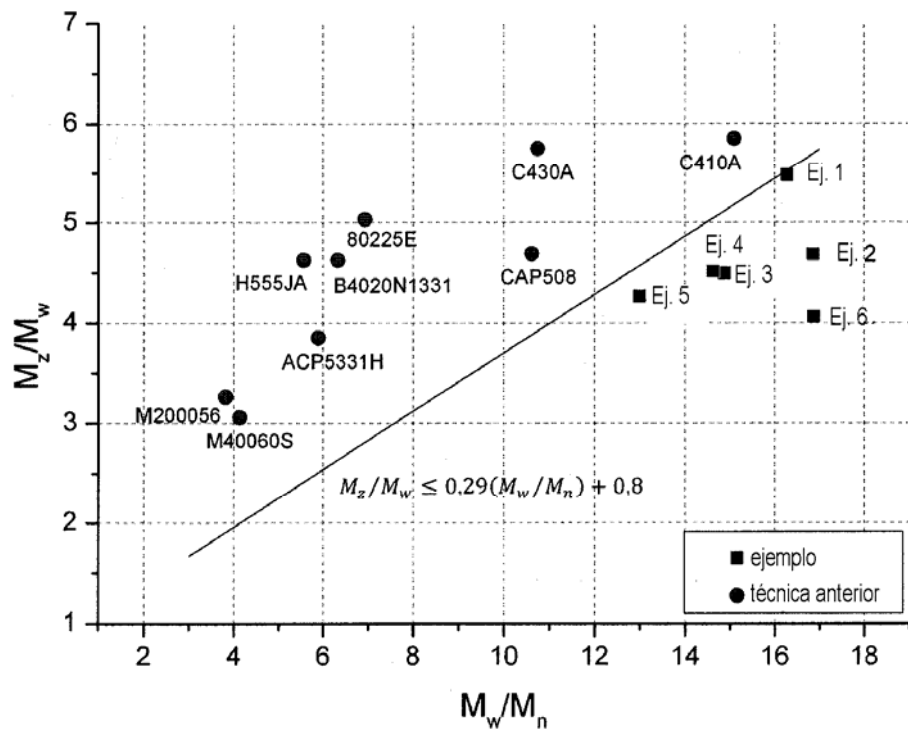


Figura 4  $M_z / M_w$  frente a  $M_w / M_n$

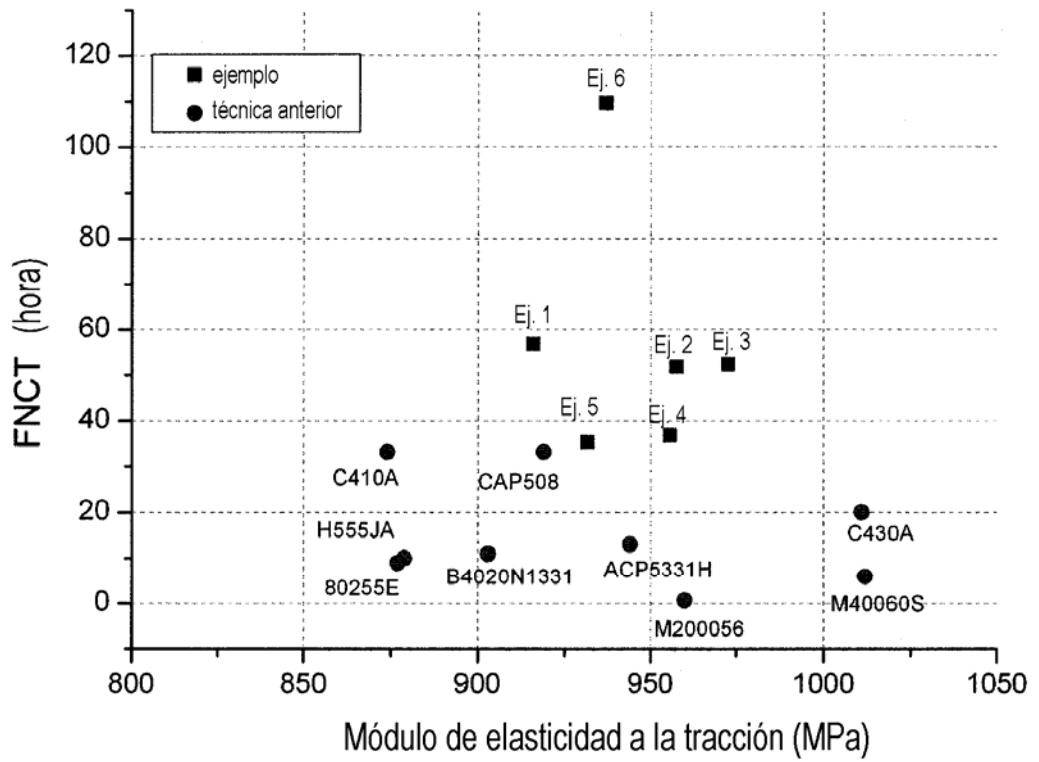


Figura 5 FNCT y módulo de elasticidad a la tracción