

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 313**

51 Int. Cl.:

B29C 45/00 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2009 E 09706717 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2188100**

54 Título: **Composiciones de polietileno, método para producir las mismas, artículos fabricados con ellas, y método para fabricar los mismos**

30 Prioridad:

29.01.2008 US 24237

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

27.03.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**MICHIE, WILLIAM;
DAVIS, MARK;
WIKER, NATHAN;
WILSON, DEBRA;
SCHINDLER, PETER y
GARNETT, JOHN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 313 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

Composiciones de polietileno, método para producir las mismas, artículos fabricados con ellas, y método para fabricar los mismos.

Referencia cruzada con solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud es una solicitud no provisional que reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/024.237, presentada el 29 de enero de 2008, titulada "Composiciones de polietileno, método para producir las mismas, artículos fabricados con ellas, y método para fabricar los mismos".

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a unas composiciones de polietileno, un método para producir las mismas, unos artículos fabricados con ellas, y un método para fabricar los mismos.

Antecedentes de la invención

- 15 Generalmente, en la fabricación de artículos moldeados por inyección se conoce el uso de composiciones de polietileno, tales como los polietilenos lineales de baja densidad y/o los polietilenos de alta densidad. Para producir tales composiciones de polietileno se puede emplear cualquier método convencional, tal como un procedimiento en fase gaseosa, un procedimiento en fase de suspensión o un procedimiento de alta presión.

- 20 En general, en un procedimiento de moldeo por inyección, una composición de polietileno se alimenta a una extrusora por medio de una tolva. La extrusora transporta, calienta, funde y presuriza la composición de polietileno para formar una corriente fundida. La corriente fundida se hace salir de la extrusora a presión, a través de una boquilla, al interior de un molde relativamente frío que se mantiene cerrado, rellenando de ese modo el molde a presión. La masa fundida se enfría y se endurece hasta que se asienta por completo. Luego, se abre el molde y se retira el artículo moldeado, por ej. bandejas, cubetas, recipientes de residuos, tapones de botella.

- 25 Para producir tales composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones de moldeo por inyección, se han empleado varias técnicas de polimerización que utilizan diferentes sistemas catalizadores. Sin embargo, las composiciones de polietileno actualmente disponibles no logran proporcionar el equilibrio de rigidez/tenacidad que se requiere en las aplicaciones de moldeo por inyección, p. ej. artículos de pared delgada con un rendimiento mejorado ante las temperaturas frías.

- 30 A pesar de los esfuerzos de investigación para el desarrollo de composiciones de polietileno adecuadas para moldeo por inyección, todavía existe la necesidad de una composición de polietileno que tenga una distribución estrecha de pesos moleculares, una distribución estrecha en la composición y una resistencia al choque a temperatura ambiente mejorada, mientras que se mantienen las propiedades de rigidez y procesabilidad. Adicionalmente, existe la necesidad de un método para producir tales composiciones de polietileno que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares, una distribución estrecha en la composición y una resistencia al choque a baja temperatura mejorada, mientras que se mantienen las propiedades de rigidez y procesabilidad.

Compendio de la invención

- 35 La presente invención es una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar los mismos. La composición de polietileno según la invención comprende: (1) menos o igual que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y (2) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. La composición de polietileno según la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición. El procedimiento para producir una composición de polietileno según la presente invención comprende las etapas de:
- 40 (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, en presencia de un catalizador de metaloceno a base de hafnio, por medio de un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) producir de ese modo la composición de polietileno de la invención, en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición.
- 45 Los artículos moldeados por inyección según la presente invención comprenden una composición de polietileno que comprende: (1) menos o igual que 100 partes en peso de unidades derivadas de etileno; y (2) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de
- 55

0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición. El procedimiento para producir un artículo moldeado por inyección según la presente invención comprende las etapas de: (a) seleccionar una composición de polietileno que comprende (1) menos o igual que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y (2) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición; (b) moldear por inyección dicha composición de polietileno; y (c) conformar de ese modo el artículo moleado por inyección.

En una realización, la presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende: (1) menos o igual que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y (2) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina, en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una composición de polietileno que comprende el producto de la reacción de (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, en presencia de un catalizador de metaloceno a base de hafnio, por medio de un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un procedimiento para producir una composición de polietileno, que comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, en presencia de un catalizador de metaloceno a base de hafnio, por medio de un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) producir de ese modo la composición de polietileno de la presente invención, en donde la composición de polietileno según la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un artículo moldeado por inyección que comprende una composición de polietileno que comprende: (1) menos o igual que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y (2) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un procedimiento para fabricar un artículo que comprende las etapas de: (a) seleccionar una composición de polietileno que comprende (1) menos o igual que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y (2) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición; (b) moldear por inyección dicha composición de polietileno; y (c) conformar de ese modo dicho artículo moleado por inyección.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,911 a 0,972 g/cm³.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,05 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición.

- 5 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de menos de $[(-16,18)(D)]+18,83$, en donde D es la densidad de la composición de polietileno en el intervalo de mayor que $0,940 \text{ g/cm}^3$ a igual o menor que $0,975 \text{ g/cm}^3$.
- 10 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,924$ a $0,930 \text{ g/cm}^3$, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 40 a 80 g/10 minutos.
- 15 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,940$ a $0,946 \text{ g/cm}^3$, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 100 a 300 g/10 minutos.
- 20 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,946$ a $0,953 \text{ g/cm}^3$, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 60 a 110 g/10 minutos.
- 25 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,948$ a $0,956 \text{ g/cm}^3$, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 30 a 90 g/10 minutos.
- 30 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una densidad aproximadamente igual a D, en donde $D = [0,0034 \text{ Ln}(I_2) + 0,9553]$, en donde I_2 es el índice de fluidez expresado en g/10 min.
- 35 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB), expresada en $^{\circ}\text{C}$, menor o igual que $[0,025(I_2) + 4,08]$, en donde I_2 es el índice de fluidez expresado en g/10 min, y en donde la composición tiene una densidad en el intervalo de igual o mayor que $0,930 \text{ g/cm}^3$ a menos de $0,940 \text{ g/cm}^3$.
- 40 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB), expresada en $^{\circ}\text{C}$, menor o igual que $[0,0312(I_2) + 2,87]$, en donde I_2 es el índice de fluidez expresado en g/10 min, y en donde dicha composición tiene una densidad en el intervalo de igual o mayor que $0,940 \text{ g/cm}^3$.
- 45 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una resistencia al choque en tracción, expresado en kPa, igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en $\text{ft}\cdot\text{lb}/\text{in}^2$, igual o mayor que $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de cizallamiento de dicha composición expresada en $\text{Pa}\cdot\text{s}$ a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C , en donde la viscosidad de cizallamiento está en el intervalo de 25 a 55 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C , y en donde el módulo de la composición está en el intervalo de 517,11 a 729,9 MPa (75.000 a 115.000 psi).
- 50 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de

las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene menos de 2 picos en la curva de temperatura de elución-cantidad eluída determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C.

- 5 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene solamente 1 pico en la curva de temperatura de elución-cantidad eluída determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C.

10 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,3.

- 15 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno comprende menos de 11 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

- 20 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno comprende menos de 9 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

- 25 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno comprende menos de 7 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

- 30 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno comprende menos de 5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno comprende menos de 3 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

- 35 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno está sustancialmente exenta de cualquier ramificación de cadena larga.

- 40 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno está exenta de cualquier ramificación de cadena larga.

- 45 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno comprende además menos de 100 partes en peso de residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la composición de polietileno.

- 50 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 17 a 24.

- 55 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 17 a 23.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 21 a 24.

- 5 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar tales artículos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno tiene un índice de fluidez I_{21} en el intervalo de 34 a 24.000 g/10 minutos.

Breve descripción de los dibujos

- 10 Con el propósito de ilustrar la invención, en los dibujos se muestra una forma que es ejemplar; sin embargo, se ha de comprender que esta invención no se limita a las disposiciones y elaboraciones precisas mostradas.

15 La Figura 1 representa la relación entre la amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta expresada en °C, y el índice de fluidez (I_2) expresado en g/10 minutos, de las muestras de la invención frente a las muestras comparativas, en donde las muestras comparativas tienen una densidad en el intervalo de igual o mayor que 0,940 g/cm³;

la Figura 2 representa la relación entre la amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta expresada en °C, y el índice de fluidez (I_2) expresado en g/10 minutos, de las muestras de la invención frente a las muestras comparativas, en donde las muestras comparativas tienen una densidad en el intervalo de 0,930 a menos de 0,940 g/cm³;

20 la Figura 3 representa la relación entre la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) y la densidad, expresada en g/cm³, de las muestras de la invención frente a las muestras comparativas;

la Figura 4 representa la relación entre la resistencia al choque en tracción expresada en kPa (ft·lb/in²) y la viscosidad de cizallamiento a 3.000 s⁻¹ y 190°C, expresada en Pa·s, de las muestras de la invención frente a las muestras comparativas;

25 la Figura 5 representa la relación entre las insaturaciones vinílicas por 1.000 átomos de carbono y la densidad expresada en g/cm³ de las muestras de la invención frente a las muestras comparativas;

30 la Figura 6 es la curva de temperatura de elución-cantidad eluída de una composición de polietileno de la invención primera que tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 40 g/10 minutos determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C;

la Figura 7 es la curva de temperatura de elución-cantidad eluída de una composición de polietileno de la invención segunda que tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 80 g/10 minutos determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C;

35 la Figura 8 es la curva de temperatura de elución-cantidad eluída de una composición de polietileno de la invención tercera que tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 85 g/10 minutos determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C y en donde el único pico también incluye las aberraciones generadas debido al ruido instrumental en el lado de baja temperatura del pico;

40 la Figura 9 es la curva de temperatura de elución-cantidad eluída de una composición de polietileno de la invención cuarta que tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 150 g/10 minutos determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C; y

45 la Figura 10 es la curva de temperatura de elución-cantidad eluída de una composición de polietileno de la invención quinta que tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 200 g/10 minutos determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C.

Descripción detallada de la invención

50 La presente invención es una composición de polietileno, un método para producir la misma, unos artículos fabricados con ella, y un método para fabricar los mismos.

La composición de polietileno según la presente invención posee unas propiedades únicas y un rendimiento destacado en diferentes aplicaciones, como se describe en la presente memoria con más detalle más adelante.

La expresión (co)polimerización, como se emplea en esta memoria, se refiere a la polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p. ej. uno o más comonómeros de α -olefina. De este modo, la expresión (co)polimerización se refiere tanto a la polimerización de etileno como a la copolimerización de etileno y uno o más comonómeros, p. ej. uno o más comonómeros de α -olefina.

5 La composición de polietileno según la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 0,907 a 0,975 g/cm³ están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la densidad puede valer desde un límite inferior de 0,907, 0,911, 0,919, 0,923, 0,928 ó 0,936 g/cm³, hasta un límite superior de 0,941, 0,947, 0,954, 0,959, 0,965, 0,972 ó 0,975 g/cm³. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,972 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,965 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,959 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,954 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,947 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,941 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,911 a 0,972 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,975 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,924 a 0,930 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,926 a 0,936 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,946 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,946 a 0,953 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,946 a 0,956 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,948 a 0,956 g/cm³; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,940 g/cm³.

25 La composición de polietileno según la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida según el método GPC convencional) en el intervalo de 1,70 a 3,62. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 1,70 a 3,62 están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) puede valer desde un límite inferior de 1,70, 1,80, 1,90, 2,10, 2,30, 2,50, 2,70, 2,90, 3,10, 3,30 ó 3,50, hasta un límite superior de 1,85, 1,95, 2,15, 2,35, 2,55, 2,75, 2,95, 3,15, 3,35, 3,55, 3,60 ó 3,62. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,60; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,55; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,35; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,15; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,95; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,75; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,55; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,35; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,15; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 1,95; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 1,85.

45 La composición de polietileno según la presente invención tiene un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 2 a 1.000 g/10 minutos están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, el índice de fluidez (I_2) puede valer desde un límite inferior de 2, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 ó 100 g/10 minutos, hasta un límite superior de 10, 30, 50, 80, 90, 110, 200, 220, 250, 300, 500, 800 ó 1.000 g/10 minutos. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 40 a 80 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 80 a 250 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 100 a 300 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 60 a 110 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 30 a 90 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 3 a 30 g/10 minutos.

55 La composición de polietileno según la presente invención tiene un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 34 a 24.000 g/10 minutos. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 34 a 24.000 g/10 minutos están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, el índice de fluidez (I_{21}) puede valer desde un límite inferior de 34, 43, 60, 500, 800, 1.000, 1.200, 1.500, 1.800 ó 2.000 g/10 minutos, hasta un límite superior de 24.000, 23.500, 20.000, 15.000, 10.000, 9.000, 8.000, 7.000, 6.000, 5.000, 4.000, 3.000, 2.500, 2.000, 1.800, 1.000, 800, 700 ó 500 g/10 minutos. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 860 a 1.880 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 1.880 a 5.875 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 2.150 a 7.050 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un

índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 1.290 a 2.585 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 645 a 2.115 g/10 minutos; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 64,5 a 705 g/10 minutos.

5 La composición de polietileno según la presente invención tiene una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 17 a 24. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 17 a 24 minutos están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) puede valer desde un límite inferior de 17, 17,5, 18, 18,5, 19, 19,5, 20, 20,5, 21, 21,5, 22, 22,5 ó 23,5, hasta un límite superior de 18, 18,5, 19, 19,5, 20, 20,5, 21, 21,5, 22, 22,5, 23,5 ó 24. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 17 a 23; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 17 a 22; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 18 a 24; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 18 a 23; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 19 a 24; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 19 a 23; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 21 a 24; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 21 a 23.

20 La composición de polietileno según la presente invención tiene un peso molecular (M_w) en el intervalo de 15.000 a 100.000 daltons. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 15.000 a 100.000 daltons están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede valer desde un límite inferior de 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 34.000, 40.000, 50.000, 60.000, 70.000, 80.000, 90.000 ó 95.000 daltons, hasta un límite superior de 20.000, 25.000, 30.000, 33.000, 40.000, 50.000, 60.000, 70.000, 80.000, 90.000, 95.000 ó 100.000. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 15.000 a 100.000 daltons; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 15.000 a 90.000 daltons; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 20.000 a 80.000 daltons; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 30.000 a 70.000 daltons; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 34.000 a 65.000 daltons; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 15.000 a 50.000 daltons; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 20.000 a 40.000 daltons; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 20.000 a 33.000 daltons.

35 La composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) (medida según el método GPC convencional) en el intervalo de menos de 5. Todos los valores individuales y sub-intervalos de menos de 5 están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 4,5; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 4; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 3,5; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 3,0; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 2,8; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 2,6; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 2,5; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 2,4; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 2,3; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de menos de 2,2.

45 La composición de polietileno puede tener un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,1 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición de polietileno. Todos los valores individuales y sub-intervalos de menos de 0,1 están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,08 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,04 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,02 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,01 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,001 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición de polietileno.

