

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 632**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2014** **E 14200666 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** **EP 3040375**

54 Título: **HDPE**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2019

73 Titular/es:

**ABU DHABI POLYMERS CO. LTD (BOROUGE)
LLC. (50.0%)
Sheikh Khalifa Energy Complex, P.O. Box 6925,
Corniche Road
Abu Dhabi, AE y
BOREALIS AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BURYAK, ANDREY y
KUMAR, ASHISH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 713 632 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 de alta densidad para artículos moldeados por compresión o inyección, en particular para fabricar tapas y cierres. La presente invención también se refiere a un proceso para la producción de dicho polímero, a un proceso para la producción de un artículo moldeado por compresión o inyección que comprende dicho polímero y al uso de dicho polímero para la producción de un artículo moldeado por compresión o inyección tal como una tapa o un cierre.

10 El polietileno de la invención es un copolímero de polietileno de alta densidad multimodal con un equilibrio deseable de reología, procesamiento y propiedades mecánicas. Se encontró que la combinación específica de los parámetros de diseño de polímeros (por ejemplo, los pesos moleculares de las fracciones de menor y peso molecular más alto y su distribución, así como la división entre las fracciones y el MFR final y la densidad) proporcionan un polímero con
15 buen flujo, buena reología y buenas propiedades mecánicas, por ejemplo, en términos de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR), resistencia al impacto y dureza.

Antecedentes

20 El moldeo por inyección puede usarse para realizar una amplia variedad de artículos que incluyen artículos que tienen formas relativamente complejas y una gama de tamaños. El moldeo por inyección es adecuado, por ejemplo, para la fabricación de artículos usados como tapas y cierres para aplicaciones de alimentos y bebidas, tal como botellas que contienen bebidas carbonatadas o no carbonatadas, o para aplicaciones no alimentarias como envases para cosméticos y productos farmacéuticos.

25 El moldeo por inyección es un proceso de moldeo en el que se funde un polímero y a continuación se llena en un molde por inyección. Durante la inyección inicial, se usa una presión alta y se comprime el polímero fundido. De este modo, tras la inyección en el molde, el polímero fundido se expande inicialmente o se "relaja" para llenar el molde. El molde, sin embargo, se mantiene a una temperatura más baja que el polímero fundido. A medida que el polímero se
30 enfría, tiende a producirse una contracción. Para compensar este efecto, se aplica una contrapresión. A continuación, el polímero fundido se enfría aún más para permitir que el artículo moldeado se retire del molde sin provocar una deformación.

35 Una propiedad importante de un artículo moldeado por inyección es su resistencia al agrietamiento por estrés. Se apreciará que los artículos moldeados por inyección de la invención no deberían presentar una falla quebradiza y, por lo tanto, deberían poseer una alta resistencia al agrietamiento por tensión. Por lo tanto, los presentes inventores buscaron nuevos HDPE, desarrollados en particular para el mercado de tapas y cierres, que posean una resistencia al agrietamiento por tensión mejorada.

40 El HDPE también debería ofrecer artículos moldeados por inyección con alta resistencia al impacto por lo que los artículos resisten la caída y el transporte.

También es importante que los artículos producidos (por ejemplo, tapas o cierres) tengan suficiente resistencia mecánica (rigidez) lo que implica que la resina de HDPE debería tener una dureza suficiente.

45 Las mejoras en estas propiedades mecánicas no deben ser a expensas de la procesabilidad del polímero. La procesabilidad debe mantenerse o incluso mejorarse para satisfacer las necesidades del cliente. Los artículos moldeados por inyección se producen rápidamente y cualquier reducción en la procesabilidad puede aumentar los tiempos de ciclo y por lo tanto reducir la eficacia del proceso. Para lograr una alta velocidad de producción y, por lo tanto, un proceso con economía mejorada, es importante que la resina tenga un flujo muy bueno, en particular el flujo bajo presión (es decir, una buena reología).

50 Por lo tanto, se requiere que la resina de HDPE que se usa para producir una tapa o cierre de bebidas tenga un equilibrio de propiedades mecánicas y reológicas. La mejora de una de las propiedades anteriores, sin embargo, conduce a una reducción en otra propiedad igualmente valiosa. Por ejemplo, la dureza puede aumentarse aumentando la densidad del polímero. Desafortunadamente esto reducirá la resistencia a la propagación de grietas. Del mismo modo, el flujo de resina puede mejorarse aumentando su caudal de fusión, pero solo a expensas de la resistencia al impacto. Por lo tanto, no es fácil lograr las propiedades requeridas de equilibrio deseado.

60 La invención también se refiere a la preparación de artículos moldeados por compresión. El moldeo por compresión es un método de moldeo en el que el material de moldeo, en general precalentado, se coloca primero en una cavidad de molde abierta y calentada. El molde se cierra, se aplica presión para forzar al material a entrar en contacto con todas las zonas del molde, mientras que el calor y la presión se mantienen hasta que el material de moldeo se ha endurecido. En los procesos de moldeo por inyección, el polímero fundido fluye a altas velocidades de
65 cizallamiento y la capacidad de flujo medida por el flujo en espiral proporciona una buena indicación de cómo fluiría el polímero en el molde. En los procesos de moldeo por compresión la situación es diferente. Como el polímero fundido

no está sujeto a altas velocidades de cizallamiento, el flujo del polímero es proporcional al MFR de la resina. Es posible que un HDPE de MFR bajo tenga un flujo en espiral alto (debido a un adelgazamiento por cizallamiento alto) pero esto no necesariamente se traducirá en un buen flujo en un proceso de moldeo por compresión. A este respecto, el alto flujo de fusión de los ejemplos de la invención es beneficioso para lograr un buen flujo en un proceso de moldeo por compresión, mientras que un alto flujo en espiral proporciona una buena capacidad de flujo en un proceso de moldeo por inyección. Muchos ejemplos de la técnica anterior fallan a la hora de lograr tal combinación.

Los presentes inventores por lo tanto han ideado un copolímero de HDPE multimodal estrechamente definido que posee excelentes propiedades mecánicas, buen flujo para tanto el moldeo por compresión como por inyección y una alta capacidad de procesamiento.

Se conocen algunas composiciones de HDPE bimodal. En el documento EP-A-1, 565,525, los inventores describen un HDPE bimodal, preferentemente para aplicaciones de moldeo por soplado. Tiene un componente de alto peso molecular que posee una alta ramificación de cadena corta. Sin embargo, esto se logra usando un único catalizador de sitio y da como resultado una Mw/Mn estrecha. La Mw/Mn estrecha hace que estos polímeros sean menos procesables y tengan un flujo pobre.

El documento WO2010/022941 describe un HDPE para moldeo por inyección que posee una buena ESCR y un buen flujo. Sin embargo, el polímero se fabrica usando un catalizador de doble sitio oscuro y se basa en un catalizador que comprende un catalizador de un solo sitio y un catalizador a base de hierro. Un catalizador de este tipo no se favorece industrialmente, ya que un proceso que involucra un catalizador de doble sitio es necesariamente limitante ya que las condiciones no pueden variarse entre las etapas de polimerización. El polímero formado en el documento WO2010/022941 es uno basado en dos fracciones de copolímero y es imposible preparar un homopolímero/copolímero usando un catalizador de doble sitio como se describe en el documento WO2010/022941.

