



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 186**

51 Int. Cl.:
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04026098 .6**
86 Fecha de presentación : **03.11.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1655336**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

54 Título: **Composición de polietileno multimodal para tapas moldeadas por inyección y dispositivos de cierre.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Nord-Varhaug, Katrin;**
Eggen, Svein Staal y
Fell, Hans Jörg

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 277 186 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).

ES 2 277 186 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno multimodal para tapas moldeadas por inyección y dispositivos de cierre.

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno para artículos moldeados por inyección, en particular para tapas y artículos de cierre. Además, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de dicha composición, a un artículo moldeado por inyección que comprende dicha composición y al uso de dicha composición para la producción de un artículo moldeado por inyección.

10 El moldeo por inyección se puede utilizar para fabricar una amplia variedad de artículos que incluyen artículos que tienen formas relativamente complejas y un rango de tamaños. El moldeo por inyección es, por ejemplo, apropiado para la fabricación de artículos utilizados como tapas y cierres para aplicaciones en comida o bebida, tales como para botellas que contienen bebidas carbonatadas o no carbonatadas, o para aplicaciones no alimenticias como los envases para cosméticos y productos farmacéuticos.

15 El moldeo por inyección es un proceso de moldeo en el que un polímero se funde y, a continuación, mediante inyección se rellena un molde. Durante la inyección inicial, se utiliza una presión elevada y se comprime el polímero fundido. De esta manera, tras la inyección en el molde, el polímero fundido se expande inicialmente o "se relaja" para llenar el molde. Sin embargo, el molde se encuentra a una temperatura inferior que el polímero fundido, por lo tanto a medida que el polímero fundido se enfría, tiende a producirse contracción. Para compensar este efecto, puede inyectarse lentamente más polímero fundido en el molde. A continuación, el polímero fundido se enfría adicionalmente para permitir que el artículo moldeado se pueda extraer del molde sin causar deformaciones.

20 Una propiedad importante del polímero a modelar por inyección es por lo tanto su reología. La reología es una medida de flujo no Newtoniano en fusión y es crucial en el moldeo por inyección que el polímero fundido tenga un flujo dentro de ciertos límites para asegurar que las propiedades del producto final son las deseables. Por ejemplo, el flujo del polímero fundido debe ser suficientemente elevado para permitir que fluya a todas las áreas del molde y, de esta manera, formar un artículo con la forma deseada. Además, cuanto más elevado es el flujo del polímero fundido, mayor es la velocidad a la que se puede inyectar en el molde y más corto es el tiempo del proceso.

30 Los polietilenos utilizados convencionalmente para el moldeo por inyección son aquellos que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha para alcanzar la resistencia al impacto y la rigidez deseadas, en sacrificio de las buenas propiedades de fluidez. De esta manera, para mejorar las propiedades de fluidez, se han fabricado polietilenos con una distribución de pesos moleculares más amplia o con un peso molecular promedio inferior (MFR_2 más elevado). Sin embargo, los polímeros que tienen distribuciones de pesos moleculares amplias tienden a producir productos que tienen una rigidez más baja y propiedades de impacto escasas, y los polímeros con peso molecular inferior tienden a producir productos que tienen una resistencia al impacto baja y bajas características de resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente (ESCR). De este modo, se reducen las prestaciones de artículos moldeados por inyección fabricados con dichos polímeros en aplicaciones, tales como tapas y cierres en los que, por ejemplo, la rigidez y la ESCR son importantes.

45 Una manera con la que se ha tratado este problema es calentar el polímero de moldeo a una temperatura mayor antes de la inyección. Dado que la fluidez aumenta con el incremento de la temperatura, esto permite que los polímeros que tienen propiedades de fluidez más bajas, pero una rigidez y resistencia al impacto mejores, se usen en un proceso de moldeo por inyección. La desventaja de esta estrategia, sin embargo, es que el polímero fundido necesita un periodo de tiempo mucho más largo para enfriarse tras rellenar el molde con el fin de alcanzar una temperatura a la que el artículo moldeado se puede extraer del molde sin deformarse. Durante este largo tiempo de enfriamiento es mucho más probable que se produzca contracción. Además, se pueden producir muchos menos artículos por unidad de tiempo y la productividad disminuye significativamente.

50 Por lo tanto existe la necesidad de una composición de polímero adecuada para utilizarse en moldeo por inyección, en particular para aplicaciones en tapas y cierres, que da a conocer una combinación, por un lado, de propiedades de fluidez superiores que permitan un proceso fácil incluso a temperaturas bajas y, por lo tanto, que permita una mayor productividad (salida), y, por otro lado, propiedades mecánicas excelentes que incluyen una rigidez excelente, una fluencia baja, una durabilidad elevada, una contracción baja y un grado de resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente (ESCR) elevado.

60 Además, especialmente con respecto a las aplicaciones alimenticias de tapas y cierres, es importante que la composición tenga buenas propiedades de sabor y olor.

Se enfatiza que aunque estas propiedades son contrarias entre sí, como mínimo, en parte, por ejemplo, una fluidez elevada y una ESCR elevada, deben cumplirse cada una de ellas para proporcionar una composición de polietileno para el moldeo por inyección.

65 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que disponiendo una composición de polietileno que tiene una distribución de pesos moleculares particular, de manera que se consigue una relación específica entre el índice de fluidificación por cizalla o el flujo en espiral y la velocidad de flujo en fusión de la composición, se consigue, tras el moldeo de inyección, una composición que no sólo tiene una reología excelente, es decir propiedades de flujo, si-

ES 2 277 186 T3

no también buenas propiedades mecánicas, tales como la rigidez y la ESCR. Además, la composición también tiene buenas propiedades de sabor y olor.

