

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 945 358**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016** **E 16188339 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2023** **EP 3293212**

54 Título: **Composición polimérica para cierres de recipiente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2023

73 Titular/es:

THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (50.0%)
1 Siam Cement Rd. Bangsue Sub-District
Bangsue District
10800 Bangkok, TH y
SCG CHEMICALS CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

SARANYA, TRAILANUN;
WATCHAREE, CHEEVASRIRUNGRUANG;
KITTIPONG, KOOMSUP y
SONTHAYA, SRIJUMNONG

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 945 358 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

Composición polimérica para cierres de recipiente

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica y a un cierre de recipiente que comprende esta composición polimérica.

10 Se sabe que los materiales y el diseño de cierres mejorados han conducido a la creación de tapas de una pieza que ofrecen la misma superficie de sellado que cierres de dos piezas, permitiendo que tales tapas de polietileno se usen ampliamente en aplicaciones de refresco carbonatado y llenado en caliente.

15 El polietileno se conoce como el material que ofrece todos los rendimientos esenciales a los exigentes requisitos de las aplicaciones de cierre, incluyendo alta resistencia a agrietamiento por tensión ambiental, buena retención con respecto a CO₂, buen equilibrio de rigidez y tenacidad, tiempo de ciclo rápido, buen par de fuerzas de apertura y buenas propiedades organolépticas. Se dan a conocer diversas composiciones poliméricas para tapa y cierres con diferentes propiedades en los documentos US2013/0237652 A1, EP2365995 B1, EP2052026 B1 y EP1462378 A2. Sin embargo, las propiedades de la resistencia a agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) y el tiempo de ciclo rápido que permiten que la tapa de polietileno cumpla con la próxima tendencia de diseño de cierre y una capacidad de producción más alta siguen siendo temas interesantes para mejorar las propiedades requeridas tanto para los usuarios finales como para el fabricante de tapa.

20 El documento US2013/0237652 A1 da a conocer una composición de polietileno de alta densidad bimodal para producir artículos moldeados que comprenden polímero de alta densidad bimodal (componente A) en combinación con un agente de nucleación alfa (componente B), un agente deslizante que es amida primaria de ácido graso (componente C), y uno o más aditivos seleccionados de antioxidantes, eliminadores de ácido, pigmentos y estabilizadores de UV (componente D). La composición muestra una temperatura de cristalización aumentada y un coeficiente de fricción disminuido en comparación con el único uso de agente de nucleación o agente deslizante.

30 El documento EP2052026 B1 da a conocer una composición para producir dispositivos de cierre. Una composición de polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,950 a 0,960 g/cm³ y un índice de fluidez de al menos 1 g/10 minutos comprende componentes poliméricos primero y segundo. El primer componente es un copolímero de etileno-alfa-olefina de alto peso molecular que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,946 g/cm³ y un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 15 g/10 minutos. El segundo componente es un polímero de etileno de bajo peso molecular que tiene una densidad en el intervalo de 0,965 a 0,980 g/cm³ y un índice de fluidez en el intervalo de 30 a 1500 g/10 minutos. La tapa y los cierres de botella producidos a partir de esta composición tienen un agrietamiento por tensión ambiental de al menos 10 horas medido a través de la condición B de la norma ASTM D 1693, y una desviación estándar de la contracción de dirección de flujo de menos de 7.

40 El documento EP2365995 B1 da a conocer una composición para producir tapas de botella de bebida que comprende un polietileno multimodal y un agente de nucleación. El polietileno multimodal adecuado comprende desde un 20 hasta un 40 % de un componente de homopolímero de etileno de bajo peso molecular, desde un 20 hasta un 40 % de componente de copolímero de etileno de peso molecular medio y desde un 20 hasta un 40 % de un 20 a un 30 % de componente de copolímero de etileno de alto peso molecular. La composición tiene una resistencia a agrietamiento por tensión ambiental medida según la norma ASTM D 1693, condición B de más de o igual a 40 días y un tiempo de mitad de cristalización de menos de o igual a un 70 % del tiempo de mitad de cristalización de polietileno multimodal sin el agente de nucleación.