El documento WO2013/045663 describe un HDPE bimodal con bajo índice de fusión con buena rigidez y ESCR. Estos pueden usarse para tapas y cierres. Inusualmente, el polímero se fabrica con el componente de menor densidad en la primera etapa del proceso teniendo ese componente un índice de fusión bajo. En los ejemplos, no se mencionan condiciones experimentales ni comonomeros, aunque la mezcla final tiene un MFR₂ bajo.

El documento WO2014/180989 describe unos polímeros multimodales para la producción de tapas y cierres con excelentes propiedades de agrietamiento por tensión y de tracción que conducen a una reducción de cabello de ángel y puntas altas en la formación de tapas. Estos polímeros tienen un MFR bajo.

El documento JP4942525 describe una composición de resina de polietileno para una tapa de botella que tiene una excelente rigidez y una excelente propiedad de moldeo a alta velocidad que reduce la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental. El polímero es un HDPE multimodal que tiene componentes de homopolímero y copolímero y un MFR de 5,0 a 10,0 g/10 min, una densidad de 0,960 a 0,967 g/cm³, y una Mw/Mn de 8,0 a 12,0.

El documento WO03/039984 describe unas tapas de rosca fabricadas a partir de un polietileno bimodal en el que un homopolímero de etileno se combina con una fracción de copolímero de etileno. Las tapas poseen una buena ESCR, inyectabilidad y resistencia al impacto. Los polietilenos son en general de menor MFR₂ de lo que se requiere y están dirigidos principalmente a los tapas para bebidas carbonatadas. Tales tapas requieren una ESCR muy alta que se logra manteniendo el flujo de fusión y las densidades en un nivel inferior.

Los presentes inventores han descubierto que una combinación específica de propiedades conduce a un equilibrio ideal de propiedades mecánicas, propiedades reológicas y procesabilidad. Al fabricar un HDPE multimodal con alto índice de fusión que tiene una fracción de peso molecular más bajo de homopolímero de etileno en combinación con una fracción de copolímero de peso molecular más alto se obtienen excelentes propiedades. La invención se ha comparado con una amplia gama de calidades de HDPE de moldeo comerciales de densidades comparables para mostrar que las relaciones en la reivindicación 1 no son las que pueden encontrarse en polímeros comerciales y que producen las propiedades ventajosas destacadas anteriormente.

La combinación de flujo adaptado, buena dureza, buena reología y buen agrietamiento por tensión se logra usando una mezcla en la que el homopolímero de etileno de LMW tiene un índice de fusión muy alto (y por lo tanto de bajo Mw) y de alta densidad combinada con un componente de HMW que resulta en una densidad global y MFR₂ que es más alta que algunas soluciones convencionales. Sorprendentemente, a pesar de la mayor densidad, se mantiene una ESCR alta, que se espera que caiga. El flujo también está en el intervalo ideal para el moldeo por inyección. La invención es idealmente adecuada para fabricar tapas para recipientes de bebidas no carbonatadas ya que las composiciones de la invención proporcionan un muy buen equilibrio entre la capacidad de flujo, dureza y resistencia al agrietamiento por tensión.

Sumario de la invención

Visto desde un aspecto, la invención proporciona un copolímero de polietileno multimodal que comprende:

5 (I) de un 35 a un 55 % en peso de un componente de homopolímero de etileno de peso molecular más bajo que tiene un MFR₂ de 200 a 400 g/10 min;

(II) de un 45 a un 65 % en peso de un componente de copolímero de etileno de peso molecular más alto de etileno y al menos un comonomero de alfa olefina C3-12;

10 en el que dicho copolímero de polietileno multimodal tiene una densidad de 955 a 962 kg/m³, un MFR₂ de 3,0 a 4,9 g/10 min y una Mw/Mn de más de 9,0.

15 El copolímero de polietileno multimodal de la invención se fabrica mediante un catalizador Ziegler Natta.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un artículo moldeado por inyección o por compresión, tal como una tapa o un cierre, que comprende un copolímero de polietileno multimodal como se ha definido anteriormente en el presente documento. Dichas tapas o cierres pueden pesar desde 1 a 10 g.

20 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso del copolímero de polietileno multimodal como se ha definido anteriormente en el presente documento en la fabricación de un artículo moldeado por inyección o por compresión, tal como una tapa o un cierre.

25 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de polietileno multimodal como se ha definido anteriormente en el presente documento que comprende:

30 polimerizar etileno en presencia de un catalizador Ziegler Natta con el fin de formar dicho componente de homopolímero de etileno de peso molecular más bajo (I); y posteriormente polimerizar etileno y al menos un comonomero de alfa olefina C3-12 en presencia del componente (I) y en presencia del mismo catalizador Ziegler Natta con el fin de formar dicho componente de peso molecular más alto (II) y, por lo tanto, formar dicho copolímero de polietileno multimodal como se ha definido anteriormente en el presente documento.

35 La invención comprende además el moldeo por compresión o por inyección del producto de dicho proceso para formar un artículo, tal como una tapa o un cierre.

Definiciones

40 El copolímero de polietileno multimodal de la invención comprende un componente o fracción de homopolímero de etileno que contiene solo residuos de monómeros de etileno y un componente o fracción de copolímero de polietileno que comprende etileno copolimerizado con al menos una alfa olefina C3-12. Los términos componente y fracción pueden usarse indistintamente en el presente documento.

45 Todos los parámetros mencionados anteriormente y a continuación se miden de acuerdo con los métodos de prueba establecidos antes de los ejemplos.

Descripción detallada de la invención

50 Se ha descubierto que el copolímero de polietileno de alta densidad de acuerdo con la invención proporciona un material mejorado para la compresión o especialmente el moldeo por inyección, en particular para aplicaciones de tapas y cierres, que combina muy buenas propiedades mecánicas, por ejemplo en términos de ESCR, con excelente procesabilidad y flujo ideal, por ejemplo, en términos de índice de adelgazamiento por cizallamiento y flujo en espiral.

55 El polímero de la invención es un copolímero de etileno de alta densidad multimodal ya que contiene una fracción de copolímero de etileno. En una fracción de copolímero de etileno, la mayoría por mol de residuos monoméricos presentes se obtienen a partir de unidades monoméricas de etileno. La contribución del comonomero en el componente de HMW es preferentemente de hasta un 10 % en moles, más preferentemente de hasta un 5 % en moles en cualquier fracción de copolímero. Idealmente, sin embargo, hay niveles muy bajos de comonomero presente en cualquier fracción de copolímero, tal como de un 0,1 a un 3,0 % en moles, por ejemplo, de un 0,5 a un 2,0 % en moles.

60 El contenido de comonomero total en el copolímero de polietileno multimodal como un todo puede ser de un 0,05 a un 3,0 % en moles, por ejemplo, de un 0,1 a un 2,0 % en moles, preferentemente de un 0,2 a un 1,0 % en moles.