Por consiguiente, la presente invención da a conocer en una primera realización una composición de polietileno, en la que:

(i) la composición tiene un MFR_2 de 0,1 a 100 g/10 min,

(ii) el índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$ y el log MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$SHI_{(1,100)} \geq -10,58 \log MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 12,94, \text{ y}$$

(iii) la composición tiene una resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente ESCR de 10 horas o más.

Preferentemente, en la composición según la primera realización, el flujo en espiral y el MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$\text{Flujo en espiral}_{(1000 \text{ bar})}[\text{cm}] \geq 2MFR_2 [g/10 \text{ min}]\text{cm}/(g/10 \text{ min}) + 41$$

La presente invención da a conocer en una segunda realización una composición de polietileno, en la que:

(i) la composición tiene un MFR_2 de 0,1 a 100 g/10 min, y

(ii) el flujo en espiral y el MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$\text{Flujo en espiral}_{(1000 \text{ bar})}[\text{cm}] \geq 2MFR_2 [g/10 \text{ min}]\text{cm}/(g/10 \text{ min}) + 41,$$

(iii) y la composición tiene una resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente ESCR de 10 horas o más.

Se ha observado que las composiciones de polietileno según la presente invención dan a conocer un material mejorado y adecuado para el moldeo por inyección, en particular para aplicaciones de tapas y cierres, que combina propiedades de fluidez muy buenas con propiedades mecánicas excelentes, tales como una rigidez elevada. Al mismo tiempo, las composiciones según la presente invención muestran una buena ESCR y los artículos moldeados por inyección producidos con las mismas muestran una deformación baja y buenas propiedades de sabor y olor. Debido a las excelentes propiedades de fluidez de las composiciones, se puede conseguir un mayor rendimiento en el moldeo por inyección, se pueden utilizar moldes más complejos y/o se pueden utilizar temperaturas de moldeo inferiores que conducen, entre otras cosas, a una menor degradación del polímero.

Por copolímeros de etileno se entiende un polímero del cual la mayor parte del peso deriva de las unidades monoméricas de etileno. La contribución del comonomero preferentemente es de hasta un 10% por mol, más preferentemente hasta un 5% por mol, y puede derivar de otros monómeros copolimerizables, generalmente C_{3-20} , especialmente C_{3-10} , comonomeros, particularmente comonomeros etilénicamente insaturados de manera única o múltiple, en particular α -olefinas C_{3-10} tales como el propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, etc.

A continuación, se describen las características preferentes para ambas realizaciones de la composición de polietileno según la presente invención.

La composición de la presente invención comprende preferentemente

(A) una primera fracción de homo- o copolímero de etileno, y

(B) una segunda fracción homo- o copolímero de etileno, en las que

(iv) la fracción (A) tiene un peso molecular promedio inferior que la fracción (B).

Habitualmente, se hace referencia como "multimodal" a una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno, las cuales se han producido en diferentes condiciones de polimerización dando lugar a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de pesos moleculares para las fracciones. Por consiguiente, en este sentido, las composiciones de la presente invención son polietilenos multimodales. El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones de polímeros diferentes de las que consiste la composición. De esta manera, por ejemplo, una composición que sólo consiste en dos fracciones se llama "bimodal".

ES 2 277 186 T3

La forma de la curva de la distribución de los pesos moleculares, es decir, la apariencia del gráfico de la fracción del peso del polímero en función de su peso molecular, de dicho polietileno multimodal, mostrará dos o más máximos o, como mínimo, será claramente más ancha en comparación con las curvas de las fracciones individuales.

5 Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso con varias etapas secuenciales, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando condiciones diferentes en cada reactor, las fracciones del polímero producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una de ellas, su propia distribución de pesos moleculares y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de la distribución de pesos moleculares de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de pesos moleculares para el producto de polímero resultante
10 total, produciendo habitualmente una curva con dos o más máximos diferenciados.

En una realización preferente adicional, el índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$ y el log MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$15 \quad SHI_{(1,100)} \geq -10,58 \log MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 13,94, \text{ y}$$

más preferentemente el índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$ y el log MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$20 \quad SHI_{(1,100)} \geq -10,58 \log MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 14,94.$$

Más preferentemente, el índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$ y el log MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$25 \quad SHI_{(1,100)} \leq -12,44 \log MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 30,5, \text{ y}$$

más preferentemente el índice de fluidificación por cizalla SHI y el log MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$30 \quad SHI_{(1,100)} \leq -12,44 \log MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 25,5.$$

35 La composición tiene preferentemente un índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$, como mínimo, de 4, más preferentemente, como mínimo, de 5, aún más preferentemente, como mínimo, de 6, aún más preferentemente, como mínimo, de 8, y lo más preferentemente, como mínimo, de 9.

40 La composición tiene preferentemente un índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$, como máximo, de 40, más preferentemente, como máximo, de 30, y lo más preferentemente, como máximo, de 25.

Preferentemente, el índice de fluidificación por cizalla SHI y el MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$45 \quad SHI_{(1,100)} \geq -1,44 MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 14,$$

más preferentemente el índice de fluidificación por cizalla SHI y el MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$50 \quad SHI_{(1,100)} \geq -1,44 MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 15, \text{ y}$$

lo más preferentemente es que el índice de fluidificación por cizalla SHI y el MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$55 \quad SHI_{(1,100)} \geq -1,44 MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 16.$$

60 Además, el índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$ y el MFR_2 de la composición cumplen preferentemente la siguiente relación:

$$SHI_{(1,100)} \leq -1,69 MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 32, \text{ y}$$

65 más preferentemente el índice de fluidificación por cizalla SHI y el MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$SHI_{(1,100)} \leq -1,69 MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 27.$$