50 El documento EP1462378 A2 da a conocer una composición para fabricar una tapa roscada. La composición se basa en un polímero de etileno multimodal que tiene una densidad estándar mayor que 0,950 g/cm³ y un índice de fluidez de menos de 2 g/10 minutos, comprendiendo dicho polímero de etileno multimodal una fracción A que tiene una densidad estándar de más de 0,965 g/cm³ y un índice de fluidez de al menos 10 g/min y una fracción B que tiene un índice de fluidez de al menos 0,03 g/minuto pero no menos de 10 g/minuto y al menos una alfa-olefina que contiene desde 3 hasta 12 átomos de carbono. La composición tiene una ESCR (B) de más de 800 horas.

55 El agrietamiento por tensión ambiental es la causa principal de fallos de piezas de plástico. El agrietamiento por tensión en servicio se debe a la tensión de moldeo en la pieza (residual) en el moldeo. Las tensiones de moldeo en la pieza son inducidas por el flujo desequilibrado de masa fundida, enfriamiento desigual de masa fundida y sobreempaquetamiento durante la fase de presión de seguimiento del moldeo. Esto puede abordarse en la etapa de diseño de pieza y diseño de molde de cualquier desarrollo de pieza de plástico. Debería ser posible obtener tensiones de moldeo mínimas o incluso nulas en la etapa de diseño. Si existe la tensión residual, entonces se debe estudiar la influencia de productos químicos sobre el plástico particular. El sometimiento a ensayo de un plástico con muestras de ensayo puede no dar resultados prácticos ya que las muestras se moldean sin tensión residual o con un menor nivel de tensión residual. Por lo tanto, el rendimiento de la pieza de ensayo de muestra para el ensayo de agrietamiento por tensión puede no ser muy útil.

65 Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición polimérica que sea adecuada para preparar