65 El monómero o monómeros copolimerizables presentes en cualquier componente de copolímero son comonomeros de alfa olefina C3-12, comonomeros etilénicamente insaturados específicamente individuales o múltiples, en particular alfa olefinas C3-12, tales como propeno, but-1-eno, hex-1-ene, oct-1-eno, y 4-metil-pent-1-eno. El uso de

1-hexeno y 1-buteno se prefiere específicamente. Idealmente solo hay un comonomero presente. Idealmente ese comonomero es el 1-buteno.

5 El polímero de la invención es multimodal y por lo tanto comprende al menos dos componentes. En general, se prefiere que el componente de peso molecular más alto (HMW) tenga un M_w de al menos 5000 veces más que el componente de peso molecular más bajo (LMW), tal como al menos 10000 veces más. Como alternativa, se ve que el MFR_2 del componente de HMW es más bajo que el MFR_2 del componente de LMW.

10 El HDPE de la invención es multimodal. En general, una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización que resultan en pesos moleculares diferentes (promedio en peso) y distribuciones de pesos moleculares para las fracciones, se denomina como "multimodal". Por consiguiente, en este sentido, las composiciones de la invención son polietilenos multimodales. El prefijo "multi" se relaciona con el número de fracciones de polímeros diferentes en las que se compone la composición. Por lo tanto, por ejemplo, una composición que consiste en dos fracciones solamente se llama "bimodal".

20 La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de un polietileno multimodal de este tipo mostrará dos o más máximos o al menos estará claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

25 Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso de múltiples etapas secuenciales, usando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de un polímero de este tipo, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto polimérico total resultante, en general, produciendo una curva con dos o más máximos distintos.

Se prefiere que el polímero de la invención sea bimodal.

30 El polímero de la invención tiene un MFR_2 de 3,0-4,9 g/10 min.

El polímero de la invención tiene preferentemente un MFR_5 de 11,0-18,0 g/10 min., preferentemente 12-16 g/10 min.

35 La densidad del copolímero de etileno multimodal es de 955 a 962 kg/m³. Los polímeros de la invención son, por lo tanto, polietilenos de alta densidad, HDPE. Más preferentemente, el polímero tiene una densidad de 956 a 962 kg/m³, tal como 956 a 960 kg/m³, especialmente 956 a 959 kg/m³. En ciertas realizaciones, la densidad del copolímero de la invención es inferior a 960 kg/m³.

40 Preferentemente, los polímeros de la invención poseen una ESCR de 20 horas o más, tal como 25 horas o más. Se prefiere una ESCR en el intervalo de 20 a 70 horas, especialmente de 25 a 59 horas.

45 Se apreciará que el peso molecular y la distribución molecular de los polímeros de la invención son importante. El polímero de polietileno 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 más de 9,0, más preferentemente más de 10,0, tal como de 10,0 a 20,0, preferentemente de 10,5 a 18,0.

El copolímero de etileno multimodal tiene preferentemente una M_w/M_n de 30,0 o por debajo, más preferentemente de 25,0 o por debajo, incluso más preferentemente de 20,0 o por debajo.

50 El peso molecular promedio en peso M_w del copolímero de etileno multimodal de la invención es preferentemente de al menos 50000, más preferentemente al menos 70000. Además, el M_w de la composición es preferentemente como máximo 200000, más preferentemente como máximo 150000.

55 El M_z del copolímero de polietileno multimodal de la invención es preferentemente de 300000 a 500000. La relación de M_z/M_w está preferentemente en el intervalo de 2,0 a 7,0, tal como de 3,5 a 5,5.

El índice de adelgazamiento por cizallamiento (SHI 2,7/210) puede ser al menos de 6,0, tal como al menos de 7,0. Idealmente, el SHI está en el intervalo de 7,0 a 18,0, preferentemente de 8,0 a 15,0.

60 La resistencia al impacto de Charpy medida a 23 °C puede ser de 4,0 a 10,0 kJ/m², tal como de 5,0 a 8,0 kJ/m².

65 Las propiedades de flujo del copolímero de polietileno multimodal de la invención son importantes. Demasiado poco flujo o demasiado flujo limita la utilidad del polietileno. A 190 °C, la longitud de flujo en espiral a 600 bares de presión puede ser de 9,0 a 15,0 cm, preferentemente de 10,0 a 14,0 cm. En las mismas condiciones de 190 °C a 1000 bares de presión, la longitud puede ser de 14,0 a 21,0 cm, preferentemente de 15,0 a 19,0 cm, especialmente de 16,0 a

19,0 cm. A una presión de 1400 bar, 190 °C, la longitud de flujo puede ser de 18,0 a 25,0 cm, preferentemente de 19,0 a 24,0 cm.

5 A 220 °C, la longitud de flujo a 600 bares puede ser de 10,0 a 15,0 cm, preferentemente de 11,0 a 14,0 cm. A 1000 bares, la longitud de flujo puede ser de 16,0 a 24,0 cm, preferentemente de 17,0 a 22,0 cm, especialmente de 17,5 a 20,0 cm. A 1400 bares, la longitud de flujo puede ser de 20,0 a 30,0 cm, preferentemente de 22,0 a 26,0 cm.

10 Es la combinación de alta densidad, alto MFR₂ general, alto MFR₂ en el componente de LMW y una amplia Mw/Mn lo que contribuye a las excelentes propiedades de flujo, buena reología y buena ESCR que se observan. El alto MFR final y el alto MFR de bucle son importantes para lograr unas buenas propiedades reológicas y, por consiguiente, buena fluidez tanto para el moldeo por inyección como por compresión. La alta densidad de LMW y el copolímero bimodal final, la bimodalidad (Mw/Mn) y el diseño de componente de homopolímero/copolímero (incluida la división) es importante para lograr una buena combinación de dureza-ESCR.

15 Como se ha observado anteriormente, los polímeros de la invención comprenden preferentemente un componente de peso molecular más bajo (I) y un componente de peso molecular más alto (II). La relación en peso de la fracción LMW (I) con la fracción HMW (II) en la composición está en el intervalo de 35:65 a 55:45, más preferentemente de 40:60 a 55:45, lo más preferentemente de 48:52 a 52:48. Se ha descubierto, por lo tanto, que los mejores resultados se obtienen cuando el componente de HMW está presente en aproximadamente el mismo porcentaje que el componente de LMW o incluso predomina, por ejemplo, de un 48 a un 52 % en peso del componente de HMW (II) y de un 52 a un 48 % en peso de fracción (I).

25 Por lo tanto, un polímero ideal es un componente de homopolímero de peso molecular más bajo (I) con un componente de peso molecular más alto (II) que es un componente 1-buteno de etileno.

30 La fracción de peso molecular más bajo (I) tiene un MFR₂ de 200 a 400 g/10 min. Se prefiere un intervalo de 250 a 350 g/10 min. Este alto MFR₂ en la fracción de LMW garantiza que hay una gran diferencia en Mw entre los componentes LMW y HMW y es importante para proporcionar al copolímero de polietileno multimodal de la invención las buenas propiedades reológicas y el flujo ideal, así como la buena ESCR que se observa.

La fracción (I) es un homopolímero de etileno con una densidad preferida de 965 a 975 kg/m³, preferentemente de 968 a 972 kg/m³.

