



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 268 493**

51) Int. Cl.:
C08L 23/04 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86) Número de solicitud europea: **03813886 .3**
86) Fecha de presentación : **10.12.2003**
87) Número de publicación de la solicitud: **1576049**
87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54) Título: **Composición de polietileno para la producción de bidones del tipo L-ring.**

30) Prioridad: **24.12.2002 DE 102 61 064**
05.02.2003 US 445165 P

45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73) Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
Bruhler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

72) Inventor/es: **Berthold, Joachim;**
Böhm, Ludwig;
Krümpel, Peter y
Mantel, Rainer

74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 268 493 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 2 268 493 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno para la producción de bidones del tipo L-ring.

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno con una distribución de masa molecular multimodal, que resulta particularmente adecuada para el moldeo por soplado de bidones del tipo L-ring con una capacidad (volumen) del orden de 50 a 250 dm³ (l), y a un procedimiento para preparar esta composición en presencia de un sistema catalítico constituido por un catalizador Ziegler y un co-catalizador del tipo de trietilaluminio, triisobutilaluminio, cloruros de alquilaluminio e hidruros de alquilaluminio, por medio de un procedimiento de múltiples etapas
10 que comprende sucesivas polimerizaciones en suspensión espesa. La invención se refiere además a los recipientes del tipo L-ring producidos a partir de la composición mediante moldeo por soplado.

15 El polietileno se emplea mucho en la producción de artículos de moldeo de cualquier tipo que requieren un material con una resistencia mecánica particularmente elevada, alta resistencia a la corrosión y una estabilidad a largo plazo absolutamente fiable. Otra ventaja particular del polietileno es que también presenta buena resistencia química y es intrínsecamente un material de peso ligero.

20 La EP-A-603.935 ha descrito ya una composición de moldeo por soplado a base de polietileno y que tiene una distribución de masa molecular bimodal, y adecuada para la producción de artículos de moldeo con buenas propiedades mecánicas.

25 La US-A-5.338.589 describe un material con una distribución de masa molecular incluso más amplia, preparado empleado un catalizador de alto recorrido dado a conocer en WO 91/18934, en donde se emplea un alcoholato de magnesio en forma de una suspensión de tipo gel. De manera sorprendente, se ha comprobado que el uso de este material en artículos de moldeo permite una mejora simultánea de las propiedades que están correlacionadas usualmente de forma contraria en materiales termoplásticos semicristalinos, presentando estos rigidez, por un lado, y resistencia a la fisuración bajo tensión y tenacidad, por otro lado.

30 Sin embargo, los productos bimodales conocidos tienen en particular una resistencia en estado fundido relativamente baja durante su procesado. Esto significa que el parison extruido se rompe frecuentemente en estado fundido, haciendo que el procedimiento de extrusión sea inaceptablemente sensible al procesado. Además, especialmente cuando se están produciendo recipientes de paredes gruesas, se ha comprobado que el espesor de la pared no es uniforme, debido al flujo de la masa fundida desde las regiones superiores a las regiones inferiores del molde.

35 Por tanto, un objeto de la presente invención consiste en desarrollar una composición de polietileno para el moldeo por soplado que muestra una mejora adicional respecto a todos los materiales conocidos en el procesado mediante moldeo por soplado, para producir bidones del tipo L-ring. En particular, la alta resistencia en estado fundido de la composición permitirá llevar a cabo un procedimiento de extrusión sin rotura del parison durante un largo periodo de
40 tiempo, y la relación de hinchamiento de la composición, ajustada de manera precisa, permitirá optimizar el control del espesor de la pared. Además, la composición de moldeo ha de ser suficientemente tenaz para el transporte por carretillas de horquilla elevadora y camiones.

45 Se ha comprobado de manera sorprendente que este objeto se consigue por medio de una composición como la mencionada al principio, cuyos aspectos caracterizantes son que comprende de 35 a 45% en peso de un homopolímero de etileno A de baja masa molecular, de 34 a 44% en peso de un copolímero B de alta masa molecular constituido por etileno y otra 1-olefina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, y de 18 a 26% en peso de un copolímero de etileno C de masa molecular ultraelevada, en donde todos los datos en porcentaje están basados en el peso total de la composición de moldeo.

50 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar esta composición en un procedimiento de polimerización en cascada en suspensión espesa y a un procedimiento para producir, a partir de esta composición, bidones del tipo L-ring con una capacidad o volumen del orden de 50 a 250 dm³ (l) y con propiedades de resistencia mecánica muy excelentes.