60 La composición de polietileno puede comprender menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina. Todos los valores individuales y sub-intervalos de menos de 15 por ciento en peso están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender menos de 12 por

ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 11 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 9 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 7 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 3 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 1 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 0,5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

Típicamente, los comonómeros de α -olefina no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de α -olefina incluyen, pero no se limitan a ellos, el propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o, como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

La composición de polietileno puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y sub-intervalos de al menos 85 por ciento en peso están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender al menos 88 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 89 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 91 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 93 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 95 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 97 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 99 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 99,5 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

La composición de polietileno de la presente invención está sustancialmente exenta de cualquier ramificación de cadena larga, y, preferiblemente, la composición de polietileno de la presente invención está exenta de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente exenta de cualquier ramificación de cadena larga, como se emplea en esta memoria, se refiere a una composición de polietileno preferiblemente sustituida con menos de aproximadamente 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales, y más preferiblemente menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales. Como alternativa, la composición de polietileno de la presente invención está exenta de cualquier ramificación de cadena larga.

La composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 2 a 40°C. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 2 a 40°C están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) puede valer desde un límite inferior de 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 25 ó 30°C, hasta un límite superior de 40, 35, 30, 29, 27, 25, 22, 20, 15, 12, 10, 8, 6, 4 ó 3°C. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 2 a 35°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 2 a 30°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 2 a 25°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 2 a 20°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 2 a 15°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 2 a 10°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 2 a 5°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 4 a 35°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 4 a 30°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 4 a 25°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 4 a 20°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 4 a 15°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 4 a 10°C; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) en el intervalo de 4 a 5°C. Con referencia a la Fig. 1, la composición de polietileno según la presente invención puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB), expresada en °C,

menor o igual que $[0,0312 (I_2) + 2,87]$, en donde I_2 es el índice de fluidez expresado en g/10 min, y en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de igual o mayor que $0,940 \text{ g/cm}^3$, por ejemplo, $0,940$ a $0,975 \text{ g/cm}^3$. Con referencia a la Fig. 2, como alternativa, la composición de polietileno según la presente invención puede tener una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) expresada en °C menor o igual que $[0,025 (I_2) + 4,08]$, en donde I_2 es el índice de fluidez expresado en g/10 min, y en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de igual o mayor que $0,930 \text{ g/cm}^3$ a menos de $0,940 \text{ g/cm}^3$.

La composición de polietileno según la presente invención puede tener además cualquier resistencia al choque en tracción expresada en kPa (ft·lb/in²). Por ejemplo, la composición de polietileno según la presente invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $34,47$ a $827,37 \text{ kPa}$ (5 a 120 ft·lb/in^2). Todos los valores individuales y sub-intervalos de $34,47$ a $827,37 \text{ kPa}$ (5 a 120 ft·lb/in^2) están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la resistencia al choque en tracción puede valer desde un límite inferior de $34,47$, $68,95$, $103,42$, $137,89$, $172,37$, $206,84$, $241,32$, $275,79$ ó $310,26 \text{ kPa}$ (5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 , 35 , 40 ó 45 ft·lb/in^2), hasta un límite superior de $137,89$, $206,84$, $275,79$, $344,74$, $413,69$, $482,63$, $551,58$, $620,53$, $689,48$, $758,42$ u $827,37 \text{ kPa}$ (20 , 30 , 40 , 50 , 60 , 70 , 80 , 90 , 100 , 110 ó 120 ft·lb/in^2). Por ejemplo, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $34,47$ a $620,53 \text{ kPa}$ (5 a 90 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $34,47$ a $344,74 \text{ kPa}$ (5 a 50 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $34,47$ a $275,79 \text{ kPa}$ (5 a 40 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $34,47$ a $206,84 \text{ kPa}$ (5 a 30 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $34,47$ a $137,89 \text{ kPa}$ (5 a 20 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $68,95$ a $344,74 \text{ kPa}$ (10 a 50 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $68,95$ a $275,79 \text{ kPa}$ (10 a 40 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $68,95$ a $206,84 \text{ kPa}$ (10 a 30 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $68,95$ a $137,89 \text{ kPa}$ (10 a 20 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $137,89$ a $344,74 \text{ kPa}$ (20 a 50 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $137,89$ a $275,79 \text{ kPa}$ (20 a 40 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $137,89$ a $241,32 \text{ kPa}$ (20 a 35 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $137,89$ a $206,84 \text{ kPa}$ (20 a 30 ft·lb/in^2); o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción en el intervalo de $103,42$ a $34,47 \text{ kPa}$ (15 a 5 ft·lb/in^2).

La composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 20 a 250 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C . Todos los valores individuales y sub-intervalos de 20 a 250 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C , están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 20 a 200 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 20 a 150 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 20 a 130 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 25 a 150 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 25 a 80 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 25 a 55 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 25 a 50 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 25 a 45 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 25 a 35 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 25 a 30 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 30 a 55 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 35 a 55 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 40 a 55 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 45 a 55 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1} medida a 190°C ; o, como alternativa, la

composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento en el intervalo de 50 a 55 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s⁻¹ medida a 190°C.

La composición de polietileno puede tener además un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 448,16 a 1.723,7 MPa (65.000 a 250.000 psi). Todos los valores individuales y sub-intervalos de 448,16 a 1.723,7 MPa (65.000 a 250.000 psi) están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, el módulo de flexión secante al 1% puede valer desde un límite inferior de 448,16, 517,11, 551,58, 586,06, 620,53, 689,48 u 827,38 MPa (65.000, 75.000, 80.000, 85.000, 90.000, 100.000 ó 120.000 psi), hasta un límite superior de 1.723,7, 1.516,86, 1.378,96, 1.034,22, 965,27, 896,32, 792,9, 758,43, 723,95, 689,48, 655, 620,53, 586,06 ó 551,58 MPa (250.000, 220.000, 200.000, 150.000, 140.000, 130.000, 115.000, 110.000, 105.000, 100.000, 95.000, 90.000, 85.000 u 80.000). Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 448,16 a 1.378,96 MPa (65.000 a 200.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 448,16 a 1.034,22 MPa (65.000 a 150.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 448,16 a 965,27 MPa (65.000 a 140.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 448,16 a 827,38 MPa (65.000 a 120.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 448,16 a 792,9 MPa (65.000 a 115.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 1.034,22 a 1.378,96 MPa (150.000 a 200.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 517,11 a 758,43 MPa (75.000 a 110.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 517,11 a 689,48 MPa (75.000 a 100.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 517,11 a 655 MPa (75.000 a 95.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 517,11 a 620,53 MPa (75.000 a 90.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 551,58 a 655 MPa (80.000 a 95.000 psi); o, como alternativa, la composición de polietileno puede tener un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 551,58 a 620,53 MPa (80.000 a 90.000 psi).

En una realización, la composición de polietileno según la presente invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en ft·lb/in², igual o mayor que $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de cizallamiento de la composición de polietileno expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s⁻¹ medida a 190°C. En otra realización, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en ft·lb/in², igual o mayor que $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de cizallamiento de la composición de polietileno en el intervalo de 25 a 55 expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s⁻¹ medida a 190°C.

En otra realización, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en ft·lb/in², igual o mayor que $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de cizallamiento de la composición de polietileno en el intervalo de 25 a 55 expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s⁻¹ medida a 190°C, y en donde la composición de polietileno de la invención tiene un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 517,11 a 792,9 MPa (75.000 a 115.000 psi). En otra realización, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en ft·lb/in², igual o mayor que $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de cizallamiento de la composición de polietileno expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s⁻¹ medida a 190°C, y en donde la composición de polietileno de la invención tiene un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 517,11 a 792,9 MPa (75.000 a 115.000 psi). En otra realización, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en ft·lb/in², igual o mayor que $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de cizallamiento de la composición de polietileno expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s⁻¹ medida a 190°C, y en donde la composición de polietileno de la invención tiene un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 517,11 a 792,9 MPa (75.000 a 115.000 psi). En otra realización alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en ft·lb/in², igual o mayor que $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de cizallamiento de la composición de polietileno expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s⁻¹ medida a 190°C, y en donde la composición de polietileno de la invención tiene un módulo de flexión secante al 1% en el intervalo de 517,11 a 689,48 MPa (75.000 a 100.000 psi). En otra realización alternativa, la composición de polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en ft·lb/in², igual o mayor que

5 $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de
 10 cizallamiento de la composición de polietileno expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1}
 15 medida a 190°C , y en donde la composición de polietileno de la invención tiene un módulo de flexión secante al 1%
 20 en el intervalo de 517,11 a 655 MPa (75.000 a 95.000 psi). En otra realización alternativa, la composición de
 polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que
 $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en $\text{ft}\cdot\text{lb}/\text{in}^2$, igual o mayor que
 $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de
 cizallamiento de la composición de polietileno expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1}
 medida a 190°C , y en donde la composición de polietileno de la invención tiene un módulo de flexión secante al 1%
 en el intervalo de 551,58 a 655 MPa (80.000 a 95.000 psi). En otra realización alternativa, la composición de
 polietileno de la invención puede tener una resistencia al choque en tracción expresada en kPa igual o mayor que
 $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en $\text{ft}\cdot\text{lb}/\text{in}^2$, igual o mayor que
 $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de
 cizallamiento de la composición de polietileno expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s^{-1}
 medida a 190°C , y en donde la composición de polietileno de la invención tiene un módulo de flexión secante al 1%
 en el intervalo de 551,58 a 689,48 MPa (80.000 a 100.000 psi).

25 La composición de polietileno puede comprender además menos o igual que 100 partes en peso de residuos de
 hafnio procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la composición de
 polietileno. Todos los valores individuales y sub-intervalos de menos o igual que 100 ppm están incluidos y se
 describen aquí; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender además menos o igual que 10 partes
 30 en peso de residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la
 composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender además menos o
 igual que 8 partes en peso de residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por
 millón de partes de la composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede
 comprender además menos o igual que 6 partes en peso de residuos de hafnio procedentes del catalizador de
 metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la composición de polietileno; o, como alternativa, la
 35 composición de polietileno puede comprender además menos o igual que 4 partes en peso de residuos de hafnio
 procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la composición de polietileno; o,
 como alternativa, la composición de polietileno puede comprender además menos o igual que 2 partes en peso de
 residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la
 composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender además menos o
 40 igual que 1,5 partes en peso de residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por
 millón de partes de la composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede
 comprender además menos o igual que 1 parte en peso de residuos de hafnio procedentes del catalizador de
 metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la composición de polietileno; o, como alternativa, la
 composición de polietileno puede comprender además menos o igual que 0,75 partes en peso de residuos de hafnio
 45 procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la composición de polietileno; o,
 como alternativa, la composición de polietileno puede comprender además menos o igual que 0,5 partes en peso de
 residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la
 composición de polietileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender además menos
 o igual que 0,25 partes en peso de residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por
 50 millón de partes de la composición de polietileno. Los residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno
 a base de hafnio en la composición de polietileno de la invención se pueden medir mediante fluorescencia de rayos
 X (XRF), que se calibra para unos patrones de referencia. Los gránulos de resina de polímero se moldearon por
 compresión a temperatura elevada en forma de placas que tenían un espesor de aproximadamente 0,0095 m
 (aproximadamente 3/8 inch) para la medida de rayos X en un método preferido. A concentraciones de metal muy
 55 bajas, tales como por debajo de 0,1 ppm, el método ICP-AES (espectroscopía de emisión atómica de plasma
 acoplado inductivamente) es un método adecuado para determinar los residuos metálicos presentes en la
 composición de polietileno de la invención. En una realización, la composición de polietileno de la invención no
 contiene sustancialmente cromo, circonio o titanio, es decir, no están presentes o solamente están presentes lo que
 se considera por los expertos en la técnica cantidades muy pequeñas (trazas) de estos metales, tal como, por
 ejemplo, menos que 0,001 ppm.

60 La composición de polietileno según la presente invención puede tener menos de 2 picos en la curva de temperatura
 de elución-cantidad eluida determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo
 de la temperatura, para igual o por encima de 30°C , en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de
 30°C . Como alternativa, la composición de polietileno puede tener sólo 1 pico o menos en la curva de temperatura
 de elución-cantidad eluida determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo
 de la temperatura, para igual o por encima de 30°C , en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de

30°C. Como alternativa, la composición de polietileno puede tener sólo 1 pico en la curva de temperatura de elución-cantidad eluída determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C. Además, no se consideran como picos las aberraciones generadas debido al ruido instrumental a ambos lados de un pico.

La composición de polietileno de la invención puede comprender además unos componentes adicionales tales como otros polímeros y/o aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a ellos, agentes antiestáticos, reforzadores del color, tintes, lubricantes, materiales de carga, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, adyuvantes de tratamiento, estabilizantes UV, y sus combinaciones. La composición de polietileno de la invención puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de polietileno de la invención puede comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento del peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno de la invención incluidos tales aditivos. Todos los valores individuales y sub-intervalos de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento están incluidos y se describen aquí; por ejemplo, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 7 por ciento del peso combinado de los aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno de la invención incluidos tales aditivos; como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 5 por ciento del peso combinado de los aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno de la invención incluidos tales aditivos; o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 3 por ciento del peso combinado de los aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno de la invención incluidos tales aditivos; o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 2 por ciento del peso combinado de los aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno de la invención incluidos tales aditivos; o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 1 por ciento del peso combinado de los aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno de la invención incluidos tales aditivos; o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 0,5 por ciento del peso combinado de los aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno de la invención incluidos tales aditivos. Para proteger a la composición de polietileno de la invención de la degradación térmica y/u oxidativa se pueden utilizar antioxidantes, tales como el Irgafos™ 168 y el Irganox™ 1010. El Irganox™ 1010 es el tetraquis[metileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] disponible en Ciba Geigy Inc. El Irgafos™ 168 es el tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito disponible en Ciba Geigy Inc.

Para producir la composición de polietileno de la invención se puede emplear cualquier reacción convencional de (co)polimerización de etileno. Tales reacciones convencionales de (co)polimerización de etileno incluyen, pero no se limitan a ellos, el procedimiento de polimerización en fase gaseosa, el procedimiento de polimerización en fase de suspensión o el procedimiento de polimerización en fase líquida, y sus combinaciones, que utilizan uno o más reactores convencionales, p. ej. reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie, y/o cualquier combinación de los mismos. Como alternativa, la composición de polietileno de la invención se puede producir en un reactor de alta presión por medio de un sistema catalizador de coordinación. Por ejemplo, la composición de polietileno según la presente invención se puede producir por medio de un procedimiento de polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa de una sola etapa; sin embargo, la presente invención no se limita a ello, y se puede emplear cualquiera de los procedimientos de polimerización anteriores. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, en paralelo, o en una combinación de ellos. Preferiblemente, el reactor de polimerización es, p. ej., un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización continuo que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, la una o más corrientes de alimentación se combinan entre sí, y el gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p. ej. una o más α -olefinas, se hacen fluir o recircular continuamente a través del reactor de polimerización mediante cualquier medio adecuado. El gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p. ej. una o más α -olefinas, se puede alimentar a través de una placa de distribución para fluidizar el lecho en un procedimiento de fluidización en continuo.