35 El componente de HMW es un copolímero de etileno. Sus propiedades se eligen de tal manera que se logren la densidad final y el MFR deseados. Tiene un MFR₂ más bajo que el componente de LMW y una densidad más baja. Idealmente es un copolímero de etileno y 1-buteno.

40 Donde se proporcionen en el presente documento características de las fracciones (I) y/o (II) de la composición de la presente invención, estos valores son en general válidos para los casos en los que pueden medirse directamente en la fracción respectiva, por ejemplo, cuando la fracción se produce por separado o se produce en la primera etapa de un proceso de múltiples etapas. Sin embargo, la composición también puede producirse y preferentemente se produce en un proceso de múltiples etapas en el que, por ejemplo, las fracciones (I) y (II) se producen en etapas posteriores. En un caso de este tipo, las propiedades de las fracciones producidas en la segunda etapa (o etapas adicionales) del proceso de múltiples etapas pueden inferirse a partir de polímeros, que se producen por separado en una sola etapa aplicando condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura idéntica, presiones parciales de los reactivos/diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción) con respecto a la etapa del proceso de múltiples etapas en la que se produce la fracción, y usando un catalizador en el que no está presente ningún polímero producido anteriormente. Como alternativa, las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del proceso de múltiples etapas también pueden calcularse basándose en las propiedades de tanto la fracción producida en la etapa anterior como en el producto final, por ejemplo, de acuerdo con B. Hagström, Conferencia sobre procesamiento de polímeros (The Polymer Processing Society), Resúmenes extendidos y programa final, Gotemburgo, 19 al 21 de agosto de 1997, 4:13.

55 De este modo, aunque no directamente medibles en los productos de proceso de múltiples etapas, las propiedades de las fracciones producidas en etapas superiores de dicho proceso de múltiples etapas pueden determinarse aplicando uno o ambos de los métodos anteriores. Los expertos en la materia podrán seleccionar el método apropiado.

60 Un polietileno multimodal (por ejemplo bimodal) como se ha descrito anteriormente en el presente documento puede producirse mediante el mezclado mecánico de dos o más polietilenos (por ejemplo, polietilenos monomodales) que tienen máximos centrados diferentemente en sus distribuciones de peso molecular. Los polietilenos monomodales requeridos para la mezcla pueden estar disponibles comercialmente o pueden prepararse usando cualquier procedimiento convencional conocido por un experto en la materia. Cada uno de los polietilenos usados en una mezcla y/o la composición polimérica final pueden tener las propiedades descritas anteriormente en el presente documento para el componente de peso molecular más bajo y para el componente de peso molecular más alto de la composición, respectivamente.

Sin embargo, se prefiere que el copolímero de la invención se forme en un proceso de múltiples etapas. El proceso de la invención implica preferentemente:

polimerizar etileno con el fin de formar un componente homopolímero de peso molecular más bajo (I) como se define en el presente documento; y posteriormente

5 polimerizar etileno y al menos un comonómero de alfa olefina C3-12 en presencia del componente (I) con el fin de formar un componente de peso molecular más alto (II) y, por lo tanto, para formar el copolímero de polietileno multimodal deseado de la invención. El mismo catalizador Ziegler Natta se usa en ambas etapas del proceso y se transfiere desde la etapa (I) a la etapa (II) junto con el componente (I).

10 Se prefiere que al menos un componente se produzca en una reacción en fase gaseosa.

Más preferentemente, una de las fracciones (I) y (II) de la composición de polietileno, preferentemente la fracción (I), se produce en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle, y una de las fracciones (I) y (II), preferentemente la fracción (II), se produce en una reacción en fase gaseosa.

15 Preferentemente, la composición de polietileno multimodal puede producirse por polimerización usando unas condiciones que crean un producto de polímero multimodal (por ejemplo, bimodal) usando un sistema catalizador de Ziegler Natta que usa un proceso de polimerización de dos o más etapas, es decir, de múltiples etapas, con diferentes condiciones de proceso en diferentes etapas o zonas (por ejemplo, diferentes temperaturas, presiones, medio de polimerización, presiones parciales de hidrógeno, etc.).

20 Preferentemente, la composición multimodal (por ejemplo, bimodal) se produce mediante una polimerización de etileno de múltiples etapas, por ejemplo, usando una serie de reactores, con adición de comonómero opcional preferentemente solamente en el reactor(es) usado para la producción del componente(s) de peso molecular más alto/el más alto. Un proceso de múltiples etapas se define como un proceso de polimerización en el que se produce un polímero que comprende dos o más fracciones produciendo cada o al menos dos fracciones de polímero en una etapa de reacción separada, en general, con diferentes condiciones de reacción en cada etapa, en la presencia del producto de reacción de la etapa anterior que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización usadas en cada etapa pueden involucrar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno, por ejemplo, fase gaseosa, fase en suspensión, polimerizaciones en fase líquida, que usan reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de fase gaseosa, reactores por lotes, etc. (véase, por ejemplo, los documentos WO97/44371 y WO96/18662).

25 Las composiciones de polímero producidas en un proceso de múltiples etapas también se designan como mezclas "in-situ".

30 Esto se ha conocido previamente para producir los polímeros de olefinas multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en un proceso de múltiples etapas que comprende dos o más reactores conectados en serie. Como ejemplo de esta técnica anterior, puede mencionarse el documento EP 517 868, que se incorpora en este caso a modo de referencia en su totalidad, incluyendo todas sus realizaciones preferidas como se describen en el mismo, tal como un proceso de múltiples etapas preferido para la producción de la composición de polietileno de acuerdo con la invención.

35 Preferentemente, las etapas de polimerización principales del proceso de múltiples etapas para producir la composición de acuerdo con la invención son como se describen en el documento EP 517 868, es decir, la producción de las fracciones (I) y (II) se realiza como una combinación de una polimerización de suspensión para la fracción (I) y una polimerización en fase gaseosa para la fracción (II). La polimerización en suspensión se realiza preferentemente en un denominado reactor de bucle. Más preferido, la etapa de polimerización en suspensión precede a la etapa de fase gaseosa.

40 Opcional y ventajosamente, las etapas de polimerización principales pueden estar precedidas por una prepolimerización, en cuyo caso se produce hasta el 20 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, más preferentemente del 1 al 5 % en peso, de la composición total. El prepolímero es preferentemente un homopolímero de etileno (PE de alta densidad). En la prepolimerización, preferentemente todo el catalizador se carga en un reactor de bucle y la prepolimerización se realiza como una polimerización en suspensión. Una prepolimerización de este tipo conduce a que se produzcan menos partículas finas en los siguientes reactores y que se obtenga un producto más homogéneo al final. Cualquier prepolímero se considera una parte del componente de LMW en el presente documento.

45 El catalizador de polimerización es un catalizador de Ziegler-Natta (ZN). El catalizador puede soportarse, por ejemplo, con soportes convencionales que incluyen soportes a base de dicloruro de magnesio o sílice. Preferentemente, el catalizador es un catalizador de ZN, más preferentemente el catalizador es un catalizador de ZN soportado por sílice.

