

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 365**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

B65D 41/04 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2013 PCT/CA2013/000896**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14089670**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2013 E 13863129 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2931807**

54 Título: **Composiciones de polietileno que tienen alta estabilidad dimensional y excelente procesabilidad para tapones y cierres**

30 Prioridad:

14.12.2012 CA 2798854

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

02.11.2017

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**WANG, XIAOCHUAN;
LACOMBE, YVES;
CHECKNITA, DOUGLAS WALTER;
REJMAN, MARK;
BOTROS, MATTHEW ZAKI y
ANSEEUW, RENÉE LAUREL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 640 365 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 que tienen alta estabilidad dimensional y excelente procesabilidad para tapones y cierres

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones de polietileno que son útiles en la fabricación de artículos moldeados tales como cierres para botellas.

10

Antecedentes

Las composiciones de polímeros útiles para aplicaciones de moldeo, específicamente la fabricación de tapones y cierres para botellas son bien conocidas. Los cierres de rosca, por ejemplo, normalmente se fabrican de polipropileno (PP) con el fin de conseguir la resistencia necesaria de la tapa, sin embargo, se requiere un recubrimiento interior compuesto de un polímero blando para proporcionar las propiedades de sellado necesarias. Además, un cierre de PP típico por sí solo no tiene buenas propiedades organolépticas, que es otra razón para usar un recubrimiento. El recubrimiento interior blando puede estar hecho de etileno/acetato de vinilo (EVA), cloruro de polivinilo (PVC), caucho butílico u otro material adecuado. Una tapa de dos partes es costosa, y se prefieren las construcciones de una sola pieza para reducir el coste.

15

20

Los cierres de una sola pieza, tales como los tapones de rosca, más recientemente se han fabricado a partir de resinas de polietileno (PE). El uso de resina de alta densidad es necesario si los cierres deben tener una rigidez suficiente, mientras que también son deseables buenas propiedades de flujo combinadas con la capacidad para resistir el agrietamiento a lo largo del tiempo (como se mide, por ejemplo, por resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR)). Además, también son deseables cierres que se puedan producir rápidamente sin sufrir de contracción anisotrópica cuando se liberan de un molde. Dichos cierres, por ejemplo, los cierres de tapón de rosca para botellas de agua, cuando se deben producir en gran volumen, satisfacen consistentemente tolerancias dimensionales estrictas para proporcionar un ajuste y sellado constantes y para mantener la integridad del producto. Generalmente, los cierres de polietileno solos tienen mejores propiedades organolépticas que los cierres de PP solos.

25

30

Las mezclas de polietileno producidas con los sistemas convencionales de catalizadores de tipo Ziegler-Natta o Phillips pueden tener propiedades de alta densidad y ESCR adecuadas, véase por ejemplo, el documento WO 00/71615 y la Patente de EE.UU. 5.981.664. Sin embargo, el uso de sistemas catalíticos convencionales normalmente produce cantidades significativas de cadenas poliméricas de bajo peso molecular que tienen altos contenidos de comonomero, lo que da como resultado resinas que tienen propiedades organolépticas no ideales.

35

Ejemplos de mezclas de polietileno multimodal de alta densidad fabricadas usando sistemas catalíticos convencionales para la fabricación de tapones o cierres se describen en la Patente de EE.UU. 7.750.083; 7.750.082; 7.790.826; 8.044.160; y 8.129.472; las solicitudes de Patente de EE.UU. n.º 2007/0213468 y 2008/0287608, así como, el documento WO 2007/060007 y la patente EP 2.017.302A1. Otras mezclas de polietileno multimodal de alta densidad fabricadas mediante el uso de catalizadores de Ziegler-Natta convencionales se describen en las solicitudes de Patente de EE.UU. n.º 2009/0198018; 2009/0203848; 2008/0221273; 2010/0084363 y 2012/0022214.

40

45

En contraste con los catalizadores tradicionales, el uso de los denominados catalizadores de sitio único (tales como los catalizadores de "metaloceno" y de "geometría constreñida") proporciona una resina que tiene menos residuos de catalizador y propiedades organolépticas mejoradas como se enseña por la Patente de EE.UU. n.º 6.806.338. Las resinas descritas son adecuadas para su uso en artículos moldeados. Otras resinas que comprenden componentes catalizados por metaloceno que son útiles para aplicaciones de moldeo se describen en las Patentes de EE.UU. 7.022.770; 7.307.126; 7.396.878; 7.396.881; y 7.700.708.

50

Una composición de polietileno monomodal que es útil en la preparación de un cierre de rosca se ha fabricado usando un sistema catalítico de metaloceno mixto como se describe en la Patente de EE.UU. n.º 8.039.569.

55

La solicitud de Patente de EE.UU. n.º 2011/0165357A1 describe una mezcla de resinas catalizadas con metaloceno que es adecuada para su uso en aplicaciones de tuberías resistentes a la presión.

La solicitud de Patente de EE.UU. n.º 2006/0241256A1 enseña mezclas formuladas a partir de polietilenos fabricados usando un catalizador de hafnoceno en fase en suspensión.

60

Una resina bimodal que tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha y ramificación de cadena larga se describe en la Patente de EE.UU. n.º 7.868.106. La resina se prepara utilizando un catalizador de metaloceno de tipo bisindenilo en un proceso de polimerización de bucle en suspensión doble y se puede usar para fabricar tapones y cierres.