Durante la producción, se alimentan en continuo al reactor, p. ej. un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado, un sistema catalizador de metaloceno a base de hafnio que incluye un cocatalizador, como se describe en la presente memoria con mayor detalle más adelante, etileno, opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases y/o líquidos inertes, p. ej. N_2 , isopentano y hexano, y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, p. ej. una estearilamina etoxilada o un diestearato de aluminio o sus combinaciones. El reactor puede estar en comunicación fluida con uno o más tanques de descarga, tanques de compensación, tanques de purga y/o compresores de reciclaje. Típicamente, la temperatura del reactor está en el intervalo de 70 a 115°C, preferiblemente 75 a 110°C, más preferiblemente 75 a 100°C; y la presión está en el intervalo de 1.519,95 a 3.039,9 kPa (15 a 30 atm), preferiblemente 1.722,61 a 2.634,58 kPa (17 a 26 atm). Una placa de distribución, situada en la parte inferior del lecho de polímero, proporciona un flujo uniforme a la corriente ascendente de monómero, comonómero y gases inertes. También se puede proporcionar un agitador mecánico para proporcionar un contacto entre las partículas sólidas y la corriente gaseosa de comonómero. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener forma de bulbo en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas, permitiendo de este modo que el polímero granular se separe de los gases ascendentes. Luego, los gases que no han reaccionado se enfrían para retirar el calor de polimerización, se vuelven a comprimir, y luego se reciclan a la parte inferior del

reactor. Una vez que se retiran los hidrocarburos residuales, y se transporta la resina bajo atmósfera de N₂ a un depósito de purga, se puede introducir algo de humedad para reducir la presencia de cualquier reacción residual con O₂ catalizada, antes de que la composición de polietileno de la invención se exponga al oxígeno. La composición de polietileno de la invención se puede transferir luego a una extrusora para ser peletizada. Generalmente, tales técnicas de peletización son conocidas. La composición de polietileno de la invención se puede además tamizar en estado fundido. Tras el procedimiento de fusión en la extrusora, la composición fundida se hace pasar a través de uno o más tamices activos, posicionados en series de más de uno, teniendo cada tamiz activo un tamaño de retención micrométrico de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 400 μm (2 a 4x10⁻⁵ m), y preferiblemente aproximadamente 2 μm a aproximadamente 300 μm (2 a 3x10⁻⁵ m), y lo más preferiblemente aproximadamente 2 μm a aproximadamente 70 μm (2 a 7x10⁻⁶ m), para un caudal másico de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20 kg/s/m² (5 a aproximadamente 100 lb/hr/in²). En la patente de EE.UU. n° 6.485.662 se describe tal tamizado posterior en estado fundido.

En otra realización de un reactor de lecho fluidizado, una corriente de monómero se hace pasar a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación fluida con una zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de crecimiento de las partículas de polímero, partículas de polímero formadas y partículas de la composición catalizadora, fluidizado mediante el flujo continuo a través de la zona de reacción de los componentes gaseosos polimerizables y modificadores, en forma de alimentación de reposición y de fluido de reciclo. Preferiblemente, la alimentación de reposición incluye un monómero polimerizable, lo más preferiblemente etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α-olefina, y también puede incluir unos agentes de condensación como se conoce en la técnica y se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 4.543.399, n° 5.405.922 y n° 5.462.999.

El lecho fluidizado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente, preferiblemente partículas de polietileno, conforme se crean por medio de la percolación del gas a través del lecho. La pérdida de carga a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por la superficie de la sección transversal. De este modo, es dependiente de la geometría del reactor. Para mantener en la zona de reacción un lecho fluidizado viable, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe superar el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad superficial del gas es al menos dos veces la velocidad de flujo mínima. Ordinariamente, la velocidad superficial del gas no supera 1,5 m/s y normalmente es suficiente que no sea mayor que 0,23 m/s (0,76 ft/sec).

En general, la relación de la altura al diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. Desde luego, el intervalo puede variar en relaciones mayores o menores y depende de la capacidad de producción deseada. Típicamente, la superficie de la sección transversal de la zona de reducción de la velocidad está dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, multiplicado por la superficie de la sección transversal de la zona de reacción.

La zona de reducción de la velocidad tiene un diámetro interior mayor que la zona de reacción, y puede tener forma de estrechamiento cónico. En la zona de reducción de la velocidad, como sugiere su nombre, la velocidad del gas disminuye debido al aumento de la superficie de la sección transversal. Esta reducción de la velocidad del gas hace que las partículas arrastradas caigan dentro del lecho, reduciendo la cantidad de partículas arrastradas que fluyen desde el reactor. El gas que sale por la parte alta del reactor es la corriente de gas de reciclo.

La corriente de reciclo se comprime en un compresor y luego se hace pasar a través de una zona de intercambio de calor, donde se retira el calor antes de que la corriente se devuelva al lecho. Típicamente, la zona de intercambio de calor es un intercambiador de calor, que puede ser del tipo horizontal o vertical. Si se desea, para disminuir la temperatura de la corriente de gas de reciclo escalonadamente se pueden emplear varios intercambiadores de calor. También es posible situar el compresor aguas abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después de enfriar, la corriente de reciclo se devuelve al reactor por medio de una tubería interior de reciclo. La corriente de reciclo fría absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

Preferiblemente, la corriente de reciclo se devuelve al reactor y al lecho fluidizado por medio de una placa de distribución de gas. Preferiblemente, en la entrada del reactor se instala un deflector de gas para evitar que las partículas de polímero contenidas se depositen y se aglomeren en forma de una masa sólida y para evitar la acumulación de líquido en la parte inferior del reactor, así como para facilitar una fácil transición entre las corrientes de proceso que contienen líquido en la corriente de gas de reciclo y las que no, y viceversa. En las patentes de EE.UU. n° 4.933.149 y n° 6.627.713 se describen tales deflectores.

Preferiblemente, el sistema catalizador a base de hafnio utilizado en el lecho fluidizado se almacena para servicio en un depósito bajo un manto de gas, que sea inerte para el material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema catalizador a base de hafnio se puede añadir al sistema de reacción, o al reactor, en cualquier punto y por medio de cualquier medio adecuado, y preferiblemente se añade al sistema de reacción, bien directamente al lecho fluidizado, o bien aguas abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador más alejado aguas abajo en relación con el flujo, en la tubería de reciclo, en cuyo caso el activador se alimenta al lecho o a la tubería de reciclo desde un dispensador. El sistema catalizador a base de hafnio se inyecta al lecho en un punto situado por

encima de la placa de distribución. Preferiblemente, el sistema catalizador a base de hafnio se inyecta en un punto del lecho donde se produce una buena mezclado con las partículas de polímero. Con la inyección del sistema catalizador a base de hafnio en un punto situado por encima de la placa de distribución se facilita la operación del reactor de polimerización de lecho fluidizado.

5 Los monómeros se pueden introducir dentro de la zona de polimerización de varias maneras, que incluyen, pero no se limitan a ello, la inyección directa por medio de una boquilla al lecho o a la tubería de gas de reciclo. Los monómeros también se pueden pulverizar sobre la parte superior del lecho por medio de una boquilla situada por encima del lecho, lo cual puede ayudar en la eliminación de algo del arrastre de finos por la corriente de gas de reciclo.

10 El fluido de reposición se puede alimentar al lecho del reactor por medio de una tubería separada. La composición de la corriente de reposición se determina mediante un analizador de gases. El analizador de gases determina la composición de la corriente de reciclo, y la composición de la corriente de reposición se ajusta consecuentemente para mantener un estado esencialmente estable en la composición gaseosa dentro de la zona de reacción. El analizador de gases puede ser un analizador de gases convencional que determina la composición de la corriente de reciclo para mantener las relaciones de los componentes en la corriente de alimentación. Un equipo tal está disponible comercialmente en una amplia variedad de fuentes. Típicamente, el analizador de gases se sitúa para recoger el gas desde un punto de toma de muestras situado entre la zona de reducción de la velocidad y el intercambiador de calor.

20 La velocidad de producción de la composición de polietileno de la invención se puede controlar convenientemente ajustando la velocidad de inyección de la composición catalizadora, de inyección del activador, o de ambas. Puesto que cualquier cambio en la velocidad de inyección de la composición catalizadora cambia la velocidad de la reacción y, de este modo, la velocidad a la que se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclo que entra en el reactor se ajusta para compensar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento en el lecho de una temperatura esencialmente constante. Desde luego, una instrumentación completa, tanto del lecho fluidizado como del sistema de enfriamiento de la corriente de reciclo, es útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho, a fin de posibilitar a un operador o a un sistema automático de control convencional el hacer un ajuste adecuado de la temperatura de la corriente de reciclo.

30 Bajo un conjunto dado de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene a una altura esencialmente constante para retirar como producto una parte del lecho a la velocidad de formación del producto polímero en forma de partículas. Puesto que la velocidad de generación de calor está relacionada directamente con la velocidad de formación de producto, la medida de la elevación de la temperatura del fluido a través del reactor, es decir de la diferencia entre la temperatura del fluido a la entrada y la temperatura del fluido a la salida, es indicativa de la velocidad de formación de la composición de polietileno de la invención, para una velocidad de fluido constante, si en el fluido de entrada no hay presente líquido vaporizable o es despreciable.

35 A la descarga del reactor del producto polímero en forma de partículas, es deseable y preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la tubería de reciclo. Existen numerosas maneras conocidas en la técnica para conseguir esta separación. En la patente de EE.UU. nº 4.621.952 se describen y reivindican unos sistemas de descarga de producto que se pueden emplear alternativamente. Típicamente, un sistema tal emplea al menos un par (en paralelo) de tanques que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y en los que la fase gaseosa separada se devuelve desde la parte superior del tanque de sedimentación a un punto del reactor próximo a la parte superior del lecho fluidizado.

45 En la realización de un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado, la temperatura del reactor del procedimiento de lecho fluidizado varía aquí de 70°C o 75°C u 80°C, a 90°C o 95°C o 100°C o 110°C o 115°C, en donde un intervalo de temperatura deseable comprende cualquiera de los límites superiores de temperatura, combinado con cualquiera de los límites inferiores de temperatura aquí descritos. En general, el reactor se opera a la temperatura más alta que sea factible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno de la invención en el interior del reactor y el ensuciamiento que se puede producir en el reactor o la(s) tubería(s) de reciclo.

50 El procedimiento de la presente invención es adecuado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno, o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y unidades derivadas de al menos una o más α -olefina(s).

Con el fin de mantener una adecuada productividad del catalizador, en la presente invención, es preferible que el etileno esté presente en el reactor con una presión parcial igual o mayor que 1.100 kPa (160 psia), o 1.300 kPa (190 psia), o 1.380 kPa (200 psia), o 1.450 kPa (210 psia), o 1.515 kPa (220 psia).

55 Si en el reactor de polimerización está presente un comonómero, p. ej. uno o más comonómeros de α -olefina, se encuentra en cualquier nivel que consiga la incorporación deseada, en porcentaje en peso, del comonómero en el polietileno acabado. Esto se expresa como la relación molar de comonómero a etileno, como se describe en la presente memoria, que es la relación de la concentración en moles de comonómero en el gas de reciclo a la concentración en moles de etileno en el gas de reciclo. En una realización de la producción de la composición de

polietileno de la invención, el comonómero está presente con el etileno en el gas de reciclo en un intervalo de relación molar de 0 a 0,1 (comonómero:etileno); y de 0 a 0,05 en otra realización; y de 0 a 0,04 en otra realización; y de 0 a 0,03 en otra realización; y de 0 a 0,02 en otra realización.

5 Para controlar las propiedades finales (p. ej., I_{21} y/o I_2) de la composición de polietileno de la invención, al(a los) reactor(es) de polimerización también se puede añadir gas hidrógeno. En una realización, la relación de hidrógeno a monómero de etileno total (ppm de $H_2/\%$ en moles de C_2) en la corriente de gas de recirculación está en el intervalo de 0 a 60:1 en una realización; de 0,10:1 (0,10) a 50:1 (50) en otra realización; de 0 a 35:1 (35) en otra realización; de 0 a 25:1 (25) en otra realización; de 7:1 (7) a 22:1 (22).

10 En una realización, el procedimiento para producir una composición de polietileno según la presente invención comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, en presencia de un catalizador de metalloceno a base de hafnio, por medio de un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) producir de ese modo la composición de polietileno de la invención, en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm^3 , una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición.

20 En una realización, el procedimiento para producir una composición de polietileno según la presente invención comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, en presencia de un catalizador de metalloceno a base de hafnio, por medio de un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) producir de ese modo la composición de polietileno de la invención, en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,950 a 0,954 g/cm^3 , una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,7 a 3,3, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 68 a 92 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de menos de 2,2, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,01 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición.

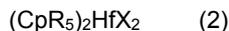
30 El sistema catalizador a base de hafnio, como se emplea en esta memoria, se refiere a un catalizador capaz de catalizar la polimerización de monómeros de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina para producir polietileno. Por otra parte, el sistema catalizador a base de hafnio comprende un componente de hafnoceno. El componente de hafnoceno puede comprender complejos de hafnio del tipo mono, bis o tris-ciclopentadienilo. En una realización, el ligando del tipo ciclopentadienilo comprende el ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo y las versiones sustituidas de los mismos. Los ejemplos representativos de ligandos isolobales a ciclopentadienilo incluyen, pero no se limitan a ellos, el ciclopentafenantrenoilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, las versiones hidrogenadas de los mismos (p. ej., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄Ind") y las versiones sustituidas de los mismos. En una realización, el componente de hafnoceno es un bis-ciclopentadienilhafnoceno sin puente y las versiones sustituidas del mismo. En otra realización, el componente de hafnoceno excluye los bis-ciclopentadienilhafnocenos con y sin puente no sustituidos, y los bis-indenilhafnocenos con y sin puente no sustituidos. La expresión "no sustituido", como se emplea en esta memoria, indica que solamente hay grupos híbridos, y no otros grupos, unidos a los anillos. Preferiblemente, el hafnoceno útil en la presente invención se puede representar mediante la fórmula (donde "Hf" es hafnio):



45 en donde n es 1 ó 2, p es 1, 2 ó 3, cada Cp es independientemente un ligando de ciclopentadienilo o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida de los mismos unidos al hafnio; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruros, haluros, alquilos C₁ a C₁₀ y alquenos C₂ a C₁₂; y en donde cuando n es 2, cada Cp se puede unir entre sí por medio de un grupo puente A seleccionado del grupo que consiste en alquenos C₁ a C₅, oxígeno, alquilaminas, silil-hidrocarburos, y siloxil-hidrocarburos. Un ejemplo de alquenos C₁ a C₅ incluye los grupos puente de etileno ($-CH_2CH_2-$); un ejemplo de grupos puente de alquilamina incluye la metilamida ($-(CH_3)N-$); un ejemplo de grupos puente de silil-hidrocarburos incluye el dimetilsililo ($-(CH_3)_2Si-$); y un ejemplo de grupos puente de siloxil-hidrocarburos incluye el $-(O-(CH_3)_2Si-O-)$. En una realización particular, el componente de hafnoceno se representa mediante la fórmula (1), en donde n es 2 y p es 1 ó 2.