50 El catalizador de Ziegler-Natta comprende además preferentemente un compuesto de metal grupo 4 (numeración de grupo de acuerdo con el nuevo sistema IUPAC), preferentemente titanio, dicloruro de magnesio y aluminio.

El catalizador puede estar disponible comercialmente o puede producirse de acuerdo o de manera análoga a la bibliografía. Para la preparación del catalizador preferible utilizable 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 este caso como referencia, en particular con respecto a las realizaciones generales y preferidas de los catalizadores descritos en el mismo, así como a los métodos para la producción de los catalizadores. Los catalizadores de Ziegler-Natta específicamente preferidos se describen en el documento EP 0 810 235.

El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros procedentes de los dos o más reactores, formando entre sí las diferentes curvas de distribución de pesos moleculares de estos polímeros una curva de distribución de pesos moleculares que tiene un máximo ancho o dos o más máximos, es decir, el producto final es una mezcla de polímeros multimodales, tal como la mezcla bimodal.

Se prefiere que la resina 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 (I) y (II), comprendiendo opcionalmente además una pequeña fracción de prepolimerización en la cantidad como se ha descrito anteriormente. También se prefiere que esta mezcla de polímero bimodal se haya producido mediante polimerización como se ha descrito anteriormente en diferentes condiciones de polimerización en dos o más reactores de polimerización conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenidas de este modo, lo más preferido es que la polimerización se realice en una combinación de reactor de bucle/reactor de fase gaseosa.

Preferentemente, las condiciones de polimerización en el método preferido de dos etapas se eligen de tal manera que el polímero molecular comparativamente más bajo que no tiene contenido de comonomero se produce en una etapa, preferentemente la primera etapa, debido a un alto contenido de agente de transferencia de cadena (gas de hidrógeno), mientras que el polímero molecular más alto que tiene un contenido de comonomero se produce en otra etapa, preferentemente la segunda etapa.

En la realización preferente de la polimerización en un reactor de bucle seguido de un reactor de fase gaseosa, la temperatura de polimerización en el reactor de bucle es preferentemente de 85 a 115 °C, es preferentemente más de 90 a 105 °C, y lo es preferentemente más de 92 a 100 °C, y la temperatura en el reactor de fase gaseosa es preferentemente de 70 a 105 °C, es preferentemente más de 75 a 100 °C, y es lo más preferentemente de 82 a 97 °C.

Se añade un agente de transferencia de cadena, preferentemente hidrógeno, como se requiera para los reactores, y preferentemente de 100 a 800 moles de H₂/kmoles de etileno se añaden al reactor, cuando la fracción de LMW se produce en este reactor, y de 50 a 500 moles de H₂/kmoles de etileno se añaden al reactor de fase gaseosa cuando este reactor está produciendo la fracción de HMW.

En la producción de la composición de la presente invención, se aplica preferentemente una etapa de composición, en la que la composición de la resina base, es decir la mezcla, que normalmente se obtiene como un polvo de resina base del reactor, se extruye en una extrusora y a continuación se granula en bolitas de polímero de una manera conocida en la técnica.

La composición de polietileno, por ejemplo, en forma de gránulos, puede contener también cantidades menores de aditivos tales como pigmentos, agentes nucleantes, agentes antiestáticos, cargas, antioxidantes, etc., en general, en cantidades de hasta un 10 % en peso, preferentemente hasta un 5 % en peso.

Opcionalmente, pueden añadirse aditivos u otros componentes poliméricos a la composición durante la etapa de composición en la cantidad como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, la composición de la invención obtenida a partir del reactor se compone en la extrusora junto con aditivos de una manera conocida en la técnica.

El polímero de polietileno de la invención también puede combinarse con otros componentes poliméricos tales como otros polímeros de la invención, con otros HDPE o con otros polímeros tales como LLDPE o LDPE. Sin embargo, los artículos de la invención, tales como las tapas y los cierres, son preferentemente 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. El término consiste esencialmente en medios que el polímero de la invención es la única poliolefina "no aditiva" presente. Sin embargo, se apreciará que un artículo y también el polímero usado para fabricarlo pueden contener aditivos de polímeros convencionales, algunos de los cuales podrían estar soportados en una poliolefina (una denominada mezcla concentrada (masterbatch) que es bien conocida en la técnica). El término consiste esencialmente en que no excluye la presencia de dicho aditivo soportado.

Aplicaciones

Aún más, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección o por compresión, preferentemente una tapa o un cierre, que comprende una composición de polietileno como se ha descrito anteriormente y al uso de una composición de polietileno de este tipo para la producción de un artículo moldeado por inyección o por compresión, preferentemente una tapa o un cierre. Preferentemente, se fabrican artículos moldeados por inyección. La invención es idealmente adecuada para fabricar tapas para recipientes tales como agua sin gas. Por lo tanto, las tapas de la invención son ideales para botellas que contienen bebidas no carbonatadas, ya que las composiciones de la invención proporcionan un muy buen equilibrio entre la capacidad de flujo (flujo en espiral), la dureza y la resistencia al agrietamiento por tensión para esta aplicación.

El moldeo por inyección de la composición anteriormente descrita en el presente documento puede realizarse usando cualquier equipo de moldeo por inyección convencional. Un proceso típico de moldeo por inyección se puede realizar a una temperatura de 190 a 275 °C.

Aún más, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por compresión, preferentemente un artículo de tapa o de cierre, que comprende un polímero de polietileno como se ha descrito anteriormente y al uso de un polímero de polietileno de este tipo para la producción de un artículo moldeado por compresión, preferentemente una tapa o un cierre.

Preferentemente, la composición de la invención se usa para la producción de un artículo de tapas o de cierre.

Como se ha observado anteriormente, las tapas y cierres de la presente invención son ventajosos no solo debido a sus altas propiedades de ESCR, sino también debido a que un tienen flujo ideal.

Las tapas y cierres de la invención son de tamaño convencional, por lo tanto diseñados para botellas y similares. Tienen un diámetro exterior de aproximadamente 2 a 8 cm (medido a través de la parte superior sólida de la tapa) en función de la botella y provistos de una rosca. La altura de la tapa podría ser de 0,8 a 3 cm.

Las tapas y los cierres pueden estar provistos de tiras de rasgado a partir de las que la tapa se desprende durante la primera apertura, tal como se conoce bien en la técnica. Las tapas también pueden estar provistas de revestimientos.

Se apreciará que cualquier parámetro mencionado anteriormente se mide de acuerdo con la prueba detallada dada a continuación. En cualquier parámetro en el que se divulgue una realización más estrecha y más amplia, esas realizaciones se divulgan en relación con las realizaciones más estrechas y más amplias de otros parámetros.

La invención se describirá ahora haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Métodos de prueba:

Caudal de fusión

El caudal de fusión (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad de fusión del polímero. El MFR se determina a 190 °C. La carga en la que se determina el caudal de fusión se indica en general como un subíndice, por ejemplo, MFR₂ se mide con una carga de 2,16 kg (condición D), MFR₅ se mide con una carga de 5 kg (condición T) o MFR₂₁ se mide con una carga de 21,6 kg (condición G).