55 La composición de polietileno de la invención tiene una densidad de 0,950 a 0,956 g/cm³ a 23°C, y una distribución de masa molecular trimodal amplia. El copolímero B de alta masa molecular contiene solo pequeñas cantidades de otras 1-olefinas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, especialmente menos de 0,1% en peso. Ejemplos de estos co-monomeros son 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 4-metil-1-penteno. El homo- o copolímero de etileno C de masa molecular ultraelevada contiene una cantidad del orden de 0,1 a 0,6% en peso de uno o más de los co-monomeros antes mencionados.

60 La composición polimérica de la invención tiene un índice de flujo en estado fundido (ISO 1133) del orden de 1,5 a 3,5 dg/min, expresado en términos de MFR_{190/21,6}, y un índice de viscosidad VN_{tot} del orden de 500 a 600 cm³/g, medido según ISO/R 1191 en decalina a 135°C.

65 La trimodalidad es una medida de la posición de los centros de gravedad de las tres distribuciones de masa molecular individuales y se puede describir con ayuda del índice de viscosidad VN según ISO/R 1191 de los polímeros

ES 2 268 493 T3

formados en las sucesivas etapas de polimerización. Los anchos de banda relevantes para los polímeros formados en cada una de las etapas de la reacción son, por tanto, como sigue:

5 El índice de viscosidad VN_1 medido en el polímero después de la primera etapa de polimerización es idéntico al índice de viscosidad VN_A del polietileno A de baja masa molecular y, según la invención, es del orden de 160 a 220 cm^3/g .

10 El índice de viscosidad VN_2 medido en el polímero después de la segunda etapa de polimerización no es igual a VN_B del polietileno B de alta masa molecular formado en la segunda etapa de polimerización, que solo puede determinarse mediante cálculo, pero que representa bastante el índice de viscosidad de la mezcla de polímero A y polímero B. De acuerdo con la invención, VN_2 es del orden de 230 a 320 cm^3/g .

15 El índice de viscosidad VN_3 medido en el polímero después de la tercera etapa de polimerización no es igual a VN_C del copolímero C de masa molecular ultraelevada formado en la tercera etapa de polimerización, que solo puede determinarse mediante cálculo, pero representa bastante el índice de viscosidad de la mezcla de polímero A, polímero B y polímero C. De acuerdo con la invención, VN_3 es del orden de 500 a 600 cm^3/g .

20 El polímero se obtiene polimerizando los monómeros en suspensión espesa a una temperatura de 60 a 90°C, a una presión de 0,15 a 1 MPa, y en presencia de un catalizador Ziegler de alto recorrido constituido por un compuesto de un metal de transición y por un compuesto de organoaluminio. La polimerización se efectúa en tres etapas, es decir, en tres etapas dispuestas en serie, en donde cada masa molecular es regulada con ayuda de una alimentación de hidrógeno.

25 La composición de polietileno de la invención puede comprender otros aditivos además del polietileno. Ejemplos de dichos aditivos son termo-estabilizantes, antioxidantes, absorbentes UV, foto-estabilizantes, desactivantes de metales, compuestos que destruyen peróxido y co-estabilizantes básicos, en cantidades de 0 a 10% en peso, con preferencia de 0 a 5% en peso, y también cargas, agentes de refuerzo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, ignífugos, antiestáticos, agentes expansionantes, o una combinación de los anteriores, en cantidades totales de 0 a 50% en peso, basado en el peso total de la mezcla.

30 La composición de la invención resulta particularmente adecuada en el procedimiento de moldeo por soplado para producir bidones del tipo L-ring, plastificando primeramente la composición de polietileno en una extrusora a una temperatura de 200 a 250°C y extrusionándola entonces a través de una boquilla al interior de un molde, en donde se enfría y solidifica.

35 La composición de la invención proporciona un comportamiento de procesado particularmente bueno en el procedimiento de moldeo por soplado para producir bidones del tipo L-ring, debido a que presenta una relación de hinchamiento del orden de 180 a 220%, con lo que los bidones del tipo L-ring así producidos tienen una resistencia mecánica particularmente alta como consecuencia de que la composición de la invención tiene una resistencia al impacto con entalladura (ISO) del orden de 60 a 90 kJ/m^2 . Su resistencia a la fisuración bajo tensión (FNCT) es del orden de 15 a 25 h.

40 La resistencia al impacto con entalladura (ISO) se mide de acuerdo con ISO 179-1/1eA/DIN 53453 a 23°C. El tamaño de la muestra es de 10 x 4 x 80 mm y se inserta una entalladura en V empleando un ángulo de 45°, con una profundidad de 2 mm y con un radio en la base de la entalladura de 0,25 mm.