55 La expresión "sustituido", como se emplea en esta memoria, indica que el grupo referido posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos se seleccionan de grupos tales como radicales halógenos tales como el F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amino, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C₁ a C₁₀, grupos alqueno C₂ a C₁₀, y sus combinaciones. Los ejemplos de alquenos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a ellos, los radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales de alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil y dialquil-carbamoilo, radicales de aciloxi, radicales

acilamino, radicales arilamino, y sus combinaciones. Más preferiblemente, el componente de hafnoceno útil en la presente invención se puede representar mediante la fórmula:



5 en donde cada Cp es un ligando de ciclopentadienilo y cada uno de ellos está unido al hafnio; cada R se selecciona independientemente de hidruros y alquilos C₁ a C₁₀, lo más preferiblemente los hidruros y alquilos C₁ a C₅; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruros, haluros, alquilos C₁ a C₁₀ y alquenos C₂ a C₁₂, y más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en haluros, alquenos C₂ a C₆ y alquilos C₁ a C₆, y lo más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en cloruros, fluoruros, alquilos C₁ a C₅ y alquenos C₂ a C₆.
10 En una realización de las más preferidas, el hafnoceno se representa mediante la fórmula (2) anterior, en donde al menos un grupo R es un alquilo como se definió antes, preferiblemente un alquilo C₁ a C₅, y los demás son hidruros. En una realización de las más preferidas, cada Cp está sustituido independientemente con uno, dos o tres grupos seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, y sus isómeros.

En una realización, el sistema catalizador a base de hafnoceno es heterogéneo, es decir el catalizador a base de hafnoceno puede comprender además un material de soporte. El material de soporte puede ser cualquier material conocido en la técnica para soportar composiciones catalizadoras; por ejemplo, un óxido inorgánico; o, como alternativa, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titanía, circonia y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede estar químicamente/físicamente modificado tal como mediante procedimientos de fluoruración, calcinación u otros procedimientos conocidos en la técnica. En una realización, el material de soporte es un material de sílice que tiene un tamaño medio de partículas de 1 a 60 mm, según se determina mediante un análisis por Malvern; o, como alternativa, 10 a 40 mm.

El sistema catalizador a base de hafnoceno puede comprender además un activador. Puede ser adecuado cualquier activador conocido para activar los componentes del catalizador hacia la polimerización de olefinas. En una realización, el activador es un alumoxano; como alternativa, un metalumoxano tal como describen J. B. P. Soares y A. E. Hamielec en 3(2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). Preferiblemente, el alumoxano puede ser co-soportado sobre el material de soporte en una relación molar de aluminio a hafnio (Al:Hf) que varía de 80:1 a 200:1, lo más preferiblemente 90:1 a 140:1.

En las patentes de EE.UU. nº 6.242.545 y nº 7.078.467 se describen con mayor detalle tales sistemas catalizadores a base de hafnio.

En su aplicación, la composición de polietileno de la invención se puede utilizar para fabricar artículos conformados. Tales artículos pueden incluir, pero no se limitan a ellos, artículos moldeados por inyección tales como bolsos, bandejas, bidones, recipientes, cubos de basura, recipientes para guardar alimentos, tapaderas, jarras, cajas de zapatos, cajas de almacenamiento variadas, recipientes para guardar ropa, recipientes para guardar adornos de Navidad, recipientes para guardar fotografías, recipientes para el almacenamiento de flúor, azúcar, cereales, helados, galletas crujientes, y similares, tarros de yogurt, tarros de nata agria, y similares; artículos moldeados por soplado y coextruidos; artículos moldeados por inyección, estirado y soplado; y artículos moldeados por compresión. Para fabricar tales artículos se pueden emplear diferentes métodos. Las técnicas de conversión adecuadas incluyen, pero no se limitan a ello, el moldeo por inyección; el moldeo por inyección y soplado; el moldeo por coextrusión y soplado; el moldeo por inyección, estirado y soplado; y el moldeo por compresión. Generalmente tales técnicas son muy conocidas. Las técnicas de conversión preferidas incluyen, pero no se limitan a ello, el moldeo por inyección.

40 En el procedimiento de moldeo por inyección, la composición de polietileno de la invención se alimenta a la extrusora por medio de una tolva. La extrusora transporta, calienta, funde y presuriza la composición de polietileno de la invención para formar una corriente fundida. La corriente fundida se hace salir de la extrusora a presión a través de una boquilla al interior de un molde relativamente frío que se mantiene cerrado, rellenando de ese modo el molde. La masa fundida se enfría y endurece hasta que se asienta por completo. Luego, se abre el molde y se retira el artículo moldeado, por ej. bolsos, barreños, recipientes de residuos, tapones de botella. Los tapones moldeados por inyección pueden incluir un reborde que se prolonga axialmente desde la periferia de la base, y pueden incluir además unas roscas interiores para fijar los tapones a los recipientes.

En el procedimiento de moldeo por soplado, p. ej. el procedimiento de moldeo por inyección y soplado de tres etapas, la composición de polietileno de la invención se funde, y luego se conforma en un tubo por medio de moldeo por inyección. Los extremos del tubo se cierran herméticamente, excepto en la superficie por la que puede entrar el aire de soplado. El tubo cerrado herméticamente se transporta a una segunda estación, donde el tubo se infla en el interior de un molde, adoptando de ese modo la forma del molde. En la tercera estación, el artículo moldeado, p. ej. una botella, se enfría, y luego se expulsa del molde. Si es necesario, el artículo moldeado se recorta luego.

55 En el procedimiento de moldeo por compresión, un molde de dos piezas proporciona una cavidad que tiene la forma del artículo moldeado deseado. El molde es apto para ser calentado o enfriado. En la mitad inferior del molde se carga una cantidad apropiada de la composición de polietileno de la invención, preferiblemente en forma fundida. Las dos partes del molde se juntan bajo presión. La composición de polietileno de la invención, fundida mediante calor, se suelda de ese modo como una masa continua que tiene la forma de la cavidad. La masa continua se

endurece por medio de un enfriamiento en el molde, bajo presión, conformando de ese modo un artículo moldeado por compresión, p. ej. un tapón de botella. El tapón moldeado por compresión puede incluir un reborde que se prolonga axialmente desde la periferia de la base, y puede incluir además unas roscas interiores para fijar el tapón a un recipiente.

- 5 Los artículos moldeados por inyección según la presente invención comprenden una composición de polietileno que comprende: (1) menos o igual que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y (2) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición.

- 10 El procedimiento para fabricar artículos moldeados por inyección según la presente invención comprende las etapas de: (a) seleccionar una composición de polietileno que comprende (1) menos o igual que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y (2) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de la composición; (b) moldear por inyección la composición de polietileno; y (c) conformar de ese modo el artículo moldeado por inyección.

Ejemplos

- Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no se pretende que limiten el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención muestran que la composición de polietileno de la invención tiene una distribución estrecha de pesos moleculares, una distribución estrecha de la composición, y una mejorada resistencia al choque a baja temperatura y a temperatura ambiente, mientras que se mantienen las propiedades de rigidez y procesabilidad.

Ejemplos de la invención

Preparación del componente del catalizador

- 30 El componente de hafnoceno se puede preparar mediante técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, el HfCl₄ (1,00 equiv.) se puede añadir al éter a una temperatura de -30 a -50°C, y agitar para proporcionar una suspensión blanca. Luego, la suspensión se puede volver a enfriar de -30 a -50°C, y luego añadir por partes propilciclopentadienuro de litio (2,00 equivalentes). Al añadir el propilciclopentadienuro de litio, la mezcla reaccionante vira a marrón claro y se vuelve espesa con sólidos en suspensión. Luego, se puede dejar que la mezcla reaccionante se caliente lentamente hasta la temperatura ambiente y agitar de 10 a 20 horas. Luego, la mezcla marrón resultante se puede filtrar para proporcionar un sólido marrón y una solución amarillo pálido. Luego, se puede lavar los sólidos con éter, como se conoce en la técnica, y concentrar a vacío las soluciones combinadas con éter para proporcionar una suspensión blanca y fría. Luego, el producto sólido blanco mate se aísla mediante filtración y se seca a vacío con unos rendimientos de 70 a 95%.

Preparación de la composición catalizadora

- 40 Las composiciones catalizadoras se deben fabricar con una relación molar de Al/Hf de aproximadamente 80:1 a 130:1 y la carga de hafnio en el catalizador acabado debe ser de aproximadamente 0,6 a 0,8% en peso de Hf, utilizando el procedimiento general siguiente. El metilaluminoxano (MAO) en tolueno se debe añadir en un recipiente seco y limpio, y agitar a una velocidad de 50 a 80 rpm y a una temperatura en el intervalo de 15,56 a 37,78°C (60 a 100°F).
- 45 Luego, mientras se agita, se puede añadir tolueno adicional. Luego, el hafnoceno se puede disolver en cierta cantidad de tolueno y poner en el recipiente con el MAO. Luego, se puede agitar la mezcla de metaloceno/MAO durante 30 minutos a 2 horas. A continuación, se puede añadir una cantidad apropiada de sílice (tamaño medio de partículas de 22 a 28 μ m, deshidratada a 600°C) y agitar durante otra hora o más. Luego, se puede decantar el líquido y secar la composición catalizadora a una temperatura elevada bajo un flujo de nitrógeno, mientras se está agitando.

Procedimiento de polimerización

- Los copolímeros de etileno/1-hexeno se produjeron según el procedimiento general siguiente. La composición catalizadora comprendía un dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil) hafnio con metalumoxano soportado con sílice, siendo la relación de Al/Hf de aproximadamente 80:1 a 130:1. La composición catalizadora se inyectó en seco a un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado. Más particularmente, la polimerización se realizó en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de 336,5-419,3 mm de diámetro interior que operaba a presión total

de aproximadamente 2.068 a 2.586 kPa. El peso del lecho del reactor era aproximadamente 41-91 kg. El gas fluidizado se hizo pasar a través del lecho a una velocidad de aproximadamente 0,49 a 0,762 m por segundo. El gas fluidizado que salía del lecho se hizo entrar en una zona de desprendimiento de resina situada en la parte superior del reactor. Luego, el gas fluidizado se hizo entrar en el bucle de reciclo y se hizo pasar a través de un compresor de gas de reciclo y un intercambiador de calor enfriado por agua. Se ajustó la temperatura del agua del lado de la carcasa para mantener la temperatura de la reacción en el valor especificado. En el bucle de gas de reciclo, justo aguas arriba del compresor, se alimentaron etileno, hidrógeno, 1-hexeno y nitrógeno, en cantidades suficientes para mantener las concentraciones de gas deseadas. Se midieron las concentraciones de gas mediante un analizador en línea de la fracción vapor. El producto (las partículas de polietileno de la invención) se retiró del reactor, en modalidad discontinua, al interior de un depósito de purga, antes de transferirlo a un depósito de producto. El catalizador y el activador residuales presentes en la resina se desactivaron en el tambor de producto con una purga de nitrógeno húmedo. El catalizador se alimentó al lecho del reactor por medio de una tubería de inyección de acero inoxidable a una velocidad suficiente para mantener la velocidad deseada de producción de polímero. Hubo 6 tandas de polimerización separadas que se realizaron utilizando este procedimiento general, cada una de ellas con diversas condiciones como se esclarece en la Tabla I. Las Tablas II-IV resumen las propiedades de las composiciones de polietileno 1-6 de la invención resultantes en cada tanda.

Ejemplos comparativos

Se proporcionaron los siguientes ejemplos comparativos.

El ejemplo comparativo 1 es un polietileno de alta densidad (copolímero de etileno/hexeno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,952 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 6,75, proporcionado por The Dow Chemical Company™ bajo el nombre comercial DMDA-8907 NT 7™. El ejemplo comparativo 1 es un ejemplo comparativo para el ejemplo 1 de la invención.

El ejemplo comparativo 2 es un polietileno de alta densidad (copolímero de etileno/hexeno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,954 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 20, proporcionado por The Dow Chemical Company™ bajo el nombre comercial DMDA-8920 NT 7™. El ejemplo comparativo 2 es un ejemplo comparativo para el ejemplo 2 de la invención.

El ejemplo comparativo 3a es un polietileno de alta densidad (copolímero de etileno/hexeno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,942 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 50, proporcionado por The Dow Chemical Company™ bajo el nombre comercial DMDA-8950 NT 7™. El ejemplo comparativo 3a es un ejemplo comparativo para el ejemplo 3 de la invención.

El ejemplo comparativo 3b es un polietileno de alta densidad (copolímero de etileno/hexeno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,952 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 66, proporcionado por The Dow Chemical Company™ bajo el nombre comercial DMDA-8965 NT 7™. El ejemplo comparativo 3b es otro ejemplo comparativo para el ejemplo 3 de la invención.

El ejemplo comparativo 3c es un polietileno (copolímero de etileno/octeno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,942 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 60, de Nova Chemicals™ bajo el nombre comercial Surpass IFs542-R™. El ejemplo comparativo 3c es otro ejemplo comparativo para el ejemplo 3 de la invención.

El ejemplo comparativo 4a es un polietileno lineal de baja densidad (copolímero de etileno/buteno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,926 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 50, proporcionado por The Dow Chemical Company™ bajo el nombre comercial DNDB-7147 NT 7™. El ejemplo comparativo 4a es un ejemplo comparativo para el ejemplo 4 de la invención.

El ejemplo comparativo 4b era una muestra de Nova Chemicals™ bajo el nombre comercial Surpass IFs730-R™. El ejemplo comparativo 4b es otro ejemplo comparativo para el ejemplo 4 de la invención.

El ejemplo comparativo 5 es un polietileno lineal de baja densidad (copolímero de etileno/hexeno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,929 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 100, proporcionado por The Dow Chemical Company™ bajo el nombre comercial DNDB-1077 NT 7™. El ejemplo comparativo 5 es un ejemplo comparativo para el ejemplo 5 de la invención.

El ejemplo comparativo 6a es un polietileno lineal de baja densidad (copolímero de etileno/hexeno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,933 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 155, proporcionado por The Dow Chemical Company™ bajo el nombre comercial DNDB-1082 NT 7™. El ejemplo comparativo 6a es un ejemplo comparativo para el ejemplo 6 de la invención.

El ejemplo comparativo 6b es un polietileno (copolímero de etileno/octeno) que tiene una densidad de aproximadamente 0,932 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de aproximadamente 150, de Nova Chemicals™ bajo el

nombre comercial Surpass IFs932-R™. El ejemplo comparativo 6b es otro ejemplo comparativo para el ejemplo 6 de la invención.

Las Tablas V-VII resumen las propiedades de las composiciones de polietileno comparativas.

Métodos de ensayo

5 Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

La densidad (g/cm^3) se midió según la norma ASTM-D 792-03, método B, en isopropanol. Las muestras se midieron a menos de 1 hora del moldeo, después de acondicionarlas en un baño de isopropanol a 23°C durante 8 minutos para conseguir el equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldearon por compresión según la norma ASTM D-4703-00, Anexo A, con un periodo inicial de calentamiento a aproximadamente 190°C de 5 minutos y a una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el procedimiento C. La muestra se enfrió en la prensa a 45°C con un enfriamiento continuado hasta llegar a la sensación de “fría al tacto”.