ES 2 277 186 T3

En una realización preferente adicional, el flujo en espiral_(1000 bar) y el MFR₂ de la composición según la presente invención cumplen preferentemente la siguiente relación:

$$\text{Flujo en espiral}_{(1000 \text{ bar})} [\text{cm}] \geq 2\text{MFR}_2 [\text{g}/10 \text{ min}]\text{cm}/(\text{g}/10 \text{ min}) + 42$$

y más preferentemente el flujo en espiral_(1000 bar) y el MFR₂ de la composición según la presente invención cumplen la siguiente relación:

$$\text{Flujo en espiral}_{(1000 \text{ bar})} [\text{cm}] \geq 2\text{MFR}_2 [\text{g}/10 \text{ min}]\text{cm}/(\text{g}/10 \text{ min}) + 43.$$

En una realización preferente adicional, el flujo en espiral_(1000 bar) y el MFR₂ de la composición según la invención cumplen preferentemente la siguiente relación:

$$\text{Flujo en espiral}_{(1000 \text{ bar})} [\text{cm}] \leq 2\text{MFR}_2 [\text{g}/\text{min}]\text{cm}/(\text{g}/10 \text{ min}) + 53.$$

El flujo en espiral a 600 bar (flujo en espiral_(600 bar)) de las composiciones, que se mide tal como se explica en detalle a continuación, es preferentemente de 25 cm o superior, más preferentemente de 27 cm o superior y lo más preferentemente de 30 cm o superior.

Además, el flujo en espiral_(600 bar) de las composiciones es preferentemente de 40 cm o inferior, más preferentemente de 38 cm o inferior.

El flujo en espiral a 1000 bar (flujo en espiral_(1000 bar)) de las composiciones es preferentemente de 38 cm o superior, más preferentemente de 40 cm o superior y lo más preferentemente de 42 cm o más.

Además, el flujo en espiral_(1000 bar) de las composiciones es preferentemente de 60 cm o inferior, más preferentemente de 55 cm o inferior.

El flujo en espiral a 1400 bar (flujo en espiral_(1400 bar)) es preferentemente de, como mínimo, 50 cm, más preferentemente, como mínimo, de 53 cm, aún más preferentemente, como mínimo, de 56 cm, y lo más preferentemente, como mínimo, de 59 cm.

Además, el flujo en espiral_(1400 bar) es preferentemente de 75 cm o inferior, más preferentemente de 70 cm o inferior.

La composición tiene preferentemente un MFR₂ de 0,3 o superior, más preferentemente de 0,5 o superior.

Además, la composición tiene preferentemente un MFR₂ de 50 o inferior, más preferentemente de 15 o inferior.

La composición tiene preferentemente una resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente ESCR de 20 horas o superior, más preferentemente de 40 horas o superior, más preferentemente de 60 horas o superior, aún más preferentemente de 75 horas o superior, y los más preferentemente de 100 horas o superior.

La densidad de la composición es preferentemente de 930 kg/m³ o superior, más preferentemente de 940 kg/m³ o superior, aún más preferentemente de 945 kg/m³ o superior, aún más preferentemente de 950 kg/m³ o superior, aún más preferentemente de 952 kg/m³ o superior, y lo más preferentemente de 954 kg/m³ o superior.

Además, la densidad de la composición es preferentemente de 980 kg/m³ o inferior, y más preferentemente de 975 kg/m³ o inferior.

Preferentemente, la composición de la presente invención tiene un módulo de elasticidad a la tracción de, como mínimo, 800 MPa, más preferentemente, como mínimo, de 825 MPa, más preferentemente, como mínimo, de 850 MPa y lo más preferentemente, como mínimo, de 850 MPa. Habitualmente, un límite superior para el módulo de elasticidad a la tracción es 1500 MPa. Un intervalo habitual para el módulo de elasticidad a la tracción es de 825 a 1200 MPa.

Preferentemente, la composición de la presente invención tiene una resistencia al impacto Charpy (23°C) de 4 kJ/m² o superior, más preferentemente de 5 kJ/m² o superior, aún más preferentemente de 7 kJ/m² o superior y lo más preferentemente de 8 kJ/m² o superior. Habitualmente, las composiciones tienen una resistencia al impacto Charpy (23°C) de hasta 30 kJ/m², más preferentemente de hasta 40 kJ/m².

Además, las composiciones tienen preferentemente una resistencia al impacto Charpy (-20°C) de 4 kJ/m² o superior, superior preferentemente de 5 kJ/m². Habitualmente, las composiciones tienen una resistencia al impacto Charpy (-20°C) de hasta 15 kJ/m², superior preferentemente de hasta 20 kJ/m².

ES 2 277 186 T3

La composición de polietileno tiene preferentemente una distribución de pesos moleculares MWD, siendo la proporción del peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n , de 10 o superior, más preferentemente de 15 o superior, aún más preferentemente de 17 o superior, aún más preferentemente de 20 o superior, y más preferentemente 22 o superior.

Además, la composición preferentemente tiene una MWD de 60 o inferior, más preferentemente de 40 o inferior y más preferentemente de 35 o inferior.

El peso molecular promedio en peso M_w de la composición es preferentemente, como mínimo, de 50 kD, más preferentemente, como mínimo, 80 kD, y más preferentemente, como mínimo, 100 kD. Además, el M_w de la composición es, como máximo, preferentemente 250 kD, más preferentemente 230 kD.

La composición preferentemente tiene una cristalinidad del 55 al 90%, preferentemente del 65 al 90%. La cristalinidad se determina mediante análisis por DSC.

Preferentemente, el punto de fusión cristalino de la composición está entre 125 y 140°C según se determina mediante análisis por DSC.

Más preferentemente, la proporción en peso de la fracción (A) con respecto a la fracción (B) en la composición está en el intervalo de 30:70 a 70:30, más preferentemente de 35:65 a 65:35, más preferentemente de 40:60 a 60:40.