- cierres de recipiente con la misma que superen inconvenientes de la técnica anterior, en particular, una composición polimérica que tiene alta resistencia a agrietamiento por tensión medida por FNCT (ensayo de fluencia de muesca completa, del inglés, *Full Notch Creep Test*) con buen equilibrio de velocidad de cristalización para lograr alta resistencia a agrietamiento por tensión en la tapa y tiempo de ciclo rápido, así como buena fluidez durante la inyección.
- 5 El objeto se logra mediante una composición polimérica y un cierre de recipiente según las reivindicaciones independientes. Realizaciones preferidas resultan de las reivindicaciones dependientes.
- Este objeto se logra mediante una composición polimérica que comprende un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno que comprende un comonómero en una cantidad de al menos 0,55 % en moles con respecto a la cantidad total de monómero en el copolímero de etileno, en la que el copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso más alto que el homopolímero de etileno, la composición polimérica tiene una densidad en el intervalo de 0,950-0,965 g/cm³ medida según la norma ASTM D 1505, un índice de fluidez MFR₂ de al menos 0,3 g/10 minutos medido según la norma ASTM D 1238, un peso molecular promedio en peso de al menos 100.000 g/mol, una viscosidad a una frecuencia angular de 0,01 [1/s], $\eta_{0,01}$, de al menos 20.000 Pa · s medida usando el reómetro de tensión controlada modelo MCR-301 de Anton-Paar siendo la geometría de placa-placa de 25 mm de diámetro en el espacio de medición de 1 mm, realizándose la cizalladura oscilatoria dinámica a una frecuencia angular de 0,01-600 rad/s a 190 °C en una atmósfera de nitrógeno, realizándose la preparación de muestra para dar un disco circular de 25 mm mediante moldeo por compresión a 190 °C y obteniéndose la viscosidad a 0,01 [1/s] a partir de la viscosidad compleja a una velocidad de cizalladura específica de 0,01 [1/s]; en donde la composición polimérica tiene un tiempo de mitad de cristalización isotérmica, que es inferior a 10 minutos a 123 °C, en donde el tiempo de mitad de cristalización isotérmica a 123 °C se mide por DSC, se mide en las siguientes condiciones: calentar la muestra desde 30 °C hasta 200 °C a una velocidad de calentamiento de 50 °C/min y mantener durante 5 min, después enfriar hasta 123 °C a una velocidad de enfriamiento de 50 °C/min y mantener durante 60 min; y un ensayo de fluencia de muesca completa de al menos 60 horas según la norma ISO 16770; el comonómero se selecciona del grupo que consiste en alfa-olefinas C4-10, preferiblemente 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno o mezclas de los mismos; en donde la cantidad de comonómero está en el intervalo de 0,55 % en moles a 1,5 % en moles, con respecto a la cantidad total de monómero en el copolímero de etileno; en donde el índice de fluidez MFR₂ de la composición polimérica está en el intervalo de 0,3-2,0 g/10 minutos.
- 10 De manera más preferida, la composición polimérica tiene un peso molecular promedio en peso desde 100.000 g/mol hasta 300.000 g/mol, preferiblemente desde 150.000 g/mol hasta 200.000 g/mol.
- De la manera más preferida, el polietileno tiene un índice de polidispersidad de 13-23, preferiblemente de 15-20.
- 15 Además, se prefiere que la relación en peso del homopolímero de etileno y el copolímero de etileno en la composición polimérica esté en el intervalo de 45:55 a 55:45.
- La composición polimérica de la invención comprende además preferiblemente un agente de nucleación, preferiblemente en una cantidad de 80-2000 ppm.
- 20 De manera más preferida, el agente de nucleación se selecciona de ácido ciclohexanodicarboxílico, sal de calcio, sal de zinc, estearato de zinc y mezclas de los mismos.
- También se prefiere que la sal de calcio se seleccione de hexahidroftalato de calcio o glicerolato de calcio, y/o en donde la sal de zinc se selecciona de hexahidroftalato de zinc o glicerolato de zinc.
- 25 El objeto de la presente invención se logra adicionalmente mediante cierres de recipiente que comprenden la composición polimérica según la invención.
- Además, el cierre de recipiente puede obtenerse mediante moldeo por inyección o moldeo por compresión.
- Finalmente, el objeto de la presente invención se logra mediante el uso de cierres de recipiente según la invención como tapa de botella de bebida.
- 30 En general, la ESCR para la tapa y el cierre se mide directamente en la tapa de botella. La ESCR de tapa medida se ve afectada por la tensión residual en las condiciones de inyección, por ejemplo, velocidad de inyección, temperatura de inyección y velocidad de enfriamiento. El material también genera cierta influencia sobre la tensión residual a partir de su comportamiento de relajación, flujo y cristalización.
- Un agente de nucleación se usa ampliamente en diversas aplicaciones de plásticos, especialmente para inyección, para mejorar la velocidad de cristalización rápida y aumentar la rigidez. La selección de un tipo particular de agente de nucleación puede aumentar la velocidad de cristalización con menos efecto sobre el rendimiento de agrietamiento por tensión.
- 35 El homopolímero de etileno es preferiblemente un homopolímero de polietileno de bajo peso molecular promedio que tiene preferiblemente un MFR₂ de 40 - 400 g/10 minutos, preferiblemente de 50 a 250 g/10 minutos y una densidad

de al menos 0,965 y preferiblemente 0,965 a 0,975 g/cm³.

5 La relación en peso entre el homopolímero de etileno y el copolímero de etileno (que es preferiblemente una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular promedio y una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular promedio) está en el intervalo de 40:60 a 60:40, preferiblemente de 45:55 a 55:45. La fabricación de la composición polimérica según la invención puede llevarse a cabo en suspensión con disolvente, preferiblemente n-hexano, diluyente a través de polimerización de múltiples etapas en reactores en cascada conectados en serie.

10 El catalizador de polimerización incluye catalizadores de coordinación de un metal de transición, es decir, de Ziegler-Natta (ZN) o metallocenos. El catalizador puede estar soportado con material de soporte convencional que incluye sílice o cloruro de magnesio. Preferiblemente, el catalizador es un catalizador de ZN, lo más preferiblemente un catalizador de ZN basado en MgCl₂.