El índice de fluidez (I_2) se midió a 190°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D-1238-03.

El índice de fluidez (I_5) se midió a 190°C bajo una carga de 5,0 kg según la norma ASTM D-1238-03.

El índice de fluidez (I_{10}) se midió a 190°C bajo una carga de 10,0 kg según la norma ASTM D-1238-03.

15 El índice de fluidez (I_{21}) se midió a 190°C bajo una carga de 21,6 kg según la norma ASTM D-1238-03.

El peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) se determinaron según los métodos conocidos en la técnica utilizando un detector GPC triple, como se describe en la presente memoria más adelante.

Las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de etileno se determinaron mediante cromatografía de penetración en gel (GPC). El sistema cromatográfico consistía en un cromatógrafo de penetración en gel Waters (Millford, MA) a una temperatura alta de 150°C, equipado con un detector de dispersión de luz láser a 2 ángulos Precision Detectors (Amherst, MA) modelo 2040. Para los propósitos del cálculo se utilizó el ángulo de 15° del detector de dispersión de luz. La recogida de datos se realizó utilizando un software Viscotek TriSEC, versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema se equipó con un dispositivo en línea de desgasificación de solventes de Polymer Laboratories. El compartimento del carrusel se operó a 140°C y el compartimento de las columnas se operó a 150°C. Las columnas utilizadas fueron cuatro columnas de 13 μm Shodex HT 806M, de 300 mm, y una columna de 12 μm Shodex HT803M, de 150 mm. El solvente utilizado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon con una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de solvente. El solvente cromatográfico y el solvente de preparación de las muestras contenían 200 $\mu\text{g/g}$ de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de solvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160°C durante 4 horas. El volumen de inyección utilizado fue de 200 microlitros, y el caudal fue 0,067 mililitros/min. La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de una distribución estrecha de pesos moleculares, con unos pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 g/mol, los cuales se dispusieron en 6 mezclas “cóctel” con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se prepararon con 0,025 gramos del mismo en 50 mililitros de solvente para unos pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 g/mol, y con 0,05 gramos en 50 mililitros de solvente para unos pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con una agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones de distribución estrecha se hicieron circular primero, y con el fin de disminuir el componente de peso molecular más alto, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (según se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,41 y B es igual a 1,0. El procedimiento sistemático para la determinación de las desviaciones del multi-detector se hizo de manera congruente con lo publicado por Balke, Mourey et al. (Mourey and Balke, *Chromatography Polym.* Capítulo 12, (1992), y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* Capítulo 13, (1992)), que optimiza los resultados logarítmicos del detector dual desde el poliestireno de distribución ancha Dow 1683 hasta los resultados de la calibración de la columna de patrones de distribución estrecha, a partir de la curva de calibración de patrones de distribución estrecha utilizando un software propio. Los datos de pesos moleculares para la determinación de las desviaciones se obtuvieron de manera congruente con lo publicado por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración global inyectada utilizada para la determinación del peso molecular se obtuvo a partir del área de índice de refracción de la muestra y de la calibración del detector de índice de refracción a partir de un homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol de peso molecular, que se midió con referencia al patrón 1475 de homopolímero de polietileno NIST. Se asumió que las concentraciones cromatográficas eran lo suficientemente bajas como para

eliminar los efectos direccionales del segundo coeficiente del Virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular). El cálculo del peso molecular se realizó utilizando un software propio. El cálculo del peso molecular promedio en número, el peso molecular promedio en peso, y el peso molecular promedio z se hizo según las siguientes ecuaciones, asumiendo que la señal del refractómetro era directamente proporcional a la fracción en peso. La señal del refractómetro, restando el valor de referencia, puede ser sustituida directamente por la fracción en peso en las ecuaciones mostradas a continuación. Obsérvese que el peso molecular se puede obtener a partir de la curva de calibración convencional o del peso molecular absoluto a partir de la relación entre la dispersión de luz y el refractómetro. En un cálculo mejorado del peso molecular promedio z, la señal de dispersión de la luz, restando el valor de referencia, se puede sustituir por el producto del peso molecular promedio en peso y la fracción en peso, en la siguiente ecuación (2):

$$\begin{aligned} \text{a) } \bar{M}_n &= \frac{\sum w_i}{\sum (w_i/M_i)} & \text{b) } \bar{M}_w &= \frac{\sum (w_i \cdot M_i)}{\sum w_i} \\ \text{c) } \bar{M}_z &= \frac{\sum (w_i \cdot M_i^2)}{\sum (w_i \cdot M_i)} \quad (2) \end{aligned}$$

La distribución monomodal se caracterizó según la fracción en peso del pico más alto de temperatura en los datos del fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (típicamente abreviado como "TREF") como se describe, por ejemplo, en Wild et al., *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, p. 441 (1982), en la patente de EE.UU. n° 4.798.081 (Hazlitt et al.), o en la patente de EE.UU. n° 5.089.321 (Chum et al.).

En el ensayo de fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura (como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.798.081, y abreviado aquí como "ATREF"), la composición que se va a analizar se disuelve en un solvente caliente adecuado (por ejemplo, 1,2,4-triclorobenceno), y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (por ejemplo, granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura. La columna se equipó con un detector de infrarrojo y un detector de viscosímetro diferencial (DV). Luego, se generó una curva de cromatograma de ATREF-DV eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna mediante el aumento lento de la temperatura del solvente eluyente (1,2,4-triclorobenceno). En la patente WO 99/14271 se describe con mayor detalle el método ATREF-DV.

Las ramificaciones de cadena larga se determinaron según un método conocido en la técnica, tal como la cromatografía de penetración en gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y la cromatografía de penetración en gel acoplada con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV).

La amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB) se determinó en base a los datos obtenidos por medio del ensayo de fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura (ATREF), descrito a continuación en esta memoria con mayor detalle. Primero, se calculó la distribución acumulada de la curva de elución, comenzando a 30°C y continuando hasta, e incluido, 109°C. A partir de la distribución acumulada, se seleccionaron las temperaturas para 5 por ciento en peso (T_5) y 95 por ciento en peso (T_{95}). Luego, estas dos temperaturas se utilizaron como límites para el cálculo de la SCBDB. Luego, se calculó la SCBDB a partir de la siguiente ecuación:

$$SCBDB = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (T_i - T_w)^2}{\sum_i w_i}}$$

para todas las T_i entre, e incluidas, T_5 y T_{95} . T_i es la temperatura en el punto i-ésimo de la curva de elución, w_i es la fracción en peso del material para cada temperatura sobre la curva de elución, y T_w es la temperatura promedio en peso de la curva de elución ($\sum(w_i T_i) / \sum w_i$) entre, e incluidas, T_5 y T_{95} .

El ensayo de fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura (ATREF) se realizó según el método descrito en la patente de EE.UU. n° 4.798.081 y Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982).

La composición a analizar se disolvió en triclorobenceno y se dejó cristalizar en una columna que contenía un soporte inerte (granalla de acero inoxidable), reduciendo lentamente la temperatura a 20°C con una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna se equipó con un detector de infrarrojo. Luego, se generó una curva de

cromatograma de ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna mediante el aumento lento de la temperatura del solvente eluyente (triclorobenceno) de 20 a 120°C, a una velocidad de 1,5°C/min.

5 Se midió el contenido de comonomero utilizando resonancia magnética nuclear (NMR) para C₁₃, como se comenta en Randall, *Rev. Macromol. Chem. Chys.*, C29 (2 y 3), págs. 285-297, y en la patente de EE.UU. n° 5.292.845, cuyas descripciones se incorporan en esta memoria como referencia en lo que se refiere a dicha medición. Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno al 50/50, que es 0,025M, en acetilacetona de cromo (agente de relajación), a una muestra de 0,4 g en un tubo de NMR de 10 mm. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150°C. Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro de NMR JEOL Eclipse a 400 MHz, que corresponde a una frecuencia de resonancia del ¹³C de 100,6 MHz. Se seleccionaron los parámetros de adquisición para asegurar la adquisición cuantitativa de datos del ¹³C en presencia del agente de relajación. Los datos se obtuvieron usando un desacoplamiento de 1H restringido, 4.000 transitorios por archivo de datos, para un retardo de relajación de 4,7 segundos y un tiempo de adquisición de 1,3 segundos, una anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de archivo de puntos de datos de 64K, con la cabeza de la sonda calentada a 130°C. Los espectros se relacionaron con el pico de metileno a 30 ppm. Los resultados se calcularon según la norma ASTM, método D5017-91.

10 Se midió la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Todos los resultados citados aquí se generaron por medio de un DSC de TA Instruments, modelo Q1000, equipado con un accesorio de enfriamiento RSC (sistema de enfriamiento por refrigeración) y un automuestreador. En todo ello se utilizó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se sometió a presión para formar una película delgada, utilizando una prensa a 175°C y una presión máxima de 10,3 MPa (1.500 psi) durante aproximadamente 15 segundos; luego, se enfrió con aire hasta la temperatura ambiente a presión atmosférica. Aproximadamente 3 a 10 mg de material se cortaron luego en forma de un disco de 6 mm de diámetro utilizando una perforadora para papel, se pesó con una aproximación de 0,001 mg, se puso en un recipiente de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y luego se replegó hacia adentro. Se investigó el comportamiento térmico de la muestra con el perfil de temperaturas siguiente: Se calentó rápidamente la muestra a 180°C y se mantuvo isotérmica durante 3 minutos, con el fin de retirar cualquier historial térmico previo. Luego, se enfrió la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantuvo a -40°C durante 3 minutos. Luego, se calentó la muestra a 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registraron las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

Las insaturaciones vinílicas se midieron según la norma ASTM D-6248-98.

30 Las insaturaciones trans se midieron según la norma ASTM D-6248-98.

Los grupos metilo se determinaron según la norma ASTM D-2238-92.

La rigidez de la resina se caracterizó midiendo el módulo de flexión para una deformación del 5 por ciento y los módulos de flexión secante para una deformación del 1 y del 2 por ciento, y una velocidad de ensayo de 13 mm/min (0,5 inch/min) según la norma ASTM D-790-99, método B.

35 El ensayo de tracción se determinó por medio de la norma ASTM D-638 a una velocidad de deformación de 0,05 m (2 inches) por minuto.

La resistencia al choque en tracción se determinó según la norma ASTM D-1822-06.

40 La viscosidad capilar se midió a 190°C en un reógrafo Goettfert Rheograph 2003 provisto de una matriz de entrada plana (180°) de 20 mm de longitud y un 1 mm de diámetro, a unas velocidades aparentes de cizallamiento de 6.300 s⁻¹. Se aplicó la corrección de Rabinowitsch para tener en cuenta el efecto de la fluidificación por cizallamiento. Aquí se indican la velocidad de cizallamiento y la viscosidad de cizallamiento corregidas.

La presente invención se puede realizar de otras formas sin apartarse del espíritu y de los atributos esenciales de la misma y, por consiguiente, como indicación del alcance de la invención se debe hacer referencia a las reivindicaciones anexas antes que a la memoria descriptiva precedente.

Tabla I

Medida	Unidades	Inversión 1	Inversión 2	Inversión 3	Inversión 4	Inversión 5	Inversión 6
Temperatura del reactor	°C	95,0	95,0	85,0	85,0	85,0	85,0
% de isopentano	% en moles	4,8	5,3	5,2	5,3	5,6	5,0
Presión parcial del etileno	MPa (psia)	1.552 (225,1)	1.553 (225,2)	1.551 (225,0)	1.034 (150,0)	1.034 (150,0)	1.036 (150,3)
Relación molar C ₆ /C ₂	sin unidades	0,0016	0,0026	0,0042	0,0110	0,0115	0,0115
Concentración de hidrógeno vapor	ppm	320	500	550	703	720	777
Cantidad de aditivo de continuidad en la resina	ppm (en peso)	6	3	6	8	8	8
Cantidad de Hf en la resina	ppm (en peso)	0,87	0,88	0,57	2,18	0,93	0,83
Cantidad de Al en la resina	ppm (en peso)	11,3	12,5	9,8	62,2	26,5	34,3

Tabla II

Medida	Unidades	Inversión 1	Inversión 2	Inversión 3	Inversión 4	Inversión 5	Inversión 6
Densidad	g/cm ³	0,954	0,9542	0,9523	0,9314	0,9334	0,9335
I_2	g/10 min	10,4	36,9	74,6	77,03	136,7	177,3
I_5	g/10 min	27,2	88,8	220,5	203,3	416,2	483,6
I_{10}	g/10 min	65,8	260	-	-	-	-
I_{21}	g/10 min	201,3	785	-	-	-	-
I_{10}/I_2	-	6,3	7,1	-	-	-	-
I_{21}/I_2	-	19,3	21,3	-	-	-	-
GPC convencional							
M_n	g/mol	19.600	13.700	11.970	9.900	7.640	7.460
M_w	g/mol	62.670	43.990	36.330	32.540	27.660	25.610
M_z	g/mol	127.700	89.120	71.630	69.700	61.100	56.800
M_w/M_n	sin unidades	3,20	3,21	3,04	3,29	3,62	3,43
M_z/M_w	sin unidades	2,04	2,03	1,97	2,14	2,21	2,22
GPC absoluto							
M_n absoluto	g/mol	182.204,00	11.687	10.213	10.869	8.249	8.408
M_w absoluto	g/mol	62.770,00	40.940	34.660	33.330	28.110	25.740
M_z (BB)	g/mol	131.000,00	91.300	78.500	63.700	64.800	59.000
M_z (BB)/ M_w (abs)	sin unidades	2,09	2,23	2,26	1,91	2,31	2,29
Viscosidad de cizallamiento a $\sim 3.000 \text{ s}^{-1}$							
grupos metilo	por 1.000 C	132,4	73,2	51,4	49,7	32,5	26,6
grupos trans	por 1.000 C	0,87	1,910	2,880	9,62	10,4	11,000
grupos vinilo	por 1.000 C	0,033	0,019	0,015	0,004	0,010	0,009
	por 1.000 C	0,002	0,003	0,000	0,006	0,004	0,004

Tabla III

Medida	Unidades	Inversión 1	Inversión 2	Inversión 3	Inversión 4	Inversión 5	Inversión 6
T (cristalización) DSC	°C	116,7	116,8	116,2	109,0	109,9	110,2
T (fusión) DSC	°C	130,4	128,6	127,7	119,2	120,0	119,8
Calor de fusión (DSC)	J/g	192,2	191,3	188,0	166,6	171,7	173,3
Datos de ATREF							
Fracción HD	%	86,5	89,0	79,8	2,1	1,3	1,3
Temperatura mín.	°C	86,4	86,2	86,0	95,8	96,0	96,0
Porcentaje de solubles	%	8,5	4,3	7,3	2,7	13,5	15,4
Mv promedio	g/mol	64.510	32.099	28.435	29.908	25.348	18.597
Amplitud de SCBD	°C	2,93	3,2	4,86	5,55	6,67	7,7