Las fracciones (A) y (B) pueden ser ambos copolímeros de etileno u homopolímeros de etileno, aunque preferentemente, como mínimo, una de las fracciones es un copolímero de etileno.

Preferentemente, la composición comprende un homopolímero de etileno y un componente de copolímero de etileno.

Cuando uno de los componentes es un homopolímero de etileno, éste es preferentemente el componente con el menor peso molecular promedio en peso (M_w), es decir, la fracción (A).

La fracción (A) de menor peso molecular tiene preferentemente un MFR₂ de 10 g/10 min o superior, más preferentemente de 50 g/10 min o superior, y más preferentemente 100 g/10 min o superior.

Además, la fracción (A) tiene preferentemente un MFR₂ de 1000 g/10 min o inferior, preferentemente de 800 g/10 min o inferior, y más preferentemente 600 g/10 min o inferior.

El peso molecular promedio en peso M_w de la fracción (A) es preferentemente de 10 kD o superior, más preferentemente de 20 kD o superior.

Además, el M_w de la fracción (A) es preferentemente de 90 kD o inferior, más preferentemente de 80 kD o superior, y más preferentemente de 70 kD o inferior.

Preferentemente, la fracción (A) es un homo- o copolímero de etileno con una densidad, como mínimo, de 965 kg/m³.

Más preferentemente, la fracción (A) es un homopolímero de etileno.

La fracción (B) de mayor peso molecular tiene preferentemente un M_w de 60 kD o superior, más preferentemente de 100 kD o superior.

Además, la fracción (B) tiene preferentemente un M_w de 500 kD o inferior, más preferentemente de 400 kD o inferior.

Preferentemente, la fracción (B) es un homo- o copolímero de etileno con una densidad inferior a 965 kg/m³.

Más preferentemente, la fracción (B) es un copolímero. Debe observarse que el término copolímero de etileno se utiliza en la presente invención para referirse a un polietileno que deriva de etileno y uno o más comonómeros copolimerizables. Preferentemente, el componente o componentes de copolímero de la composición de la presente invención contendrán, como mínimo, un 0,001% molar, más preferentemente, como mínimo, un 0,005% molar, y lo más preferentemente, como mínimo, 0,01% molar de unidades de comonómero que no son etileno. Además, preferentemente el copolímero contiene, como máximo, un 0,3 % molar de dichas unidades de comonómero.

Los copolímeros de etileno preferentes utilizan alfa-olefinas (por ejemplo, alfa-olefinas C₃₋₁₂) como comonómeros. Entre los ejemplos de alfa-olefinas adecuadas se incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. El 1-buteno es un comonómero especialmente preferente.

ES 2 277 186 T3

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

5 En la presente invención cuando se mencionan las características de las fracciones (A) y/o (B) de la composición de la presente invención, estos valores son válidos generalmente para los casos en los que se pueden medir directamente en la fracción respectiva, por ejemplo, cuando la fracción se produce de forma separada o se produce en la primera etapa de un proceso con varias etapas.

10 Sin embargo, la composición también se puede producir y preferentemente se produce en un proceso con varias etapas, en el que las fracciones (A) y (B) se producen en las etapas posteriores. En dicho caso, las propiedades de las fracciones producidas en la segunda etapa (o etapas posteriores) del proceso con varias etapas se pueden inferir de polímeros, que se producen de forma separada en una única etapa mediante la aplicación de condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura, presiones parciales de los reactivos/diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción idénticos) con respecto a la etapa del proceso con varias etapas en la que se produce la fracción, y mediante la utilización de un catalizador en el que no está presente polímero producido previamente. Alternativamente, se pueden calcular también las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del proceso con varias etapas, por ejemplo, según B. Hagström, "Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme", Gotemburgo, 19 al 21 de Agosto, 1997, 4:13.

20 De este modo, las propiedades de las fracciones producidas en etapas más elevadas de dicho proceso con varias etapas, aunque no son medibles directamente en los productos del proceso con varias etapas, se pueden determinar mediante la aplicación de alguno o ambos métodos anteriores. El técnico en la materia será capaz de seleccionar el método apropiado.

25 Un polietileno multimodal (por ejemplo, bimodal), tal como se ha descrito anteriormente en la presente invención, se puede producir mediante mezclado mecánico de dos o más polietilenos (por ejemplo, polietilenos monomodales) que tienen un máximo centrado de forma diferente en sus MWD. De este modo, visto desde un aspecto adicional, la invención da a conocer un proceso para la preparación de una composición de polietileno tal como se ha descrito anteriormente, que comprende la mezcla de dos o más polietilenos (por ejemplo, polietilenos monomodales) que tienen un máximo centrado de forma diferente en sus distribuciones de pesos moleculares. El mezclado se puede llevar a cabo en cualquier aparato de mezcla convencional.

30 Los polietilenos monomodales requeridos para mezclar pueden estar disponibles comercialmente o se pueden preparar utilizando cualquier procedimiento convencional conocido para el técnico en la materia. Cada uno de los polietilenos utilizados en una mezcla y/o la composición de polímero final puede tener las propiedades tal como se han descrito anteriormente para el componente de peso molecular inferior, el componente de peso molecular superior y la composición, respectivamente.

40 La composición de polietileno según la presente invención, en la realización preferente, en la que la composición comprende

(A) una primera fracción de homo- o copolímero de etileno, y

45 (B) una segunda fracción de homo- o copolímero de etileno,

en la que la fracción (A) tiene un peso molecular promedio inferior que la fracción (B), se produce preferentemente de manera que, como mínimo, una de las fracciones (A) y (B), preferentemente (B), se produce en una reacción en fase gaseosa.

50 Más preferentemente, una de las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno, preferentemente la fracción (A), se produce en una reacción en emulsión, preferentemente en un reactor tubular, y una de las fracciones (A) y (B), preferentemente la fracción (B), se produce en una reacción en fase gaseosa.