La cantidad de FRR (relación de caudal) es una indicación de la distribución de peso molecular e indica la proporción de caudales a diferentes cargas. Por lo tanto, FRR_{21/2} indica el valor de MFR₂₁/MFR₂.

Densidad

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

Para los fines de esta invención, la densidad de la mezcla puede calcularse a partir de las densidades de los componentes de acuerdo con:

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

donde

ρ_b es la densidad de la mezcla,
 w_i es la fracción en peso del componente "i" en la mezcla y
 ρ_i es la densidad del componente "i".

Peso molecular

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

5 Los promedios de peso molecular (Mz, Mw y Mn), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita por Mw/Mn (en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se determinan por cromatografía por permeación de gel (GPC) de acuerdo con las normas ISO 16014-1: 2003, ISO 16014-2: 2003, ISO 16014-4: 2003 y ASTM D 6474-12 que usan las siguientes fórmulas:

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

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

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (3)$$

10 Para un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i , donde A_i , y M_i son el área de corte cromatográfica pico y el peso molecular de poliolefina (MW), asociadas, respectivamente, con el volumen de elución, V_i , donde N es igual al número de puntos de datos obtenidos a partir del cromatograma entre los límites de integración.

15 Se usó un instrumento de GPC de alta temperatura, equipado con cualquier detector de infrarrojos (IR) (IR4 o IR5 de PolymerChar Valencia, España) o refractómetro diferencial (RI) de Agilent Technologies, equipado con columnas 3 x Agilent-PLgel Olexis y 1x Agilent PLgel Olexis Guard. Como la fase de disolvente y móvil se usó 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con 250 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol. 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 recopilación de datos se realizó usando el software Agilent Cirrus versión 3.3 o el software de control PolymerChar GPC-IR.

25 El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2: 2003) con 19 estándares de poliestireno de MWD estrecha (PS) en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11500 kg/mol. Los estándares de PS se disolvieron a temperatura ambiente durante varias horas. La conversión del peso molecular pico de poliestireno en pesos moleculares de poliolefina se realizó usando la ecuación de Mark Houwink y las siguientes constantes de Mark Houwink:

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

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

$$30 \quad K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PP} = 0,725$$

Un ajuste polinómico de tercer orden se usó para ajustar los datos de calibración.

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

Flujo en espiral: medido usando una máquina de moldeo por inyección Arburg: Arburg 320 C 600-250 etiqueta 87-LT-E03, molde de base Axxicon con inserto de molde espiral con un espesor de 1 mm y 5 mm de anchura.

40 Parámetros de procesamiento:

- La temperatura de fusión debería ser 190 °C y 220 °C
- Ciclo de inyección: tiempo de inyección incluyendo la retención: 15,5 s
- Tiempo de enfriamiento: 15 s
- 45 • Presión de retención: 600 bares, 1000 bares y 1400 bares
- Velocidad del tornillo: 33 rpm

ES 2 713 632 T3

- Velocidad de inyección: 50 mm/s
- Contrapresión 7 bares (presión del sistema)
- Amortiguador de fusión: 9 mm
- Temperatura de herramienta: 40 °C
- 5 • Punto de plastificación: 41 mm
- Punto de conmutación: 28 mm

La prueba de flujo en espiral se realizó de la siguiente forma:
Propiedades ajustadas de acuerdo con lo escrito anteriormente.

10 El cilindro se purgó muy bien antes de cada material.

La prueba comenzó cada vez y para cada material con la más alta presión de retención. La medición del flujo en espiral no se realizó antes de que la longitud del flujo fuera estable.

15 Se esperó al menos 10 tomas antes de leer la longitud del flujo, incluso podría ser estable antes.

Se midieron 5 espirales inyectadas y se calculó el promedio.

20 Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental

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

25 Resistencia al impacto de Charpy con muesca

La resistencia al impacto de Charpy con muesca se midió de acuerdo con la norma ISO 179/1 eA a 23 °C usando un espécimen de prueba moldeado por inyección (80 x 10 x 4 mm), moldeado como se describe en la norma EN ISO 1873-2.

30 Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de NMR

La espectroscopia de resonancia nuclear-magnética cuantitativa (RMN) se usó para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

35 El espectro de NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativo registrado en el estado fundido usando un espectrómetro de NMR Bruker Avance III 500 que opera a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de rotación de ángulo-mágico (MAS) de 7 mm optimizado para ^{13}C a 150 °C usando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Aproximadamente 200 mg de material se empaquetaron en un rotor MAS de zirconia de 7 mm de diámetro exterior y se hicieron rotar a 4 kHz. La excitación convencional de un solo pulso se empleó usando el NOE transitorio en los retardos de reciclado cortos de 3s {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {fillip05, griffin07}. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro. Esta configuración se eligió debido a su alta sensibilidad hacia los bajos contenidos de comonomero.

45 El espectro de NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativo se procesó y se integró y las propiedades cuantitativas se determinaron usando programas de automatización de análisis espectrales personalizados. Todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la señal de metileno a granel (δ^+) a 30,00 ppm {randall89}.

50 Se observaron señales de características correspondientes a la incorporación de 1-buteno (randall89) y a todos los contenidos calculados con respecto a todos los otros monómeros presentes en el polímero.

Se observaron señales características resultantes de la incorporación de 1-buteno aislado, es decir, secuencias de comonomero EEBEE. La incorporación de 1-buteno aislado se cuantificó usando la integral de la señal a 39,84 ppm asignada a los sitios *B2, teniendo en cuenta el número de sitios reportados por comonomero:

$$55 \quad B = I_{*B2}$$

Sin otras señales indicativas de otras secuencias de comonomeros, es decir, una incorporación de comonomeros consecutivos, se observó que el contenido total de comonomero de 1-buteno se calculó basándose únicamente en la cantidad de secuencias de 1-buteno aisladas:

$$60 \quad B_{\text{total}} = B$$

El contenido relativo de etileno se cuantificó usando la integral de las señales de metileno a granel (δ^+) a 30,00 ppm:

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

El contenido total de comonomero de etileno se calculó basándose en las señales de metileno a granel y contabilizando las unidades de etileno presentes en otras secuencias o grupos terminales de comonomero observados:

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

La fracción molar total de 1-buteno en el polímero se calcula a continuación como:

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

La incorporación de comonomero total de 1-buteno en porcentaje molar se calculó a partir de la fracción molar de la manera habitual:

$$B [mol\%] = 100 * fB$$

La incorporación de comonomero total de 1-buteno en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar de la manera convencional:

$$B [wt\%] = 100 * (fB * 56,11) / ((fB * 56,11) + (fH * 84,16) + ((1 - (fB + fH)) * 28,05))$$

klimke06

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, HW, Wilhelm, M., Macromol. Chem. Fis. 2006; 207: 382.

pollard04

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, HW, 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, JM, Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, SP, Mag. Res. en quim. 2007 45, S1, S198

Randall89

J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Fis. 1989, C29, 201.