Tabla IV

Medida	Unidades	Inversión 1	Inversión 2	Inversión 3	Inversión 4	Inversión 5	Inversión 6
Espesor de la placa para ensayo de tracción	metros (inches)	0,00169 (0,0666)	0,00159 (0,0628)	0,00167 (0,066)	0,00159 (0,0626)	0,00163 (0,0644)	0,00164 (0,0647)
Tenacidad en tracción	N·m (inch·lb)	33,44 (296,00)	2,15 (19,00)	0,34 (3,00)	4,06 (35,96)	2,06 (18,22)	1,48 (13,13)
Deformación por tracción en rotura	%	791,22	44,35	6,75	162,38	71,78	43,73
Esfuerzo de tracción en rotura	MPa (psi)	20,33 (2.949)	21,44 (3.109)	26,10 (3.786)	9,83 (1.425)	9,74 (1.412)	10,92 (1.584)
Carga de fluencia	%	100,158	2,576	2,052	4,24	4,202	3,1575
Tensión de fluencia	MPa (psi)	24,12 (3.499)	18,75 (2.719)	16,46 (2.388)	9,27 (1.345)	10,98 (1.593)	10,67 (1.547)
Resistencia al choque en tracción	kPa (ft·lbs/in ²)	-	-	83,43 (12,1)	309,57 (44,9)	250,28 (36,3)	158,58 (23)
Módulo de flexión	MPa (psi)	1.214,28 (176.115)	1.520,12 (220.474)	1.347,06 (195.374)	751,48 (108.993)	802,71 (116.423)	819,75 (118.894)
Módulo de flexión secante al 1%	MPa (psi)	988,58 (143.381)	1.259,53 (182.678)	1.142,59 (165.717)	564,56 (81.882)	606,37 (87.946)	610,85 (88.596)
Módulo de flexión secante al 2%	MPa (psi)	832,63 (120.762)	1.054,69 (152.970)	972,33 (141.023)	660,69 (95.824)	707,81 (102.659)	712,23 (103.300)

Tabla V

Medida	Unidades	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3a	Comparativo 3b	Comparativo 3c
Densidad	g/cm ³	0,951	0,9565	0,944	0,9541	0,9431
I_2	g/10 min	6,6	18,2	43,2	56,0	55,8
I_5	g/10 min	17,5	53,0	128,9	157,7	145,5
I_{10}	g/10 min	47,1	138,6	-	-	-
I_{21}	g/10 min	178,0	539,4	-	-	-
I_{10}/I_2	-	7,1	7,6	-	-	-
I_{21}/I_2	-	26,8	29,7	-	-	-
GPC convencional						
M_n	g/mol	19.750	13.960	10.790	10.690	10.350
M_w	g/mol	73.460	55.210	44.670	41.880	37.570
M_z	g/mol	199.800	154.100	140.600	127.600	80.750
M_w/M_n	sin unidades	3,72	3,95	4,14	3,92	3,63
M_z/M_w	sin unidades	2,72	2,79	3,15	3,05	2,15
GPC absoluto						
M_n absoluto	g/mol	17.576	12.348	9.812	9.122	12.192
M_w absoluto	g/mol	127.230	91.130	65.860	71.170	38.560
M_z (BB)	g/mol	765.200	643.300	550.700	712.300	89.300
M_z (BB)/ M_w (abs)	sin unidades	6,01	7,06	8,36	10,01	2,32
Viscosidad de cizallamiento a $\sim 3.000 \text{ s}^{-1}$						
grupos metilo	Pa·s	129,2	85,1	56,0	50,7	51,6
grupos trans	por 1.000 C	1,32	1,840	5,830	3,220	4,060
grupos vinilo	por 1.000 C	0,001	0,002	0,002	0,002	0,128
	por 1.000 C	0,110	0,098	0,082	0,096	0,096

Tabla V (continuación)

Medida	Unidades	Comparativo 4a	Comparativo 4b	Comparativo 5	Comparativo 6a	Comparativo 6b
Densidad	g/cm ³	0,9269	0,9303	0,9306	0,9343	0,9332
I_2	g/10 min	45,1	80,5	74,3	123,1	143,5
I_5	g/10 min	134,2	212,2	218,6	435,0	471,6
I_{10}	g/10 min	-	-	-	-	-
I_{21}	g/10 min	-	-	-	-	-
I_{10}/I_2	-	-	-	-	-	-
I_{21}/I_2	-	-	-	-	-	-
GPC convencional						
M_h	g/mol	8.580	9.180	6.950	6.710	7.890
M_w	g/mol	38.960	32.030	34.560	29.800	27.860
M_z	g/mol	120.100	81.800	129.000	97.100	74.400
M_w/M_n	sin unidades	4,54	3,49	4,97	4,44	3,53
M_z/M_w	sin unidades	3,08	2,55	3,73	3,26	2,67
GPC absoluto						
M_h absoluto	g/mol	9.342	9.881	7.047	7.212	8.700
M_w absoluto	g/mol	52.170	32.110	43.170	37.700	29.470
M_z (BB)	g/mol	368.200	79.100	302.400	196.400	70.900
M_z (BB)/ M_w (abs)	sin unidades	7,06	2,46	7,00	5,21	2,41
Viscosidad de cizallamiento a $\sim 3.000 \text{ s}^{-1}$						
grupos metilo	por 1.000 C	54,2	39,1	36,5	28,8	27,3
grupos trans	por 1.000 C	17,60	9,62	13,9	13,300	9,640
grupos vinilo	por 1.000 C	0,057	0,258	0,008	0,007	0,338
	por 1.000 C	0,088	0,099	0,075	0,071	0,083

Tabla VI

Medida	Unidades	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3a	Comparativo 3b	Comparativo 3c
T (cristalización) DSC	°C	117,1	116,5	114,1	115,4	113,5
T (fusión) DSC	°C	130,7	130,0	126,6	128,9	125,1
Calor de fusión (DSC)	J/g	190,5	194,9	174,4	190,1	170,8
Datos de ATREF						
Fracción HD	%	81,3	80,6	60,7	73,2	59,4
Temperatura mín.	°C	86,0	86,1	86,0	86,1	87,3
Porcentaje de solubles	%	11,9	11,4	7,7	9,7	10,3
Mv promedio	g/mol	59.095	40.234	27.454	36.059	38.683
Amplitud de SCBD	°C	4,22	4,47	5,32	6,63	4,93

Tabla VI (continuación)

Medida	Unidades	Comparativo 4a	Comparativo 4b	Comparativo 5	Comparativo 6a	Comparativo 6b
T (cristalización) DSC	°C	107,9	107,6	113,0	112,3	108,8
T (fusión) DSC	°C	120,4	117,3	124,4	124,3	118,4
Calor de fusión (DSC)	J/g	156,1	163,2	164,4	172,2	168,7
Datos de ATREF						
Fracción HD	%	14,0	1,0	37,5	33,5	0,6
Temperatura mín.	°C	93,4	96,0	86,4	87,5	96,0
Porcentaje de solubles	%	18,3	11,1	21,6	16,9	16,1
Mv promedio	g/mol	24.340	25.990	23.970	15.631	19.106
Amplitud de SCBD	°C	12,52	7,05	11,88	13,12	8,32

Tabla VII

Medida	Unidades	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3a	Comparativo 3b	Comparativo 3c
Espesor de la placa para ensayo de tracción	metros (inches)	-	-	0,00157 (0,062)	0,00157 (0,062)	0,00173 (0,0682)
Tenacidad en tracción	N·m (inch·lb)	-	-	0,72 (6,33)	0,33 (2,94)	1,69 (14,96)
Deformación por tracción en rotura	%	1.050,70	266,56	14,22	6,24	37,70
Esfuerzo de tracción en rotura	MPa (psi)	23,13 (3.355)	13,88 (2.013)	21,92 (3.179)	26,58 (3.855)	17,57 (2.548)
Carga de fluencia	%	4,232	3,982	2,772	1,368	3,052
Tensión de fluencia	MPa (psi)	25,10 (3.641)	26,03 (3.776)	17,27 (2.505)	16,42 (2.382)	13,26 (1.923)
Resistencia al choque en tracción	kPa (ft·lbs/in ²)	-	-	112,38 (16,3)	23,17 (3,36)	230,28 (33,4)
Módulo de flexión	MPa (psi)	1.465,70 (212.581)	1.553,45 (225.307)	1.126,81 (163.429)	1.369,48 (198.625)	1.115,76 (161.826)
Módulo de flexión secante al 1%	MPa (psi)	1.154,42 (167.433)	1.258,59 (182.542)	902,34 (130.873)	1.245,99 (180.714)	922,94 (133.861)
Módulo de flexión secante al 2%	MPa (psi)	960,35 (139.287)	1.053,77 (152.835)	737,19 (106.919)	1.068,83 (155.019)	789,79 (114.550)

Tabla VII (continuación)

Medida	Unidades	Comparativo 4a	Comparativo 4b	Comparativo 5	Comparativo 6a	Comparativo 6b
Espesor de la placa para ensayo de tracción	metros (inches)	0,00168 (0,066)	0,00169 (0,0666)	0,00166 (0,0654)	0,00161 (0,0634)	0,00165 (0,0648)
Tenacidad en tracción	N·m (inch·lb)	4,16 (36,85)	1,79 (15,80)	3,44 (30,49)	1,21 (10,74)	0,56 (4,96)
Deformación por tracción en rotura	%	134,50	67,56	136,32	22,88	15,64
Esfuerzo de tracción en rotura	MPa (psi)	7,54 (1.094)	5,41 (785)	7,96 (1.154)	15,44 (2.240)	15,79 (2.290)
Carga de fluencia	%	4,082	3,962	3,064	3,346	3,12
Tensión de fluencia	MPa (psi)	7,60 (1.102)	7,36 (1.067)	10,75 (1.559)	12,07 (1.750)	10,11 (1.466)
Resistencia al choque en tracción	kPa (ft·lb/in ²)	190,29 (27,6)	208,22 (30,2)	204,77 (29,7)	104,11 (15,1)	66,81 (9,69)
Módulo de flexión	MPa (psi)	640,26 (92.861)	619,40 (89.836)	734,44 (106.521)	871,47 (126.395)	686,80 (99.611)
Módulo de flexión secante al 1%	MPa (psi)	482,11 (69.924)	470,25 (68.203)	547,56 (79.416)	642,88 (93.241)	519,69 (75.375)
Módulo de flexión secante al 2%	MPa (psi)	560,86 (81.345)	544,41 (78.959)	640,73 (92.929)	756 (109.648)	602,48 (87.382)

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de polietileno, que comprende:
- menos o igual que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno;
- menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;
- 5 en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_n) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición.
- 10 2.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de menos de $[(-16,18)(D)]+18,83$, en donde D es la densidad de dicha composición de polietileno en el intervalo de mayor que 0,940 g/cm³ a igual o menor que 0,975 g/cm³.
- 3.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad igual a D, en donde $D=[0,0034 (\ln (I_2)) + 0,9553]$, en donde I_2 es el índice de fluidez expresado en g/10 min.
- 15 4.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB), expresada en °C, menor o igual que $[0,025 (I_2) + 4,08]$, en donde I_2 es el índice de fluidez expresado en g/10 min, y en donde dicha composición tiene una densidad en el intervalo de igual o mayor que 0,930 g/cm³ a menos de 0,940 g/cm³.
- 20 5.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una amplitud de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDB), expresada en °C, menor o igual que $[0,0312 (I_2) + 2,87]$, en donde I_2 es el índice de fluidez expresado en g/10 min, y en donde dicha composición tiene una densidad en el intervalo de igual o mayor que 0,940 g/cm³.
- 25 6.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una resistencia al choque en tracción, expresada en kPa, igual o mayor que $6,89 \cdot [(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$ (en ft·lb/in², igual o mayor que $[(-6,53 \cdot 10^{-5})(x^4)] + [(1,3 \cdot 10^{-2})(x^3)] - [(9,68 \cdot 10^{-1})(x^2)] + [(3,22 \cdot 10)(x)] - [(3,69 \cdot 10^2)]$, en donde x es la viscosidad de cizallamiento de dicha composición expresada en Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.000 s⁻¹ medida a 190°C, y en donde el módulo de dicha composición está en el intervalo de 517,11 a 729,9 MPa (75.000 a 115.000 psi).
- 30 7.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,924 a 0,930 g/cm³, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 40 a 80 g/10 minutos.
- 8.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,926 a 0,936 g/cm³, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 80 a 250 g/10 minutos.
- 35 9.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,946 g/cm³, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 100 a 300 g/10 minutos.
- 10.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,946 a 0,953 g/cm³, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 60 a 110 g/10 minutos.
- 40 11.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,948 a 0,956 g/cm³, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 30 a 90 g/10 minutos.
- 12.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,946 a 0,956 g/cm³, y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 3 a 30 g/10 minutos.
- 45 13.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene menos de 2 picos en la curva de temperatura de elución-cantidad eluída determinada mediante el método de fraccionamiento por elución con aumento continuo de la temperatura, para igual o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga que está por debajo de 30°C.
- 14.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno comprende menos de 11 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.
- 50 15.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno está sustancialmente exenta de ramificaciones de cadena larga.

16.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno comprende menos de 100 partes en peso de un catalizador de metaloceno a base de hafnio por millón de partes de la composición de polietileno.

5 17.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 17-24.

18.- La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene un índice de fluidez I_{21} en el intervalo de 34 a 23.500 g/10 minutos.

19.- Un procedimiento para producir una composición de polietileno, que comprende las etapas de:

10 (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, en presencia de un catalizador de metaloceno a base de hafnio, por medio de un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa;

15 producir de ese modo dicha composición de polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición.

20.- Una composición de polietileno, que comprende el producto de la reacción de (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, en presencia de un catalizador de metaloceno a base de hafnio, por medio de un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa;

20 en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición.

25 21.- Un artículo moldeado por inyección, que comprende:

una composición de polietileno que comprende:

menos o igual que 100 partes en peso de unidades derivadas de etileno;

menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;

30 en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición.

22.- Un procedimiento para producir un artículo, que comprende las etapas de:

35 seleccionar una composición de polietileno que comprende:

menos o igual que 100 partes en peso de unidades derivadas de etileno;

menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;

40 en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1.000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y un número de insaturaciones vinílicas de menos de 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en el soporte de dicha composición;

moldear por inyección dicha composición de polietileno; y

conformar de ese modo dicho artículo moldeado por inyección.