15 El agente de nucleación puede seleccionarse de ácido ciclohexanodicarboxílico, sal de calcio, sal de zinc, estearato de zinc, y mezclas de los mismos. La sal de calcio puede seleccionarse de hexahidroftalato de calcio o glicerolato de calcio. La sal de zinc puede seleccionarse de hexahidroftalato de zinc o glicerolato de zinc. Preferiblemente, el agente de nucleación se usa en una cantidad dentro del intervalo de 80 - 2000 ppm, preferiblemente 80 - 1000 ppm.

20 La composición polimérica según la presente invención tiene un tiempo de mitad de cristalización isotérmica (ICHT, del inglés, *isothermal crystallization half-time*) de menos de 10 minutos a 123 °C y un ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT) en el intervalo de 50-100 horas. Preferiblemente, el ICHT está en el intervalo de 1,5-9,5, más preferiblemente 2-9 minutos a 123°C. También se prefiere, el FNCT es de al menos 60 horas, preferiblemente en el intervalo de 60-100 horas.

25 La composición polimérica de la presente invención es al menos bimodal, preferiblemente una composición de polietileno bimodal.

30 Aún más, se prefiere que la composición polimérica tenga una resistencia a agrietamiento por tensión ambiental (ESCR, F50) de más de 200 horas, preferiblemente de más de 1000 horas. El polímero puede tener un flujo en espiral a 190 °C en el intervalo de 200-400 mm.

35 Sorprendentemente, se descubrió que la composición polimérica de la presente invención puede utilizarse ventajosamente en la preparación de cierres de recipiente. Las composiciones poliméricas de la presente invención proporcionan un FNCT alto y un tiempo de mitad de cristalización isotérmica bajo (ICHT) y proporcionan además una ESCR de tapa de más de 28 días. Además, la composición de la invención muestra buena fluidez medida por el ensayo de flujo en espiral.

40 Si la composición polimérica se usa en una realización preferida con la adición de un agente de nucleación, el tiempo de mitad de cristalización puede mejorarse significativamente mientras se aumenta la rigidez y la ESCR de tapa todavía se mantiene a los 14 días.

Pueden tomarse características y ventajas adicionales de la presente invención a partir de la siguiente descripción detallada y los ejemplos.

45 **Definición y método de medición**

MFR₂: el índice de fluidez de polímero se midió según la norma ASTM D 1238 y se indicó en g/10 minutos que determina la fluidez del polímero en condiciones de ensayo a 190 °C con carga de 2,16 kg.

50 Densidad: la densidad de polímero se midió observando el nivel al que se hunde un material granulado en un tubo de gradiente de columna de líquido, en comparación con estándares de densidad conocida. Este método es la determinación del plástico sólido después del recocido a 120 °C siguiendo la norma ASTM D 1505.

55 Contenido de comonomero: el contenido de comonomero se determinó por ¹³C-RMN de alta resolución en % en moles. Los espectros de ¹³C-RMN se registraron por ASCENDTM de 500 MHz, Bruker, con sonda criogénica de 10 mm. Se usó TCB como disolvente principal con TCE-d₂ como agente de bloqueo en la relación de 4:1 en volumen. Los experimentos de RMN se llevaron a cabo a 120 °C, y se usó la puerta inversa 13C (zgig) del programa de pulso con 90° para el ángulo de pulso. El tiempo de retraso (D1) se estableció en 10 segundos para la recuperación de giro completo.

60 Índice de polidispersidad (PDI): el peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) en g/mol se analizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC). El índice de polidispersidad se calculó mediante Mw/Mn. Cromatografía de permeación en gel (GPC): se disolvieron alrededor de 8 mg de muestra en 8 ml de 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C durante 90 min. A continuación, se inyectaron 200 µl de la disolución de muestra en la GPC de alta temperatura con IR5, un detector de infrarrojos (Polymer Char, España), con una velocidad baja de 0,5 ml/min a 145 °C en la zona de columna y 160 °C en la zona de detector. Los datos se procesaron mediante el software

GPC One®, Polymer Char, España.