Reología

La caracterización de polímeros fundidos mediante mediciones de cizallamiento dinámicas cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional con control de estrés Anton Paar MCR301, equipado con una geometría de placa paralela de 25 mm. Las mediciones se realizaron en placas moldeadas por compresión, usando una atmósfera de nitrógeno y configurando una tensión dentro del régimen viscoelástico lineal. Las pruebas de cizallamiento oscilatorio se realizaron a una temperatura T en °C (siendo T 230 °C para PP y 190 °C para PE) aplicando un intervalo de frecuencia entre 0,0154 y 500 rad/s y configurando un espacio de 1,2 mm.

En un experimento de cizallamiento dinámico, la sonda se sometió a una deformación homogénea a una tensión de cizallamiento de variación sinusoidal o tensión de cizallamiento (modo controlados de tensión y estrés, respectivamente). En un experimento de tensión controlada, la sonda se sometió a una tensión sinusoidal que puede expresarse por

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

Si la tensión aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de estrés sinusoidal resultante puede darse por

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

donde

σ_0 y γ_0 son las amplitudes de estrés y tensión, respectivamente

ω es la frecuencia angular

δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida entre la tensión aplicada y la respuesta al estrés) t es el tiempo.

Los resultados de pruebas dinámicas se expresan normalmente por medio de varias funciones reológicas diferentes, es decir, el módulo de almacenamiento de cizallamiento, G' , el módulo de pérdida de cizallamiento, G'' , el módulo de cizallamiento complejo, G^* , la viscosidad compleja de cizallamiento, η^* , la viscosidad de cizallamiento dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad compleja de cizallamiento, η'' , y la tangente de pérdida, $\tan \eta$, que pueden expresarse de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad [\text{Pa.s}] \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad [\text{Pa.s}] \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad [\text{Pa.s}] \quad (8)$$

Además de las funciones reológicas mencionadas anteriormente, también pueden determinarse otros parámetros reológicos, tal como el denominado índice de elasticidad $EI(x)$. El índice de elasticidad $EI(x)$ es el valor del módulo de almacenamiento, G' determinado para un valor del módulo de pérdida, G'' de x kPa y puede describirse mediante la ecuación 9.

$$EI(x) = G' \text{ para } (G'' = x \text{ kPa}) \quad [\text{Pa}] \quad (9)$$

Por ejemplo, el $EI(5 \text{ kPa})$ es el definido por el valor del módulo de almacenamiento G' , determinado por un valor de G'' igual a 5 kPa.

La determinación de los llamados índices de adelgazamiento por cizallamiento se realiza, tal como se describe en la ecuación 10.

$$SHI(x/y) = \frac{\text{Eta}^* \text{ para } (G^* = x \text{ kPa})}{\text{Eta}^* \text{ para } (G^* = y \text{ kPa})} \quad [\text{Pa}] \quad (10)$$

Por ejemplo, el $SHI(2,7/210)$ está definido por el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinada por un valor de G^* igual a 2,7 kPa, dividido por el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinada para un valor de G^* igual a 210 kPa. Los valores se determinan por medio de un procedimiento de interpolación de un solo punto, de acuerdo con lo definido por el software Rheoplus. En situaciones en las que no se alcanza experimentalmente un valor de G^* dado, el valor se determina por medio de una extrapolación, usando el mismo procedimiento que antes. En ambos

casos (interpolación o extrapolación), se aplicó la opción de Rheoplus “Interpolar y valores a x valores del parámetro” y el “tipo de interpolación logarítmica”.

Referencias:

- 5 [1] “Rheological characterization of polyethylene fractions” Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11° (1992), 1, 360-362
 [2] “The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene”, Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995
 10 [3] “Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers”, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, N.º 3, pág. 701-754, 1998

Experimental

15 Preparación del catalizador

Preparación compleja:

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

Preparación de componentes de catalizador sólido:

25 Se cargaron 275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tiene un tamaño medio de partícula de 20 mm) activados a 600 °C en nitrógeno en un reactor de preparación de catalizador. A continuación, se añadieron 411 kg de EADC al 20 % (2,0 mmol/g de sílice) diluidos en 555 litros de pentano al reactor a temperatura ambiente durante una hora. La temperatura se aumentó a continuación a 35 °C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50 °C durante 8,5 horas. A continuación, se añadieron 655 kg del complejo preparado como se ha descrito
 30 anteriormente (2 mmol Mg/g de sílice) a 23 °C durante diez minutos. Se añadieron 86 kg de pentano al reactor a 22 °C durante diez minutos. La suspensión se agitó durante 8 horas a 50 °C. Finalmente, se añadieron 52 kg de TiCl₄ durante 0,5 horas a 45 °C. La suspensión se agitó a 40 °C durante cinco horas. A continuación se secó el catalizador purgando con nitrógeno.

35 Los polímeros de la invención se prepararon como se indica en la Tabla 1 en un proceso Borstar (es decir, un bucle seguido por un procedimiento en fase gaseosa) usando el catalizador anterior y cocatalizador TEAL:

Tabla 1

	Lot	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
A1 - PREPOLI				
Temperatura	°C	70	70	70
Presión	Bar	62	60	62
Alimentación de catalizador	g/h	19,8	18,9	15,4
Alimentación de cocatalizador	g/h	6,0	6,8	3,1
Alimentación de C2	kg/h	2,0	2,0	2,0
Alimentación de H2	g/h	4,8	4,8	4,8
Alimentación de C3	kg/h	42	42	43
Velocidad de producción	kg/h	1,9	1,9	1,9
División	% en peso	2	2	2
A2 - Bucle				
Temperatura	°C	95	95	95
Presión	Bar	57	56	57
Alimentación de cocatalizador A2	g/h	7,5	6,8	3,2
Alimentación de C2	kg/h	44	43	38

	Lot	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Alimentación de H2	g/h	107	110	93
Alimentación de C4	kg/h	0,0	0,0	0,0
Alimentación de C3	kg/h	84	80	82
Relación H2/C2	mol/kmol	328	321	369
Velocidad de producción	kg/h	40,7	40,2	36,1
División	% en peso	49	44	38
MFR 190 °C 2,16 kg	g/10 min	269	272	290
Densidad	kg/m ³	≈ 971	971	≈971
A3 - GPR				
Temperatura	°C	85	85	85
Presión	Bar	20	20	20
Alimentación de C2	kg/h	50	61	77
Alimentación de H2	g/h	90	168	300
Alimentación de C4	kg/h	1,7	2,0	2,1
Relación H2/C2	mol/kmol	141	168	243
Relación C4/C2	mol/kmol	66	56	45
Velocidad de producción	kg/h	40,8	49,8	56
División	% en peso	49	54	60
Comonomero		C4	C4	C4
PROPIEDADES FINALES	Gránulo			
MFR 190 °C 2.16 kg	g/10 min	4,3	4,3	4,4
MFR 190 °C 5.0 kg	g/10 min	14,8	14,3	14,7
Densidad por balance	kg/m ³	957,4	958,0	957,3

5 La Tabla 2, a continuación, muestra la comparación de los ejemplos de la invención con algunas calidades de HDPE anteriores disponibles comercialmente destinadas a la producción de cierres de bebidas. Puede concluirse que ninguno de los productos de la competencia tiene un equilibrio óptimo de propiedades reológicas y mecánicas requeridas para la producción de cierres de bebidas. La mejor combinación de propiedades se logra mediante el ejemplo inventivo número 1.