45

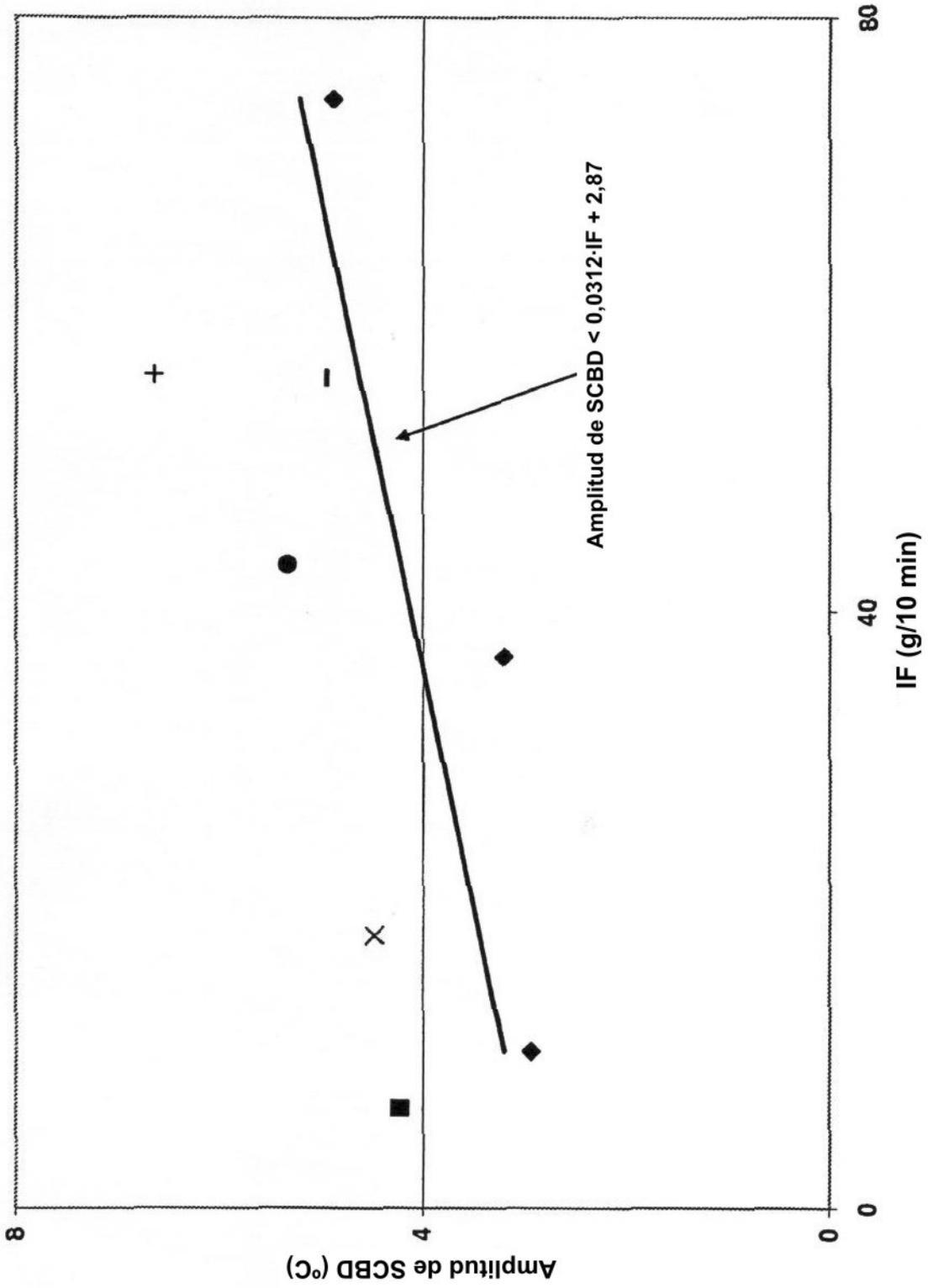


Fig. 1

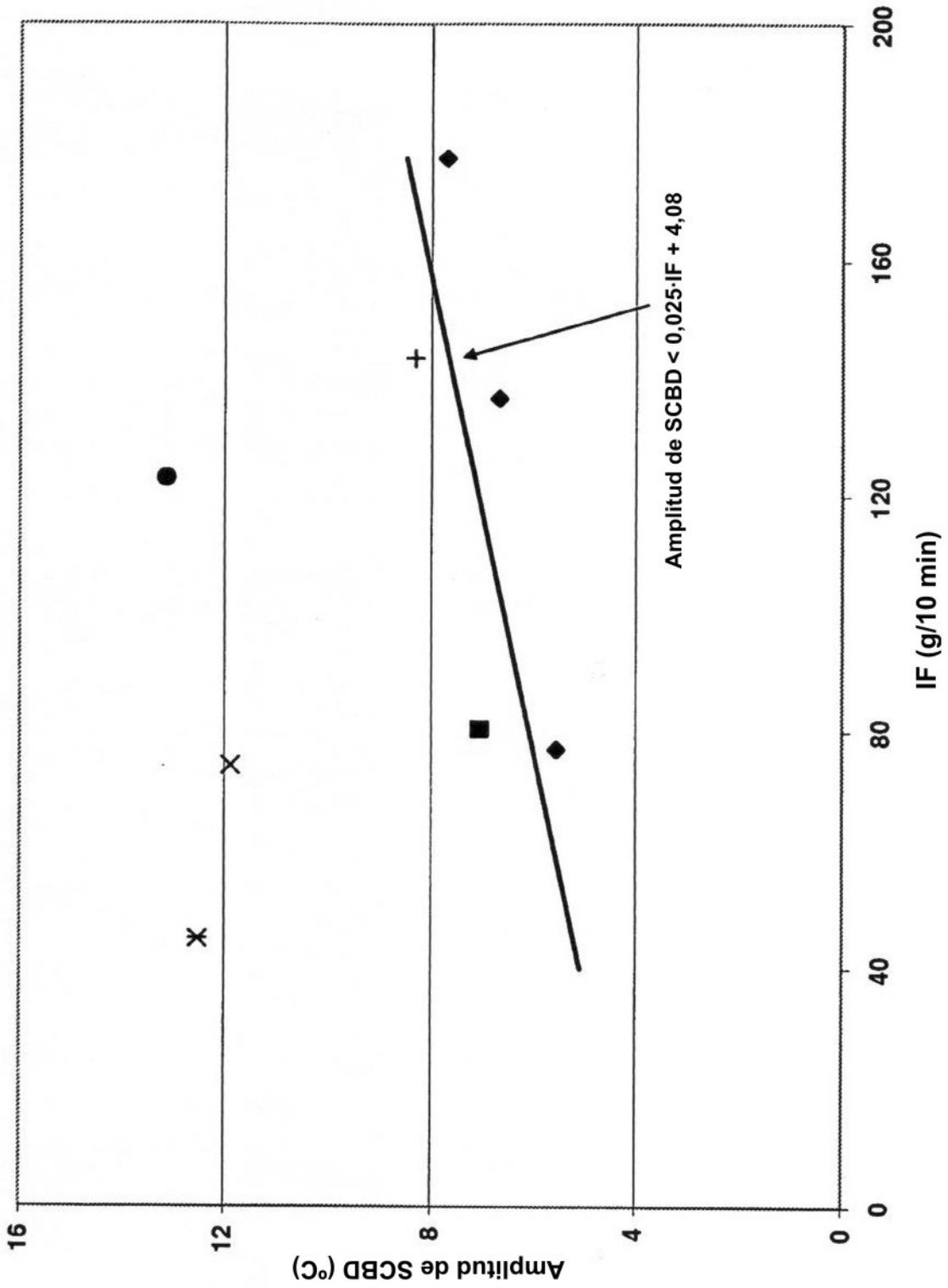


Fig. 2

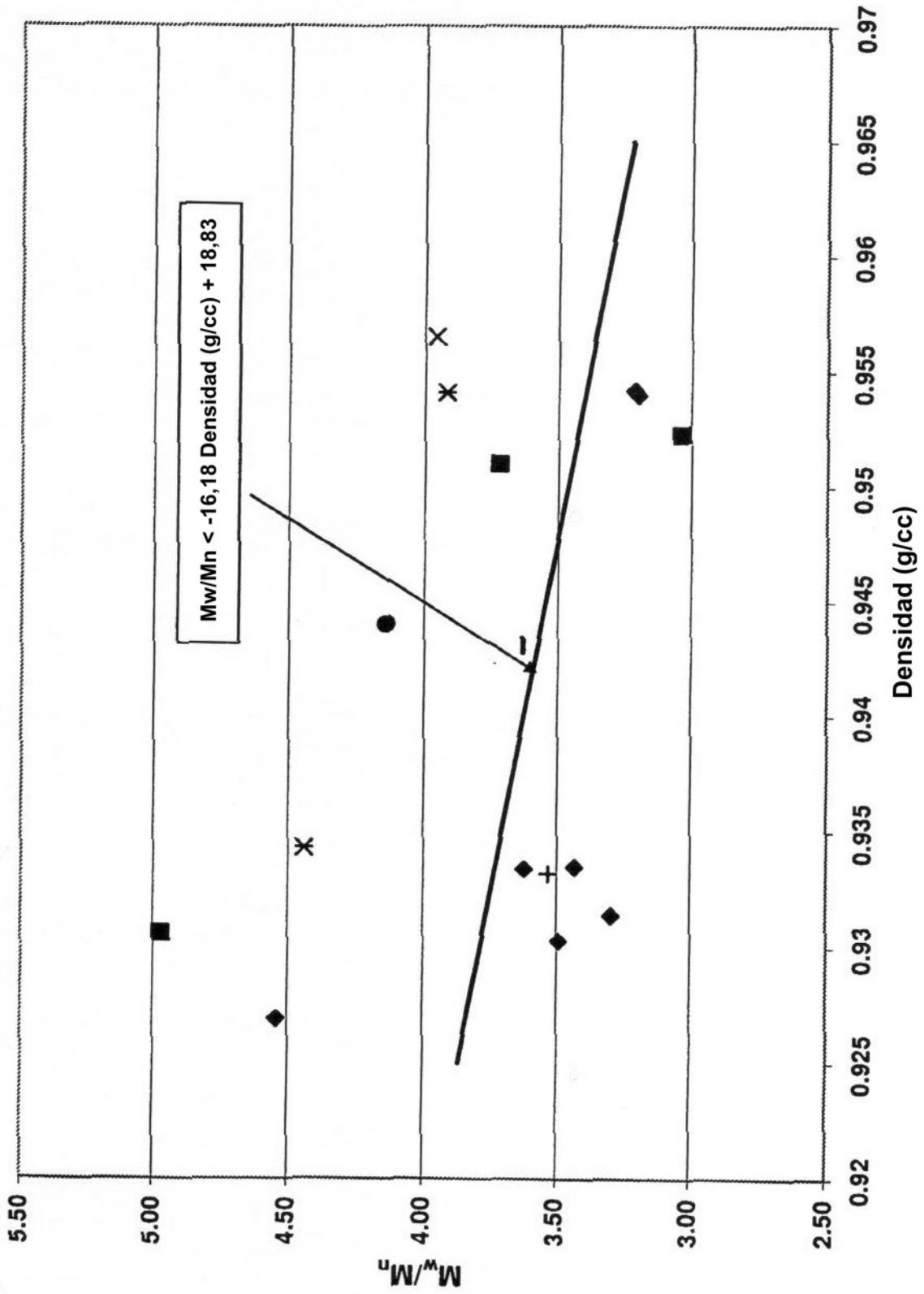


Fig. 3

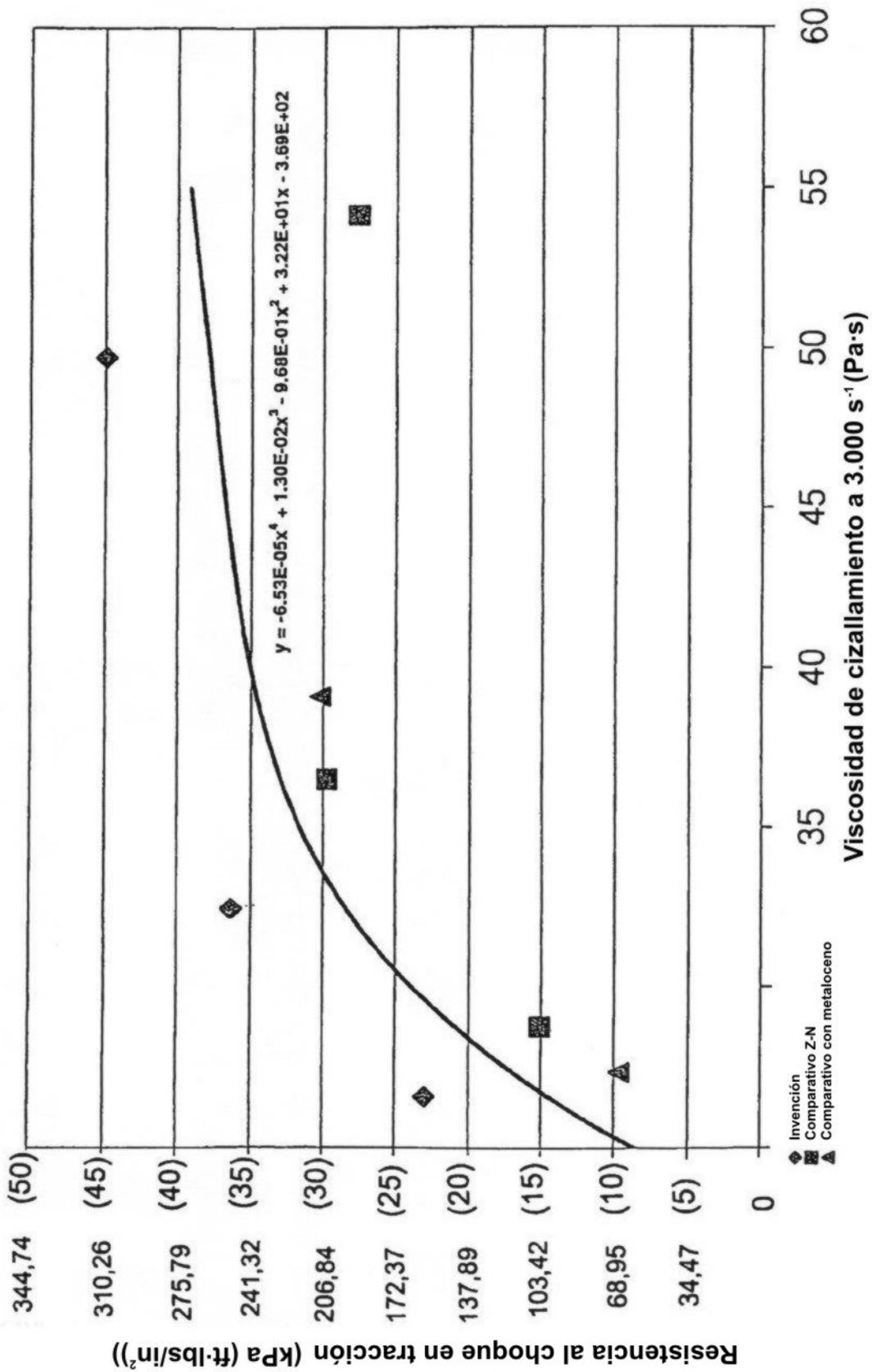


Fig. 4

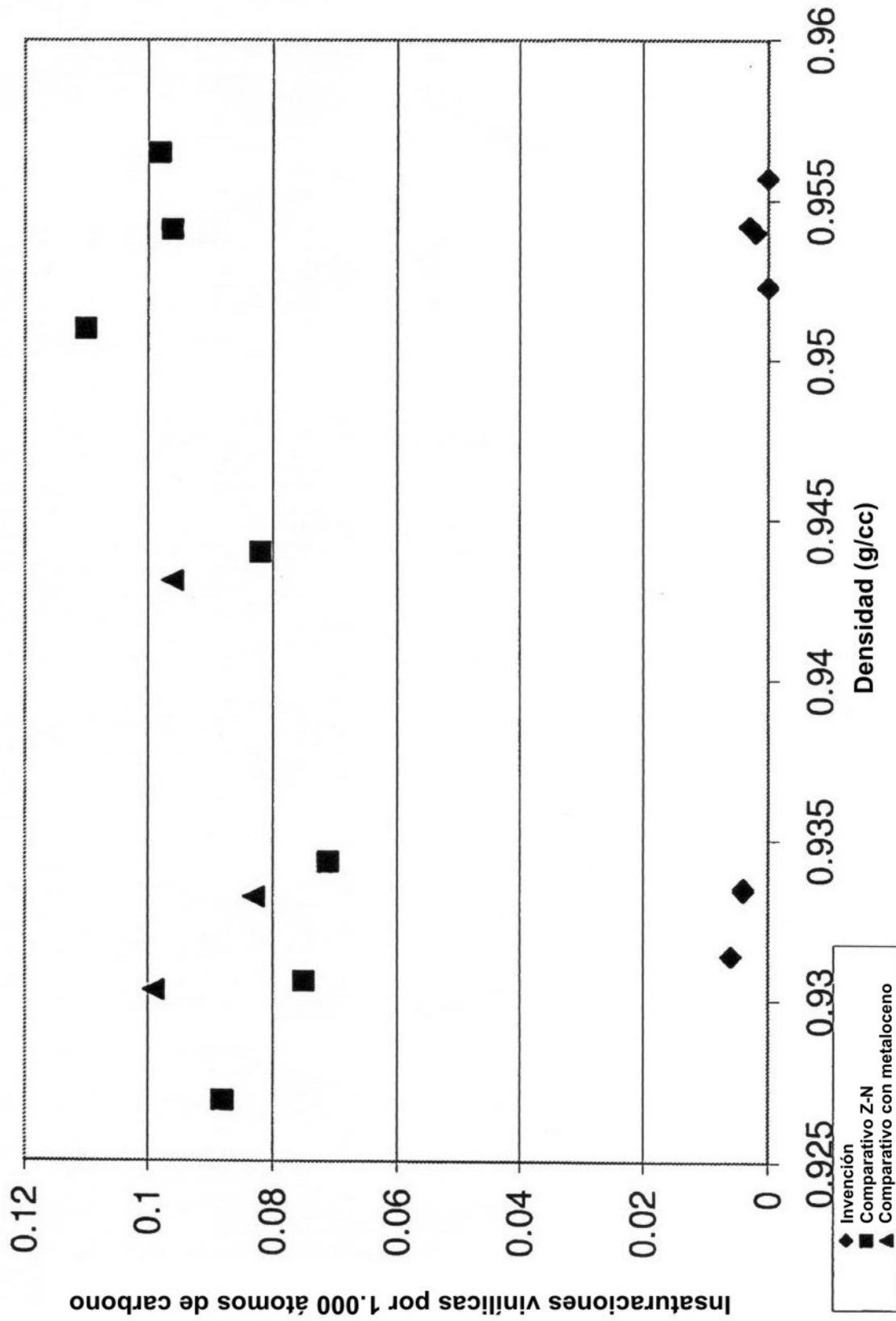


Fig. 5