55 Preferentemente, la composición de polietileno multimodal se puede producir mediante polimerización utilizando las condiciones que crean un producto polímero multimodal (por ejemplo, bimodal), por ejemplo, utilizando un sistema catalizador o mezcla con dos o más sitios catalíticos diferentes, cada sitio obtenido de su propio precursor de sitio catalítico, o utilizando dos o más etapas, es decir, con varias etapas, proceso de polimerización con diferentes condiciones de proceso en las diferentes etapas o zonas (por ejemplo, temperaturas, presiones, medios de polimerización, presiones parciales de hidrógeno diferentes, etc.).

60 Preferentemente, la composición multimodal (por ejemplo, bimodal) se produce mediante una polimerización de etileno con varias etapas, por ejemplo, utilizando una serie de reactores, con una adición de comonómero opcional preferentemente solamente en el reactor o reactores utilizados para la producción del componente o componentes de peso molecular superior o el más elevado o utilizando comonómeros distintos en cada etapa. Un proceso con varias etapas se define como un proceso de polimerización en el que un polímero que comprende dos o más fracciones se produce mediante la producción de cada uno o, como mínimo, dos fracciones de polímeros en una etapa de reacción separada, habitualmente con diferentes condiciones de reacción en cada etapa, en presencia del producto de reacción

ES 2 277 186 T3

de la etapa previa que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización utilizadas en cada etapa pueden implicar reacciones de homopolimerización o copolimerización de etileno convencionales, por ejemplo, polimerizaciones en fase gaseosa, en fase en emulsión, en fase líquida, utilizando reactores convencionales, por ejemplo, reactores tubulares, reactores en fase gaseosa, reactores discontinuos, etc. (véase, por ejemplo, WO 97/44371 y WO96/18662).

Las composiciones de polímeros producidas en un proceso con varias etapas también se denominan como mezclas “*in situ*”.

Por consiguiente, es preferente que las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno se produzcan en diferentes etapas de un proceso con varias etapas.

Preferentemente, el proceso con varias etapas comprende, como mínimo, una etapa en fase gaseosa en la que, preferentemente, se produce la fracción (B).

Más preferentemente, la fracción (B) se produce en una etapa posterior en presencia de fracción (A) que se ha producido en una etapa anterior.

Previamente ya se conocía la producción de polímeros de olefina multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en un proceso con varias etapas que comprende dos o más reactores conectados en serie. Como ejemplo de esta técnica anterior, se puede mencionar la Patente EP 517868, que se incorpora a modo de referencia en su totalidad, incluyendo todas sus realizaciones preferentes tal como se describen en la misma, como un proceso con varias etapas preferente para la producción de la composición de polietileno según la presente invención.

Preferentemente, las principales etapas de la polimerización del proceso con varias etapas para producir la composición según la presente invención son tales como las descritas en la Patente EP 517868, es decir, la producción de las fracciones (A) y (B) se lleva a cabo como una combinación de polimerización en emulsión para la fracción (A)/polimerización en fase gaseosa para la fracción (B). La polimerización en emulsión se realiza preferentemente en el denominado reactor tubular. Más preferentemente, la etapa de polimerización en emulsión precede a la etapa de fase gaseosa.

Opcionalmente y de forma ventajosa, las principales etapas de polimerización pueden estar precedidas por una prepolimerización, en cuyo caso se produce hasta un 20% en peso, preferentemente de un 1 a un 10% en peso, más preferentemente de un 1 a un 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 tubular y la prepolimerización se realiza como una polimerización en emulsión. Dicha prepolimerización conduce a la producción de partículas menos finas en los siguientes reactores y la obtención al final de un producto más homogéneo.

Entre los catalizadores de polimerización se incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como Ziegler-Natta (ZN), metallocenos, no-metallocenos, catalizadores de Cr, etc. El catalizador se puede soportar, por ejemplo, con soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes basados en dicloruro de magnesio. Preferentemente, el catalizador es un catalizador de ZN, más preferentemente el catalizador es un catalizador de ZN no soportado en sílice, y lo más preferentemente catalizador de ZN basado en $MgCl_2$.

El catalizador de Ziegler-Natta comprende además preferentemente un compuesto metálico del grupo 4 (número de grupo según el nuevo sistema de la IUPAC), preferentemente titanio, dicloruro de magnesio y aluminio.

El catalizador puede estar disponible comercialmente o se puede producir según o de forma análoga a la literatura. Para la preparación del catalizador preferente utilizable en la presente invención se hace referencia en los documentos WO2004055068 y WO2004055069 de Borealis, EP 0688794 y EP 0810235. El contenido de estos documentos se incorpora por referencia en su totalidad en la presente invención, en particular con respecto a las realizaciones generales y todas las preferentes de los catalizadores descritos en la presente invención, así como los métodos para la producción de los catalizadores. Los catalizadores Ziegler-Natta particularmente preferentes se describen en el documento EP 0810235.

El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros de dos o más reactores, formando en conjunto las curvas de distribución de pesos moleculares diferentes de estos polímeros una curva de distribución de pesos moleculares que tiene un máximo amplio o dos o más máximos, es decir, el producto final es una mezcla de polímeros bimodales o multimodales.

Se prefiere que la resina base, es decir, la totalidad de los constituyentes poliméricos de la composición según la presente invención, sea una mezcla de polietilenos bimodales que consisten en fracciones (A) y (B), opcionalmente comprendan además una pequeña fracción de prepolimerización en la cantidad tal como se ha descrito anteriormente. También se prefiere que esta mezcla de polímeros bimodales se produzca mediante la polimerización, tal como se ha descrito anteriormente, bajo diferentes condiciones de polimerización en dos o más reactores conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenidas de esta manera, lo más preferente es que la polimerización se lleve a cabo en una combinación de reactor tubular/reactor en fase gaseosa.