45 La resistencia a la figuración bajo tensión de la composición de la invención se determina mediante un método de ensayo interno y se indica en h. Este método de laboratorio es descrito por M. Fleißner en *Kunststoffe* 77 (1987), pp. 45 et seq., y corresponde a ISO/CD 16770, que desde entonces ha entrado en vigor. La publicación demuestra que existe una relación entre la determinación del crecimiento lento de fisuras en el ensayo de termofluencia en muestras con una entalladura circunferencial y la sección de fragilidad del ensayo a presión interna e hidrostática a largo plazo según ISO 1167. En etilenglicol, como medio para promover la figuración bajo tensión a 80°C con una resistencia a la tracción de 3,5 MPa, el tiempo hasta la rotura se acorta debido al acortamiento del tiempo de iniciación bajo tensión en la entalladura (1,6 mm/hoja de afeitador). Las muestras se producen serrando tres muestras de dimensiones 10 x 10 x 110 mm a partir de una placa prensada de 10 mm de espesor. Estas muestras se proporcionan con una entalladura central, empleando una hoja de afeitador en un dispositivo formador de muescas fabricado específicamente para esta finalidad (véase la figura 5 de la publicación). La profundidad de la entalladura es de 1,6 mm.

Ejemplo 1

60 Se polimerizó etileno en un procedimiento continuo en tres reactores dispuestos en serie. Una cantidad de 5,5 mmol/h de un catalizador Ziegler preparado como se indica en WO 91/18934, ejemplo 2, y que tiene un índice operativo de 2,2 en la WO, se alimentó al interior del primer reactor junto con 150 mmol/h de trietilaluminio, así como cantidades suficientes de diluyente (hexano), etileno e hidrógeno. La cantidad de etileno (= 49,4 kg/h) y la cantidad de hidrógeno (= 18 g/h) se ajustaron de manera que la proporción en porcentaje de etileno y de hidrógeno, medida en el espacio gaseoso del primer reactor, fuese de 49% en volumen y de 43% en volumen, respectivamente, estando constituido el resto por una mezcla de nitrógeno y diluyente vaporizado.

ES 2 268 493 T3

La polimerización en el primer reactor se efectuó a 73°C.

5 La suspensión espesa del primer reactor fue transferida entonces a un segundo reactor, en donde la proporción en porcentaje de hidrógeno en la fase gaseosa se había reducido a 20% en volumen, y se añadió una cantidad de 15 g/h de 1-buteno a este reactor junto con 46,9 kg/h de etileno. La cantidad de hidrógeno se redujo a través de una despresurización intermedia de H₂. En la fase gaseosa del segundo reactor se midieron 72% en volumen de etileno, 20% en volumen de hidrógeno y <0,1% en volumen de 1-buteno, estando constituido el resto por una mezcla de nitrógeno y diluyente vaporizado.

10 La polimerización en el segundo reactor se efectuó a 85°C.

La suspensión espesa del segundo reactor fue transferida al tercer reactor empleando otra despresurización intermedia de H₂ para ajustar la cantidad de hidrógeno a menos de 0,1% en volumen en el espacio gaseoso del tercer reactor.

15 Se añadió una cantidad de 90 g/h de 1-buteno al tercer reactor junto con una cantidad de 27,2 kg/h de etileno. En la fase gaseosa del tercer reactor se midió una proporción en porcentaje de 91% en volumen de etileno, menos de 0,1% en volumen de hidrógeno y 0,22% en volumen de 1-buteno, estando constituido el resto por una mezcla de nitrógeno y diluyente vaporizado.

20 La polimerización en el tercer reactor se efectuó a 76°C.

25 La actividad catalítica en la polimerización a largo plazo, requerida para el procedimiento en cascada descrito anteriormente, fue proporcionada por un catalizador Ziegler de alto recorrido, como se describe en la WO mencionada al principio. Una medida de la utilidad de este catalizador es su sensibilidad al hidrógeno extremadamente elevada y su actividad uniformemente alta durante un largo periodo de tiempo comprendido entre 1 y 8 horas aproximadamente.

30 Se separa el diluyente de la suspensión espesa polimérica que sale del tercer reactor y el polímero se seca y luego se pelletiza.

La siguiente tabla 1 muestra los índices de viscosidad y las proporciones cuantitativas W_A, W_B y W_C de los polímeros A, B y C para la composición de polietileno preparada en el ejemplo 1.