Viscosidad a frecuencia angular 0,01 [1/s] ($\eta_{0,01}$): los parámetros reológicos se determinan usando el reómetro de tensión controlada modelo MCR-301 de Anton-Paar. La geometría es de placa-placa de 25 mm de diámetro en el espacio de medición de 1 mm. La cizalladura oscilatoria dinámica se realiza a una frecuencia angular (ω) de 0,01-600 rad/s a 190 °C en una atmósfera de nitrógeno. La preparación de muestra se realiza para dar un disco circular de 25 mm mediante moldeo por compresión a 190 °C. La viscosidad a 0,01 [1/s] ($\eta_{0,01}$) se obtiene a partir de la viscosidad compleja a una velocidad de cizalladura específica 0,01 [1/s].

Tiempo de mitad de cristalización isotérmica (ICHT): El tiempo de mitad de cristalización isotérmica a 123 °C se midió por DSC en condiciones específicas para determinar la velocidad de cristalización de la muestra. La muestra se calentó desde 30 °C hasta 200 °C a una velocidad de calentamiento de 50 °C/min y se mantuvo durante 5 min. A continuación, se enfrió hasta 123 °C a una velocidad de enfriamiento de 50 °C/min y se mantuvo durante 60 min.

Ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT): el ensayo de fluencia de muesca completa según la norma ISO 16770 fue la manera preferida de medir la resistencia a agrietamiento por tensión de un polímero a una carga constante de 5,78 MPa a 50 °C en disolución de Arkopal al 2 %.

ESCR (Método B de F50): la resistencia a agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) se midió según la norma ASTM D1693. Se realizaron experimentos a 50 °C en un baño de temperatura que contenía un 10 % en volumen por volumen de disolución de Igepal (nonil fenil etoxilato). Las muestras se acondicionaron a 23 °C y 50 % de humedad relativa durante al menos 48 h antes del sometimiento a ensayo. Las muescas se insertaron usando una cuchilla de corte para realizar muescas en muestras. Se sometieron a ensayo al menos diez muestras para determinar los valores promedio. A continuación, las muestras se examinaron hasta que el 50 % de muestras se agrietaron y se informaron como ESCR (F50).

ESCR de tapa o resistencia a agrietamiento por tensión de tapa: se cierran 10 tapas en botellas de PET con volumen de gas en el interior en 4,2 GV de CO₂ mediante el uso de relación teórica entre bicarbonato de sodio y ácido cítrico. Después de 1 día de preparación, las botellas de PET con tapa roscada se envejecen en un horno a una temperatura de 38 °C. El agrietamiento por tensión en la tapa se inspeccionará todos los días con un microscopio óptico, y se registrará el tiempo (día) en el que aparece la grieta.

Ensayo de flujo en espiral: el ensayo de flujo en espiral se llevó a cabo por la máquina de moldeo por inyección Fanuc Roboshot S2000i 100B con molde en espiral a varias temperaturas, respectivamente, 190 °C y presión de inyección constante 1000 bar. El grosor de la muestra es de 1 mm. Después de acondicionar la muestra durante 24 h, se midió la longitud de flujo en espiral (mm).

Módulo de flexión y resistencia a flexión: la muestra se preparó y se realizó el ensayo según la norma ASTM D 790. Los ensayos de flexión se realizaron usando una máquina de ensayo universal equipada con un accesorio de flexión de tres puntos.

Resistencia al impacto IZOD: el ensayo de resistencia al impacto Izod se realizó siguiendo la norma ASTM D 256 para determinar la resistencia al impacto de materiales. Se determina su energía de impacto. Una muestra con muescas se usa generalmente para determinar la energía de impacto a una temperatura de 23 °C.

Ejemplos

Los ejemplos para esta invención se ilustran como se muestra en la tabla 1, 2 y 3.

50 Ejemplos 1-2 (comparativos)

Los ejemplos 1 y 2 fueron resinas comparativas que eran una composición de polietileno bimodal producida a partir de catalizador de Ziegler-Natta. El ejemplo 1 es un polietileno bimodal comercial ELTEX® Superstress CAP602 (Ineos). El ejemplo 2 es una composición de polietileno bimodal que se polimerizó siguiendo la condición de la tabla 1.

55 Ejemplos 3-5 (inventivos)

Los ejemplos 3 a 5 fueron una composición polimérica bimodal según esta invención. El ejemplo 5 incluye 100 ppm de agente de nucleación (Hyperform HPN-20E®). Las propiedades de composición de polietileno usada en los ejemplos comparativos 1 y 2 y los ejemplos inventivos 3-5 se dan en la tabla 2 a continuación.