ES 2 277 186 T3

Preferentemente, las condiciones de polimerización en el método de dos etapas preferente se eligen de manera que el polímero de peso molecular comparativamente bajo, que no tiene contenido de comonomero, se produce en una etapa, preferentemente la primera etapa, debido a un contenido elevado de agente de transferencia de cadena (gas hidrógeno), mientras que el polímero de peso molecular elevado, que tiene un contenido de comonomero, se produce en otra etapa, preferentemente la segunda etapa. No obstante, el orden de estas etapas se puede invertir.

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

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

Preferentemente, la resina base de la composición de polietileno se produce con una velocidad, como mínimo, de 5 toneladas/h, más preferentemente, como mínimo, 10 toneladas/hora, y más preferentemente, como mínimo, 15 toneladas/hora.

En la producción de la composición de la presente invención, se aplica preferentemente una etapa de combinación, en la que la composición de la resina base, es decir, la mezcla, que se obtiene habitualmente como un polvo de resina base del reactor, se extruye en un extrusor y, a continuación, se granula en forma de gránulos de polímeros de una manera conocida en la técnica.

Opcionalmente, se pueden añadir aditivos u otros componentes de polímero a la composición durante la etapa de combinación en la cantidad descrita anteriormente. Preferentemente, la composición de la presente invención obtenida a partir del reactor se combina en el extrusor junto con aditivos de una manera conocida en la técnica.

El extrusor puede ser, por ejemplo, cualquier extrusor utilizado convencionalmente. Como ejemplo de un extrusor para la presente etapa de combinación, se puede utilizar aquellas proporcionadas por Japan steel works, Kobe steel o Farrel-Pomini, por ejemplo, JSW 460P.

En una realización, la etapa de extrusión se lleva a cabo utilizando velocidades de producción de, como mínimo, 400, como mínimo, 500, como mínimo, 1000 kg/h en dicha etapa de combinación.

En otra realización, la etapa de combinación se puede realizar con una velocidad de producción de, como mínimo, 5 toneladas/hora, preferentemente, como mínimo, 15 toneladas/hora, más preferentemente, como mínimo, 20 ó 25 toneladas/hora o incluso, como mínimo, 30 o más toneladas/hora, tales como, como mínimo, 50, tal como 1-50, preferentemente 5-40, 10-50, en algunas realizaciones 10-25 toneladas/hora.

Alternativamente, durante la etapa de combinación pueden desearse velocidades de producción de, como mínimo, 20 toneladas/hora, preferentemente, como mínimo, 25 toneladas/hora, incluso, como mínimo, 30 toneladas/hora, por ejemplo, 25-40 toneladas/hora.

Preferentemente, en dicha etapa de extrusión, un SEI (entrada de energía específica) total del extrusor puede ser, como mínimo, de 150, 150-400, 200-350, 200-300 kWh/tonelada.

Se sabe que la temperatura del polímero fundido puede variar en el extrusor, la temperatura de fusión más elevada (máxima) de la composición en el extrusor durante la etapa de extrusión es habitualmente de más de 150°C, de forma apropiada entre 200 y 350°C, preferentemente de 250 a 310°C, más preferentemente de 250 a 300°C.

Además, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección, preferentemente tapas o artículos de cierre, que comprende una composición de polietileno, tal como se ha descrito anteriormente, y se refiere asimismo a la utilización de dicha composición de polietileno para la producción de un artículo moldeado por inyección, preferentemente una tapa o cierre.

El moldeo por inyección de la composición descrita en la presente invención se puede llevar a cabo utilizando cualquier equipo de moldeo por inyección convencional. Un proceso de moldeo por inyección habitual se puede llevar a cabo a una temperatura de 190 a 275°C.

Además, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por compresión, preferentemente tapas o artículos de cierre, que comprende una composición de polietileno, tal como se ha descrito anteriormente, y a la utilización de dicha composición de polietileno para la producción de un artículo moldeado por compresión, preferentemente una tapa o cierre.

Preferentemente, la composición de la presente invención se utiliza para la producción de una tapa o artículo de cierre.

Experimentación y Ejemplos1. *Definiciones y métodos de medición*5 a) *Peso molecular*

El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares ($MWD = M_w/M_n$, en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante el método basado en la ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters 150 CV plus con una columna 3 x HT&E styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El grupo de columnas se calibró utilizando patrones de PS de calibración universal con una MWD estrecha (la constante de Mark Howings K: $9,54 \cdot 10^{-5}$ y a: 0,725 para PS, y K: $3,92 \cdot 10^{-4}$ y a: 0,725 para PE). La proporción de M_w y M_n es una medición de la amplitud de la distribución, ya que cada una está influida por el extremo opuesto de la “población”.

15 b) *Densidad*

Todas las densidades se midieron según la norma ISO 1183/D.

20 c) *Índice de fluidez*

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, de la capacidad de proceso del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C y se puede determinar a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) o 21,6 kg (MFR₂₁).

25

d) *Índice de fluidificación por cizalla SHI*

Las mediciones reológicas dinámicas se realizaron con reómetro, concretamente Rheometrics RDA-II QC, sobre muestras moldeadas por compresión bajo atmósfera de nitrógeno a 190°C utilizando placas de un diámetro de 25 mm y un espacio de 1,2 mm en la geometría de las placas. Los experimentos de cizalla oscilatoria se realizaron en el intervalo de viscosidad lineal de tensión a las frecuencias de 0,05 a 300 rad/s (ISO 6721-1).

30

Los valores del módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G^*) y la viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω). Se utiliza η (100 rad/s) como abreviatura de la viscosidad compleja a una velocidad de cizalla de 100 rad/s.