35 **TABLA 1**

Ejemplo No.	1
densidad [cm ³ /g]	0,953
MFR _{190/21,6} [dg/min]	2,6
W _A [% en peso]	40
W _B [% en peso]	38
W _C [% en peso]	22
VN ₁ [cm ³ /g]	210
VN ₂ [cm ³ /g]	260
VN _{tot} [cm ³ /g]	540
SR [%]	200
FNCT [h]	17,5
NIS _{ISO} [kJ/m ²]	80

Las abreviaturas para las propiedades físicas indicadas en la tabla 1 tienen los siguientes significados:

65 - SR (= relación de hinchamiento) en [%] medida en un reómetro de capilaridad a elevada presión a una velocidad de esfuerzo cortante de 1440 s⁻¹, en una boquilla de sección redonda 2/2 con entrada cónica (ángulo = 15°) a 190°C.

ES 2 268 493 T3

- FNCT = resistencia a la fisuración bajo tensión (ensayo de termofluencia con entalladura completa) ensayada empleando el método de ensayo interno de M. Fleißner, en [h].

5 - NIS_{ISO} = resistencia al impacto con entalladura medida como se describe en ISO 179-1/1eA/DIN 53453 en [kJ/m²] a 23°C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 268 493 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de polietileno con una distribución de masa molecular multimodal, que tiene una densidad del orden de 0,950 a 0,956 g/cm³ a 23°C y un MFR_{190/21,6} del orden de 1,5 a 3,5 dg/min y que comprende de 35 a 45% en peso de un homopolímero de etileno A de baja masa molecular, de 34 a 44% en peso de un copolímero B de alta masa molecular constituido por etileno y otra 1-olefina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, y de 18 a 26% en peso de un copolímero de etileno C de masa molecular ultraelevada, en donde todos los datos en porcentaje están basados en el peso total de la composición de moldeo.

10 2. Una composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde el copolímero B de alta masa molecular contiene pequeñas proporciones menores de 0,1% en peso de co-monómero que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, basado en el peso del copolímero B, y en donde el copolímero de etileno C de masa molecular ultraelevada contiene una cantidad del orden de 0,1 a 0,6% en peso de co-monómeros, basado en el peso de copolímero C.

15 3. Una composición de polietileno según la reivindicación 1 o 2, que, como co-monómero, contiene 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o una mezcla de los anteriores.

20 4. Una composición de polietileno según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un índice de viscosidad VN_{tot} del orden de 500 a 600 cm³/g, medido según ISO/R 1191 en decalina a 135°C.

25 5. Una composición de polietileno según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene una relación de hinchamiento del orden de 180 a 220% y una resistencia al impacto con entalladura (ISO) del orden de 60 a 90 kJ/m², y una resistencia a la fisuración bajo tensión (FNCT) del orden de 15 a 25 h.

30 6. Un procedimiento para la producción de una composición de polietileno como la reivindicada en una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los monómeros se polimerizan en suspensión espesa en un intervalo de temperatura de 60 a 90°C a una presión del orden de 0,15 a 1 MPa, y en presencia de un catalizador Ziegler de alto recorrido constituido por un compuesto de un metal de transición y por un compuesto de organoaluminio, que comprende efectuar la polimerización en tres etapas, en donde la masa molecular del polietileno preparado en cada una de las etapas se regula con ayuda de hidrógeno.

35 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en donde la concentración de hidrógeno en la primera etapa de polimerización se ajusta de manera que el índice de viscosidad VN₁ del polietileno A de baja masa molecular sea del orden de 160 a 220 cm³/g.

40 8. Un procedimiento según la reivindicación 6 o 7, en donde la concentración de hidrógeno en la segunda etapa de polimerización se ajusta de manera que el índice de viscosidad VN₂ de la mezcla de polímero A y polímero B sea del orden de 230 a 320 cm³/g.

45 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde la concentración de hidrógeno en la tercera etapa de polimerización se ajusta de manera que el índice de viscosidad VN₃ de la mezcla de polímero A, polímero B y polímero C sea del orden de 500 a 600 cm³/g.

50 10. Uso de una composición de polietileno como la reivindicada en una o más de las reivindicaciones 1 a 5 para la producción de bidones del tipo L-ring con una capacidad del orden de 50 a 250 dm³ (l), en donde la composición de polietileno se plastifica primeramente en una extrusora en un intervalo de temperatura de 200 a 250°C y luego se extrusiona a través de una boquilla al interior de un molde, en donde es soplada y luego enfriada y con ello solidificada.

50

55

60

65