Los resultados dados en la tabla 3 indicaron que las muestras inventivas tienen un ICHT inferior a 10 min. La composición de polietileno inventiva proporciona una velocidad de cristalización más rápida y mejores propiedades de resistencia a agrietamiento por tensión medidas por FNCT y ESCR (método B; F50) que los ejemplos comparativos.

En los ejemplos 3 y 4 y el ejemplo comparativo 1, se sintetizó la composición de polietileno correspondiente al MFR₂

y la densidad típicos de tapa roscada. Como se muestra en la tabla 3, los ejemplos 3 y 4 muestran un peso molecular más alto (Mw) de copolímero de etileno, distribución de peso molecular más amplia como se indica por el índice de polidispersidad (PDI) y viscosidad más alta a frecuencia angular de 0,01 [1/s]. Las propiedades incluyen el tiempo de mitad de cristalización isotérmica (ICHT), la resistencia a agrietamiento por tensión medida por FNCT y el flujo en espiral son superiores a los comparativos. La ESCR de tapa es equivalente entre sí.

En los ejemplos 5 y el ejemplo comparativo 2, se añade un agente de nucleación denominado HPN20E® en el ejemplo 5. El ejemplo 2 se controla para una distribución de peso molecular estrecha aumentando el peso molecular de un homopolímero de polietileno. Las propiedades físicas, especialmente el módulo de flexión, son equivalentes para ambos ejemplos. Sin embargo; el ejemplo 5 muestra una mejora significativa en el tiempo de mitad de cristalización y un FNCT, una ESCR F50 y una resistencia al impacto mucho mejores.

Tabla 1: Condiciones de polimerización

Parámetros de proceso	Unidad	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Homopolímero de etileno					
Temperatura	(°C)	80-90	80-90	80-90	80-90
Presión	Bar	4,5-5,0	5,5-6,1	7,0-7,5	7,0-7,5
Caudal de hexano	Tonelada/h	13,5	13,0	12,9	12,9
Caudal de etileno	l/h	635	611	605	605
Caudal de hidrógeno	Nm ³ /h	46,5	69,0	106,5	106,5
Caudal de catalizador	g de cat/h	310	510	800	800
Velocidad de producción	l/h	622	599	593	593
Copolímero de etileno					
Temperatura	(°C)	75-85	70-80	70-80	70-80
Presión	Bar	3,5	3,5	3,0	3,0
Caudal de hexano	Tonelada/h	16,2	16,7	16,8	16,8
Caudal de etileno	l/h	1947	2025	2046	2046
Caudal de hidrógeno	Nm ³ /h	5,1	7,8	2,0	2,0
Comonomero	kg/h	224,2	404,5	330,5	330,5
Velocidad de producción	l/h	1908	1984	2005	2005
Comonomero		Buteno	Buteno	Buteno	Buteno

ES 2 945 358 T3

Tabla 2. Composición polimérica.

Propiedad	Ejemplo 1 (Comparativo)	Ejemplo 2 (Comparativo)	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Homopolímero de etileno					
Mw de homopolímero (g/mol)	-	70.351	-	52.264	53.597
Copolímero de etileno					
MFR ₂ (g/10 min)	0,77	0,89	0,78	0,74	0,72
Densidad (g/cm ³)	0,9563	0,9574	0,9555	0,9553	0,9560
Comonómero	Buteno	Buteno	Buteno	Buteno	Buteno
Contenido de comonómero (% en moles)	0,46	0,44	0,60	0,63	0,65
Mw de copolímero (g/mol)	144.153	132.729	157.025	159.398	157.836
PDI	17	11	15	18	18
$\eta_{0,01}$ (Pa·s)	18.184	19.322	22.371	22.964	24.420

Tabla 3. Propiedades de polímero.