35

El índice de fluidificación por cizalla (SHI), que se correlaciona con la MWD y es independiente de M_w , se calculó según Heino (“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^a (1992), 1, 360-362, y “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).

40

El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades complejas $\eta^*_{(1)}$ y $\eta^*_{(100)}$ a una tensión de cizalla constante de 1 kPa y 100 kPa, respectivamente. El índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1/100)}$ se define como la proporción de las dos viscosidades $\eta^*_{(1)}$ y $\eta^*_{(100)}$.

45

Las definiciones y condiciones de medición también se describen en detalle en la página 8 línea 29 a página 11 línea 25 del documento WO00/22040.

50

e) *Resistencia al impacto Charpy*

La resistencia al impacto Charpy se determinó según la norma ISO 179:2000 en muestras con muescas en forma de V a 23°C (resistencia al impacto Charpy (23°C)) y -20°C (resistencia al impacto Charpy (-20°C)).

55

f) *Flujo en espiral*

La Prueba de espiral se llevó a cabo utilizando un aparato por moldeo de inyección Engel ES330/65 cc90 con un molde en espiral y una presión de 600, 1000 ó 1400 bar.

60

Diámetro de husillo: 35 mm

Desplazamiento máximo del pistón: 150 cm³

Presión de inyección específica: 600, 1000 ó 1400 bar.

65

Forma de la herramienta: forma ovalada; proporcionada por Axxicon; grosor de 2 mm, anchura: 5 mm

ES 2 277 186 T3

Temperatura en la precámara y la matriz: 230°C

Temperatura en la zona 2/zona 3/zona 4/zona 5: 230°C/ 230°C/225°C/200°C

5 Ciclo de inyección: tiempo de inyección incluyendo el mantenimiento: 10 s

Tiempo de enfriamiento: 15 s

10 Presión de inyección: continúa a partir de la longitud predeterminada del material de prueba

Presión de permanencia = presión de inyección

Velocidad del husillo: 30 rpm

15 Presión del sistema: 10 bar

Recorrido de dosificación: debería elegirse de manera que el husillo se pare 20 mm antes de su posición final al final de la presión de permanencia

20 Temperatura de la herramienta: 40°C

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

25 g) *Resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente*

La resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente (ESCR) se determinó según ASTM 1693, condición B a 50°C y utilizando un 10% de Igepal co-630.

30 h) *Propiedades de elasticidad a la tracción*

Las propiedades de elasticidad a la tracción se midieron en las muestras moldeadas por inyección según la ISO 527-2:1993. El módulo de elasticidad a la tracción se midió a una velocidad de 1 mm/min.

2. Ejemplos

35 Las composiciones de polietileno 1 a 5, según la presente invención, se produjeron utilizando el siguiente procedimiento.

40 En un reactor tubular de 500 dm³, trabajando a 95°C y 57 bar, se introdujeron 37 kg/hora de etileno, 59 kg/hora de propano, 53 g/hora de hidrógeno y el catalizador de polimerización *Lynx 200*, un catalizador que contiene titanio soportado en MgCl₂ disponible en Engelhard Corporation Pasadena, U.S.A. en una cantidad tal que la producción de PE fue de 36 kg PE/hora.

45 El polímero (que contenía el catalizador activo) se separó del medio de reacción y se transfirió a un reactor en fase gaseosa, trabajando a 95°C y 20 bar, al que se añadieron hidrógeno adicional, etileno y comonomero de 1-buteno para producir un polietileno a 30 kg/hora. Las condiciones de reacción aplicadas y las propiedades de los materiales se enumeran en las Tablas I y II.

50 En la Tabla II, también se evaluaron tres composiciones de polietileno disponibles comercialmente (Ejemplos comparativos 6, 7 y 8).

55 Las muestras de prueba (huesos de perro) se produjeron a partir de todas las composiciones mediante el moldeo por inyección en un Engel ES 330/65 cc90. Las muestras de prueba se realizaron según la ISO 294. La temperatura de la fusión fue de 210°C, y la herramienta mantuvo una temperatura de 40°C manteniendo la presión a 25 s y un tiempo de ciclo total de 45 s.

60 Los datos de la Tabla II muestran que la composición de la presente invención tiene un índice de fluidificación por cizalla mucho más elevado que el HDPE unimodal o bimodal convencional utilizado para el moldeo por inyección, pero, a la vez, produce artículos moldeados por inyección con buenas propiedades mecánicas. De acuerdo con ello, la composición descrita en la presente invención será más fácil se moldear por inyección y facilitará rendimientos elevados, a la vez que se producen productos moldeados por inyección de calidad elevada.

65

ES 2 277 186 T3

TABLA I

		1	2	3	4	5
Reactor tubular						
Temperatura	°C	95	95	95	95	95
Presión	Bar	57	57	57	57	57
[C ₂]	% molar	2,1	2,1	2,1	2	2,6
Proporción H ₂ /C ₂	Mol/kmol	402	426	427	420	335
MFR ₂	g/10 min	330	400	400	390	320
Densidad	kg/m ³	> 965	> 965	> 965	> 965	> 965
Reactor en fase gaseosa						
Temperatura	°C	95	95	95	95	95
[C ₂]	% molar	8	10	8	8	11
Proporción H ₂ /C ₂	Mol/kmol	189	221	249	239	165
Proporción C ₄ /C ₂ *	Mol/kmol	42	37	13	18	20
División	% en peso	45	51	45	45	40

* En todos los ejemplos 1-buteno era el comonomero que se añadió al reactor en fase gaseosa. Todas las muestras tenían un contenido de 1-buteno del 0,2 % en peso.