Calidades de la competencia:

- 10 1. ACP5331H (Basell),
 2. M200056 (Sabic),
 3. C430A (Samsung)
 4. CC453 (Sabic)
 15 5. HDPE bimodal comercial

Tabla 2. Comparación de ejemplos inventivos con algunas calidades comerciales anteriores

	% en peso fracción de HMW	MFR ₂ g/10 min	MFR ₃ g/10 min	Densidad kg/m ³	Composición Mn (fracción de LMW)	Composición Mw (fracción de LMW)	Composición MZ	Mw/Mn (fracción de LMW)	Mz/Mw	SHI 2.7/210	CIS (23 °C) kJ/m ²
Ej. Inv. 1	49	4,3	14,8	957,4	7445 (4500)	83100 (26550)	409500	11,2 (5,9)	4,9	13,2	6,5
Ej. Inv. 2	54	4,3	14,3	958	8055 (4800)	83500 (28800)	418000	10,4 (6,0)	4,5	11,8	6,7
Ej. Inv. 3	60	4,4	14,7	957,3	9115	84050	396000	9,2	4,7	9,7	6,8
M200056		21	57	956,4	12527	47900	156290	3,8	3,26	3,3	3,8
CC453		4,3	12	951,3						3,7	
C430A		1,8	6,1	957,3	9475	101860	585390	10,8	5,75	17,5	10,1
ACP5331H		2,1	6,4	955,4	15472	91161	351027	5,9	3,85	6,5	17,5
HDPE bimodal comercial		4		954							
	Campana ESCR	Longitud de flujo 600 bar, cm	Longitud de flujo 1000 bar, cm	Longitud de flujo 1400 bar, cm	Longitud de flujo 600 bar, cm	Longitud de flujo 1000 bar, cm	Longitud de flujo 1400 bar, cm	Inconvenientes			
		190 °C	190 °C	190 °C	220 °C	220 °C	220 °C				
Ej. Inv. 1	41	12,2	17,7	22,9	13,5	19,3	24,8				
Ej. Inv. 2	28	11,6	16,9	21,9	13	18,7	23,7				
Ej. Inv. 3	37	11,4	16,4	20,9	12,7	18,2	23,2				
M200056	1,2*	13,7	19	24,5	15,7	21,1	26,4	Bajo impacto, baja resistencia al agrietamiento por tensión			
CC453		8,8	12,2	15,1				Flujo pobre, dureza insuficiente (densidad)			
C430A		9,8	14,3	19,1	11,3	16,4	21,4	Flujo insuficiente			

	% en peso fracción de HMW	MFR ₂ g/10 min	MFR ₅ g/10 min	Densidad kg/m ³	Composición Min (fracción de LMW)	Composición Mw (fracción de LMW)	Composición Mz	Mw/Mn (fracción de LMW)	Mz/Mw	SHI 2.7/210	CIS (23 °C) kJ/m ²
ACP5331H		7,8	11,4	15,4	9,5	13,5	17,5	Flujo pobre, dureza insuficiente (densidad)			
HDPE bimodal comercial		11,2	15,8	20,8	12,9	18,2	23,5	Flujo pobre, dureza insuficiente (densidad)			

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de polietileno multimodal que comprende:
- 5 (I) de un 35 a un 55 % en peso de un componente de homopolímero de etileno de peso molecular más bajo que tiene un MFR₂ de 200 a 400 g/10 min;
(II) de un 45 a un 65 % en peso de un componente de copolímero de etileno de peso molecular más alto de etileno y al menos un comonomero de alfa olefina C3-12;
- 10 en el que dicho copolímero de polietileno multimodal tiene una densidad de 955 a 962 kg/m³, un MFR₂ de 3,0 a 4,9 g/10 min y una Mw/Mn de más de 9,0.
2. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una Mw/Mn de más de 10,0.
- 15 3. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, preparado usando un catalizador Ziegler Natta.
4. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho componente de copolímero HMW comprende al menos una alfa olefina C3-12, preferentemente but-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno.
- 20 5. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene de un 45 a un 60 % en peso, preferentemente de un 48 a un 52 % en peso de un componente de HMW (II) y de un 40 a un 55 % en peso, preferentemente de un 52 a un 48 % en peso de un componente de LMW (I).
- 25 6. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un índice de adelgazamiento por cizallamiento (SHI 2,7/210) en el intervalo de 7,0 a 18,0, preferentemente de 8,0 a 15,0.
- 30 7. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho copolímero es un copolímero con el comonomero 1-buteno.
8. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un ESCR de más de 20 horas, tal como de 20 a 59 horas.
- 35 9. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una resistencia al impacto de Charpy medida a 23 °C de 4,0 a 10,0 kJ/m², tal como de 5,0 a 8,0 kJ/m².
- 40 10. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la longitud de flujo en espiral en condiciones de 190 °C a 1000 bares de presión es de 14,0 a 21,0 cm, preferentemente de 16,0 a 19,0 cm y/o la longitud de flujo en espiral en condiciones de 220 °C a 1000 bares es de 16,0 a 24,0 cm, preferentemente de 17,5 a 20,0 cm.
- 45 11. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una densidad de 956 a 962 kg/m³, preferentemente de 956 a 959 kg/m³.
12. Un copolímero de polietileno multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- 50 (I) de un 40 a un 55 % en peso de un componente de homopolímero de etileno de peso molecular más bajo que tiene un MFR₂ de 200 a 400 g/10 min;
(II) de un 45 a un 60 % en peso de un componente de copolímero de etileno de peso molecular más alto de etileno y al menos un comonomero de alfa olefina C3-12;
- 55 en el que dicho copolímero de polietileno multimodal tiene una densidad de 956 a 959 kg/m³, un MFR₂ de 3,0 a 4,9 g/10 min, un ESCR de 20 a 59 horas, un SHI (2,7/210) de 8,0 a 15,0 y una Mw/Mn de más de 9,0; preferentemente en el que la longitud de flujo en espiral en condiciones de 190 °C a 1000 bares de presión es de 16,0 a 21,0 cm; y/o la longitud de flujo en espiral en condiciones de 220 °C a 1000 bares es de 17,5 a 20,0 cm.
- 60 13. Un artículo moldeado por inyección o por compresión, tal como una tapa o un cierre, por ejemplo, para un envase de bebida no carbonatada, que comprende un copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12.
- 65 14. Uso del copolímero 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 una tapa o un cierre, por ejemplo, para un envase de bebida no carbonatada.

15. Un proceso para la preparación de un copolímero de polietileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, que comprende:
- 5 polimerizar etileno en presencia de un catalizador Ziegler Natta con el fin de formar de un 35 a un 55 % en peso de un componente de homopolímero de etileno de peso molecular más bajo que tiene un MFR₂ de 200 a 400 g/10 min; y posteriormente
- polimerizar etileno y al menos un comonomero de alfa olefina C3-12 en presencia del componente (I) y en presencia del mismo catalizador Ziegler Natta con el fin de formar de un 65 a un 45 % en peso de un componente de peso molecular más alto (II).