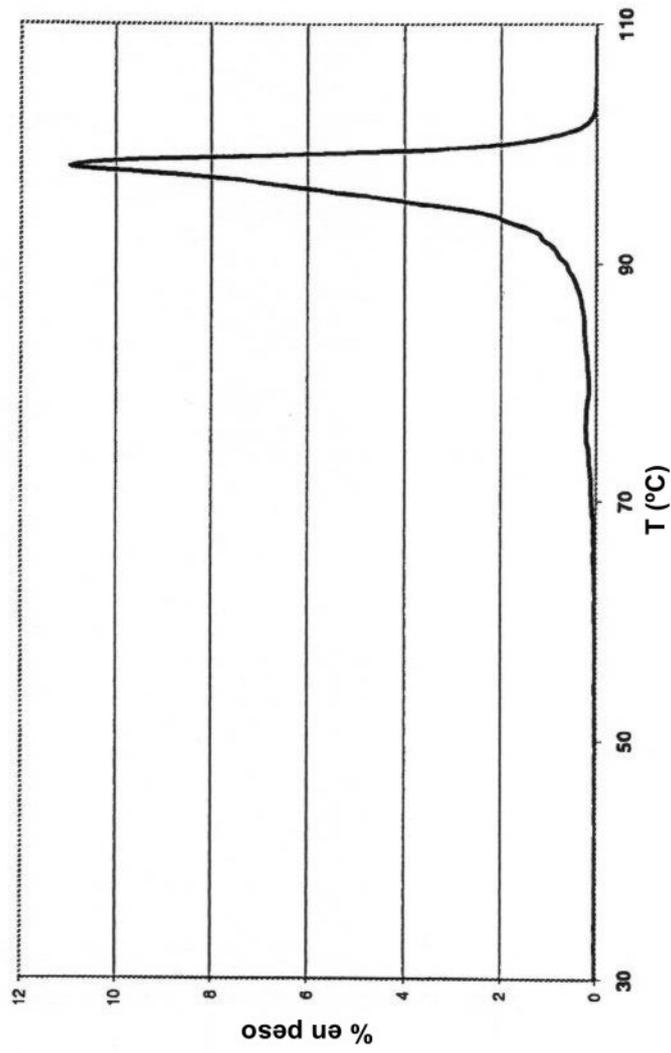


Fig. 6

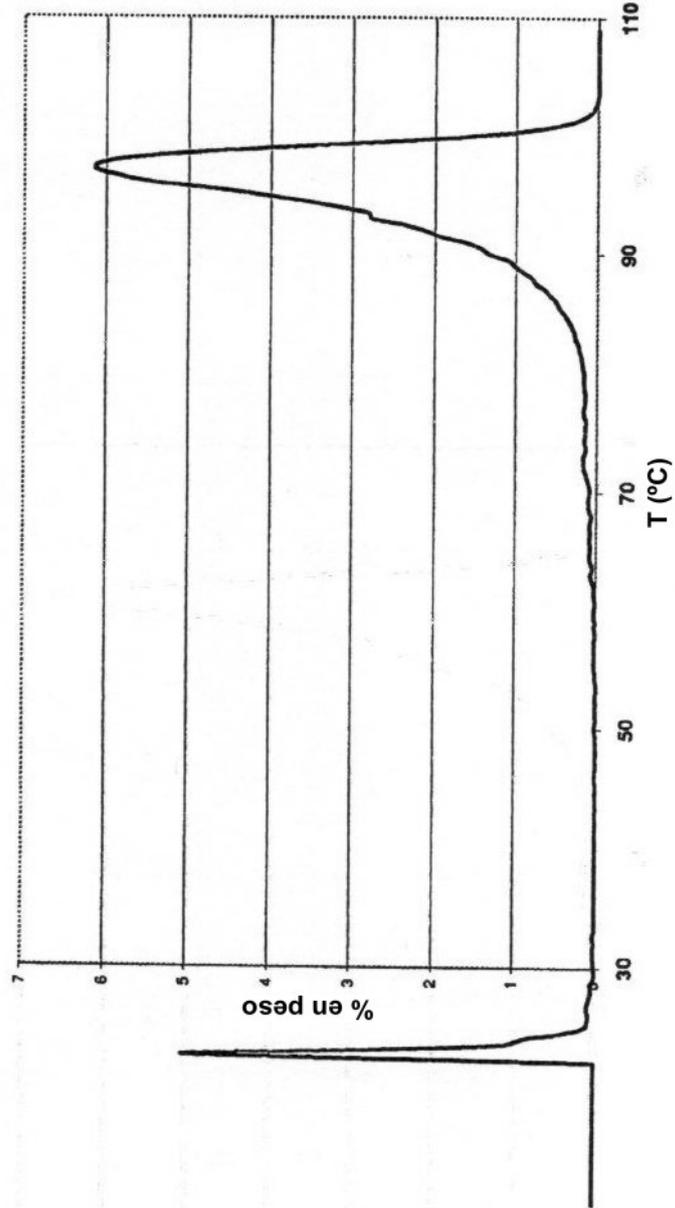


Fig. 7

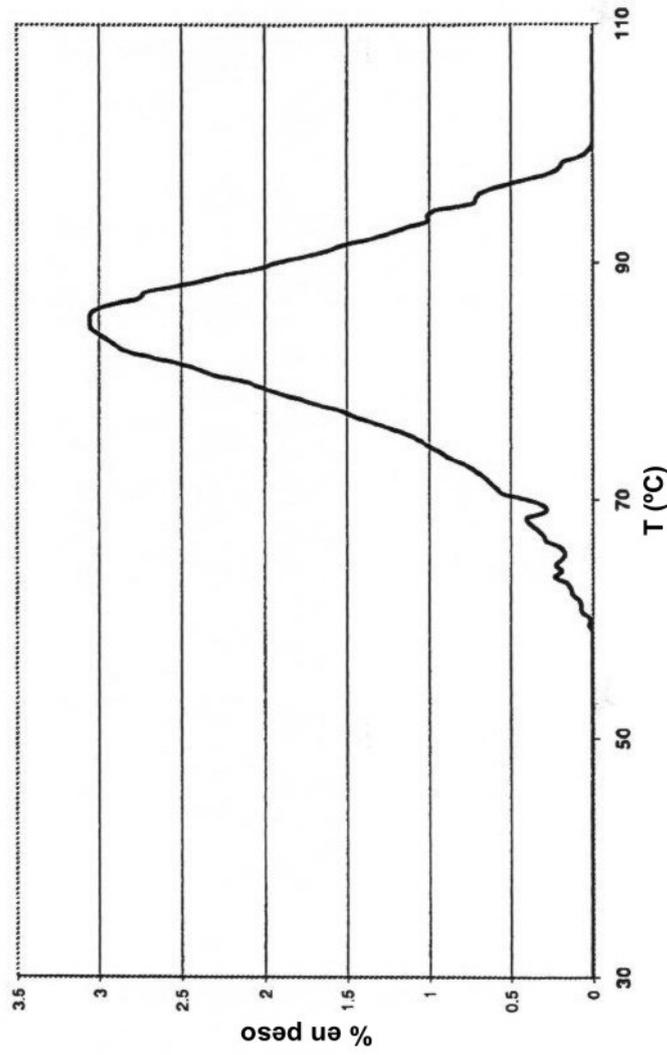


Fig. 8

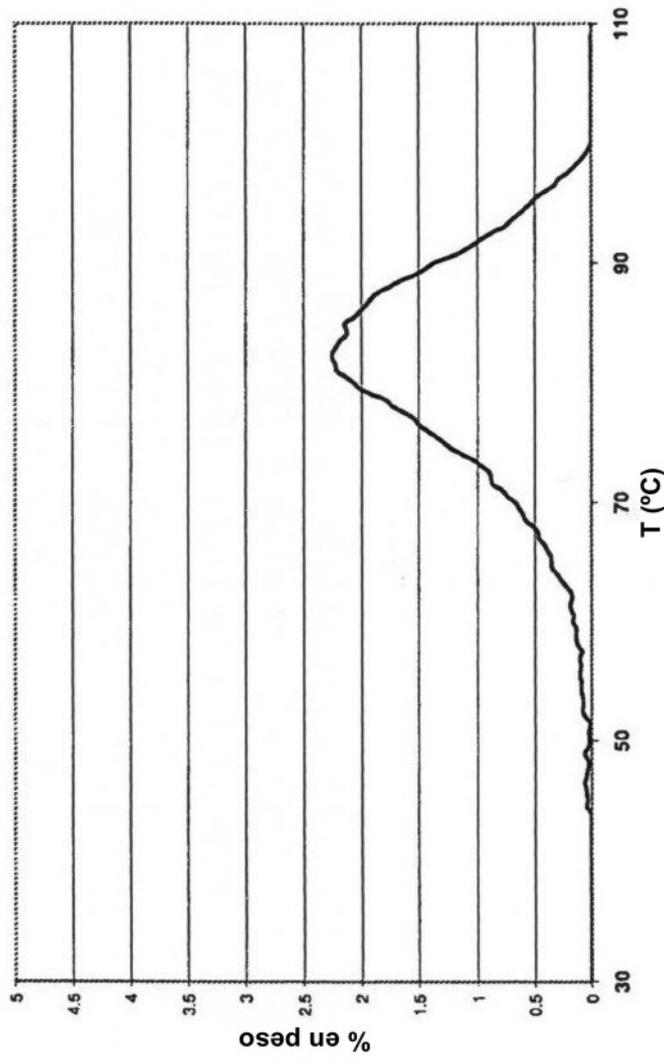


Fig. 9

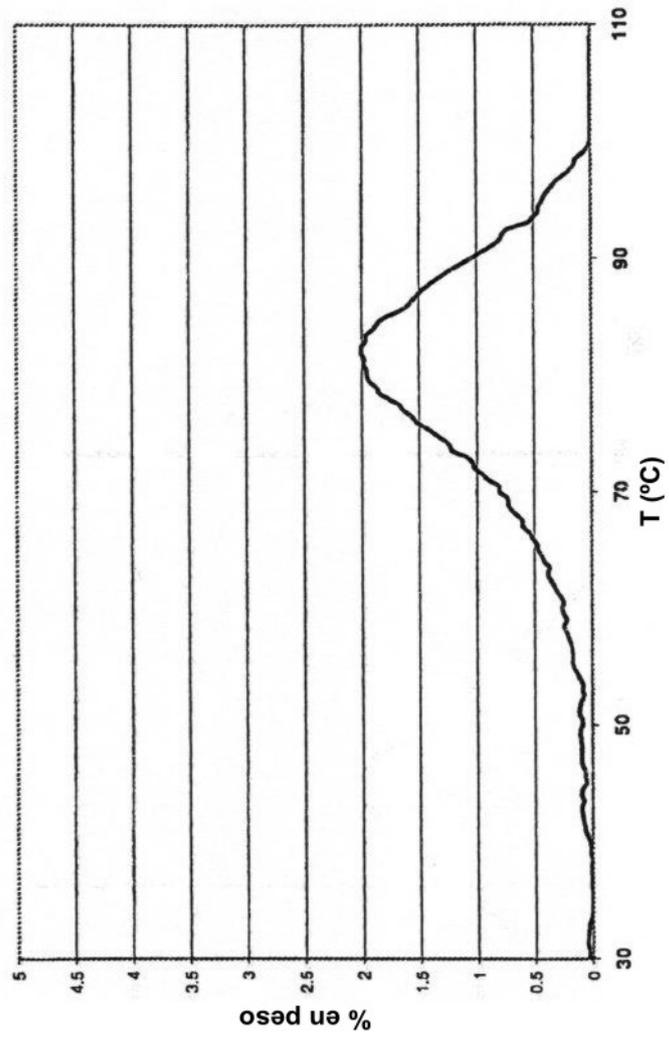


Fig. 10