ES 2 277 186 T3

TABLA II

	1	2	3	4	5	6 Comp.	7 Comp.	8 Comp.
MFR ₂ (190°C, 2,16 kg) (g/10 min)	1,5	1,2	1,1	1,5	2,3	2,2	1,9	2,4
MFR ₂ (190°C, 5 kg) (g/10 min)	6,4	4,8	4,4	6,6	8,8			
MWD	26			26		8,9	6,7	7,1
Mw (kD)	190			180		160	150	135
Densidad (kg/m ³)	957,5	956,5	960,9	960	960,4	951,4	953,1	953
SHI (1-100)	22	17	23	20	14	5,1	4,3	4,4
-10,58 log MFR ₂ [g/10 min]/(g/10 min) + 12,94	11,06	12,09	12,50	11,06	9,08	9,28	10,21	8,92
Prueba de espiral 600 bar (cm)	34,4	30,5	31,2	33,1	36	27,5	24	26
Prueba de espiral 1000 bar (cm)	49,3	43,7	46,1	49	51,4	41,3	35,3	37,5
2MFR ₂ [g/10 min]cm/(g/10 min) + 41	44	43,4	43,2	44	45,6	45,4	44,8	45,8
Prueba de espiral 1400 bar (cm)	63,7	57,6	60,3	64,1	67,1			
Propiedades de la muestra de prueba moldeada por inyección								
ESCR-B (h)	110	75	45	80	45		19	19
Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	940	910	1020	1000	940	870	860	860
Eta (100 rad/s) (Pas)	717	855	830	731	767			978
Charpy (23°C)	8,7	12	15	9,9	8,8			
Charpy (-20°C)	5,4	6,7	7,3	6,3	5,5			

ES 2 277 186 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno, en la que

(i) la composición tiene un MFR_2 de 0,1 a 100 g/10 min,

(ii) el índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$ y el log MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$SHI_{(1,100)} \geq -10,58 \log MFR_2 [g/10 \text{ min}]/(g/10 \text{ min}) + 12,94,$$

(iii) la composición tiene una resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente ESCR de 10 horas o más.

2. Composición de polietileno, en la que

(i) la composición tiene un MFR_2 de 0,1 a 100 g/10 min, y

(ii) el flujo en espiral y el MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$\text{Flujo en espiral}_{(1000 \text{ bar})}[\text{cm}] \geq 2MFR_2 [g/10 \text{ min}]\text{cm}/(g/10 \text{ min}) + 41,$$

(iii) la composición tiene una resistencia a las grietas por esfuerzos en el medio ambiente ESCR de 10 horas o más.

3. Composición de polietileno, según la reivindicación 1, en la que el flujo en espiral y el MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$\text{Flujo en espiral}_{(1000 \text{ bar})}[\text{cm}] \geq 2MFR_2 [g/10 \text{ min}]\text{cm}/(g/10 \text{ min}) + 41.$$

4. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende

(A) una primera fracción de homo- o copolímero de etileno, y

(B) una segunda fracción homo- o copolímero de etileno, en las que

(i) la fracción (A) tiene un peso molecular promedio inferior que la fracción (B).

5. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$ y el log MFR_2 de la composición cumplen la siguiente relación:

$$SHI_{(1,100)} \leq -12,44 \log MFR_2 [g/min]/(g/10 \text{ min}) + 30,5.$$

6. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el flujo en espiral_(1000 bar) y el MFR_2 de la composición según la invención cumplen preferentemente la siguiente relación:

$$\text{Flujo en espiral}_{(1000 \text{ bar})} [\text{cm}] \leq 2MFR_2 [g/min]\text{cm}/(g/10 \text{ min}) + 53.$$

7. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene el índice de fluidificación por cizalla $SHI_{(1,100)}$, como mínimo, de 4.

8. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un MFR_2 de 0,5 a 50 g/10 min.

9. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un módulo de elasticidad a la tracción, como mínimo, de 800 kPa.

10. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una distribución de pesos moleculares MWD de 10 a 60.

11. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una densidad de 930 kg/m³ o superior.

12. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (A) tiene un MFR_2 de 10 g/10 min a 1000 g/10 min.

ES 2 277 186 T3

13. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (A) es un homopolímero de etileno.

5 14. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (B) es un copolímero de etileno con un 0,001% a 0,3% molar de un comonómero de alfa-olefina.

15. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición se produce en una reacción con varias etapas.

10 16. Proceso para la producción de una composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15, en el que las fracciones de la composición se producen en diferentes etapas de un proceso con varias etapas.

17. Proceso, según la reivindicación 16, que comprende las etapas de

15 i) polimerización de monómeros de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de alfa-olefina, en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para obtener una primera fracción (A) de homo- o copolímero de etileno

ii) polimerización de monómeros de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de alfa-olefina, en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para obtener una segunda fracción (B) de homo- o copolímero de etileno que
20 tiene un peso molecular promedio superior a la fracción (A)

en el que la etapa de la segunda polimerización se lleva a cabo en presencia del producto de polimerización de la primera etapa.

25 18. Proceso, según las reivindicaciones 16 ó 17, en el que la polimerización para obtener la fracción (A) se lleva a cabo en un reactor tubular.

19. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que la polimerización para obtener la fracción (B) se lleva a cabo en un reactor en fase gaseosa.

30 20. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que la primera etapa de polimerización está precedida de una etapa de prepolimerización.

35 21. Artículo moldeado por inyección o moldeado por compresión, que comprende la composición de polietileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

22. Artículo moldeado por inyección o moldeado por compresión, según la reivindicación 21, en el que el artículo es una tapa o cierre.

40 23. Proceso para la preparación de un artículo moldeado por inyección o moldeado por compresión, según cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, en el que el proceso comprende una etapa de moldeo por inyección o moldeo por compresión, respectivamente.

45 24. Utilización de la composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, para el moldeo por inyección o el moldeo por compresión.

50

55

60

65