5

Propiedad	Ejemplo 1 (Comparativo)	Ejemplo 2 (Comparativo)	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
ICHT (min)	11	4	9	8	2
FNCT @ 5,78 MPa, 50°C (h)	87	32	60	81	68
ESCR, F50 (h)	240	96	216	364	>1000
ESCR de tapa (días)	>28	No disponible	>28	>28	14
Longitud de flujo en espiral @ 190°C (mm)	183	270	262	241	238
Módulo de flexión (kg/cm ²)	10.842	11.154	11.736	10.914	11.338
Resistencia a flexión (kg/cm ²)	334	349	357	330	348
Resistencia al impacto izod @23°C (kg·cm/cm)	12	9	10	12	12

Las características dadas a conocer en la descripción anterior y en las reivindicaciones pueden ser, tanto por separado como en cualquier combinación, material para realizar la invención en diversas formas de la misma.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica que comprende un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno que comprende un comonomero en una cantidad de al menos 0,55 % en moles con respecto a la cantidad total de monómero en el copolímero de etileno, en la que el copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso más alto que el homopolímero de etileno, la composición polimérica tiene una densidad en el intervalo de 0,950-0,965 g/cm³ medida según la norma ASTM D 1505, un índice de fluidez MFR₂ de al menos 0,3 g/10 minutos medido según la norma ASTM D 1238, un peso molecular promedio en peso de al menos 100.000 g/mol, una viscosidad a una frecuencia angular de 0,01 [1/s], $\eta_{0,01}$, de al menos 20.000 Pa.s medida usando el reómetro de tensión controlada modelo MCR-301 de Anton-Paar siendo la geometría de placa-placa de 25 mm de diámetro en el espacio de medición de 1 mm, realizándose la cizalladura oscilatoria dinámica a una frecuencia angular 0,01-600 rad/s a 190 °C en atmósfera de nitrógeno, realizándose la preparación de muestra para dar un disco circular de 25 mm mediante moldeo por compresión a 190 °C y obteniéndose la viscosidad a 0,01 [1/s] a partir de la viscosidad compleja a una velocidad de cizalladura específica de 0,01 [1/s];
 5
 10
 15
 en la que
 la composición polimérica tiene un tiempo de mitad de cristalización isotérmica, que es inferior a 10 minutos a 123 °C, en la que el tiempo de mitad de cristalización isotérmica a 123 °C se mide por DSC se mide en las siguientes condiciones: calentar la muestra desde 30 °C hasta 200 °C a una velocidad de calentamiento de 50 °C/min y mantener durante 5 min, después enfriar hasta 123 °C a una velocidad de enfriamiento de 50 °C/min y mantener durante 60 min; y un ensayo de fluencia de muesca completa de al menos 60 horas según la norma ISO 16770; el comonomero se selecciona del grupo que consiste en alfa-olefinas C4-10, preferiblemente 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno o mezclas de los mismos;
 20
 25
 en la que la cantidad de comonomero está en el intervalo de 0,55 % en moles a 1,5 % en moles, con respecto a la cantidad total de monómero en el copolímero de etileno;
 30
 en la que el índice de fluidez MFR₂ de la composición polimérica está en el intervalo de 0,3-2,0 g/10 minutos.
2. Composición polimérica según la reivindicación 1, en donde la composición polimérica tiene un peso molecular promedio en peso desde 100.000 g/mol hasta 300.000 g/mol.
3. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno tiene un índice de polidispersidad de 13-23.
4. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso del homopolímero de etileno y el copolímero de etileno en la composición polimérica está en el intervalo de 45:55 a 55:45.
 40
5. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un agente de nucleación.
6. Composición polimérica según la reivindicación 5, en la que el agente de nucleación se selecciona de ácido ciclohexanodicarboxílico, sal de calcio, sal de zinc, estearato de zinc y mezclas de los mismos.
7. Composición polimérica según la reivindicación 6, en la que la sal de calcio se selecciona de hexahidroftalato de calcio o glicerolato de calcio, y/o en la que la sal de zinc se selecciona de hexahidroftalato de zinc o glicerolato de zinc.
 50
8. Cierre de recipiente que comprende la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
9. Cierre de recipiente según la reivindicación 8, que puede obtenerse mediante moldeo por inyección o moldeo por compresión.
10. Uso de un cierre de recipiente según la reivindicación 8 o 9 como tapa de botella de bebida.