65

La Patente de EE.UU. n.º 6.642.313 describe resinas de polietileno multimodal que son adecuadas para su uso en la fabricación de tubos. Se utiliza un proceso de polimerización en solución de doble reactor para preparar las resinas en presencia de un catalizador de fosfinimina.

5 Se describen mezclas de polietileno de distribución de peso molecular estrecha que comprenden un componente de polietileno producido por metaloceno y un componente de polietileno producido por Ziegler-Natta o por metaloceno en la Patente de EE.UU. n.º 7.250.474. Las mezclas se pueden utilizar en aplicaciones de moldeo por soplado y moldeo por inyección tales como, por ejemplo, botellas de leche y tapones de botellas respectivamente.

10 Para otras referencias que describen composiciones de polietileno relevantes, véanse: Patentes de EE.UU. n.º 7.875.690; 6.545.093; 8.129.489; 6.063.871; 5.382.630; 5.382.631; 7.928.051; 6.809.154; 7.592.395; 6.194.520; 5.858.491; 6.946.521; y 5.494.965 así como las solicitudes de Patente de EE.UU. n.º 2010/0121006 y 2011/0136983.

15 En la Patente de EE.UU. n.º 8.022.143 se describe una composición de resina que tiene un buen equilibrio de tenacidad, ESCR, procesabilidad y propiedades organolépticas para su uso en la fabricación de tapones y cierres. Las resinas se prepararon usando un sistema catalítico de sitio único en un proceso de polimerización en solución de doble reactor, para proporcionar composiciones de polietileno bimodal en las que el comonomero estaba presente tanto en un componente de alto como de bajo peso molecular. Las resinas descritas tenían una distribución
20 de comonomero normal en que el componente de bajo peso molecular tenía una mayor cantidad de comonomero que el componente de alto peso molecular.

En la solicitud de patente de CA n.º 2.752.407 se describen resinas que tienen una ESCR mejorada, buenas propiedades organolépticas, propiedades reológicas y mecánicas equilibradas y que son adecuadas para su uso en
25 la fabricación de artículos moldeados tales como cierres para botellas.

Ahora hemos encontrado una composición de resina de doble reactor catalizada en un único sitio que tiene una alta estabilidad dimensional, capacidad de procesamiento y propiedades organolépticas excelentes, así como una
30 resistencia razonable al agrietamiento por estrés. Las nuevas composiciones tienen una mejor relación de contracción isotrópica (es decir, una que está más próxima a la unidad), un diferencial de contracción más bajo entre las direcciones TD y MD (es decir, más próxima a cero) y una mejor procesabilidad en el intervalo de velocidad de cizallamiento por extrusión (es decir, viscosidad de fusión inferior) en comparación con las resinas descritas en la Patente de EE.UU. n.º 8.022.143 y en la solicitud de patente de CA n.º 2.752.407. Las presentes resinas son
35 especialmente adecuadas para su uso en la fabricación de tapones y cierres para botellas que contienen agua u otras bebidas no carbonatadas.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona una composición de polietileno que se puede usar en la fabricación de tapones y
40 cierres para botellas.

La presente invención proporciona una composición de polietileno que tiene buena estabilidad dimensional al tiempo que mantiene bajos valores de viscosidad de cizallamiento a altas velocidades de cizallamiento que es deseable para aplicaciones de inyección de alta velocidad.
45

La presente invención proporciona tapones y cierres que comprenden una composición de polietileno preparada mediante un proceso de polimerización en fase de solución de dos reactores y un catalizador de sitio único. Los discos moldeados fabricados a partir de las composiciones de polietileno tienen buena estabilidad dimensional.

50 Se proporciona un cierre para botellas, el cierre que comprende una composición de polietileno, la composición de polietileno que comprende:

- (1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , inferior a 3,0; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y
- 55 (2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 50 a 10.000 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , inferior a 3,0; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,966 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de 0,037 g/cm³ superior a la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero
60 de etileno (SCB1) al número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en el que la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n , de 2 a 7; una densidad de al menos 0,950 g/cm³; un índice de fusión de carga alta I_{21} , de 150 a 400 g/10 min; un peso molecular promedio Z, M_z , inferior a 300.000; una relación de flujo de fusión I_{21}/I_2 , de 22 a 50; un exponente de tensión de menos de 1,40; y una condición B de ESCR (100 % de IGEPAL) de
65 al menos 3,5 horas.

En una realización de la invención, el cierre se fabrica mediante moldeo por compresión.

ES 2 640 365 T3

En una realización de la invención, el cierre se fabrica mediante moldeo por inyección.
En una realización de la invención, el cierre es un tapón a rosca.

La invención se refiere a una composición de polietileno que comprende:

- 5
- (1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución de peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,5; un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI (50)) superior al 65 %; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y
- 10
- (2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 50 a 10.000 g/10 min; una distribución de peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,5; un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI (50)) superior al 65 %; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,966 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de 0,037 g/cm³ superior a la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) al número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en el que la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n , de 2 a 7; una densidad de al menos 0,950 g/cm³; un índice de fusión de carga alta I_{21} , de 150 a 400 g/10 min; un peso molecular promedio Z , M_z , inferior a 300.000; una relación de flujo de fusión I_{21}/I_2 , de 22 a 50; un exponente de tensión de menos de 1,40; y una condición B de ESCR (100 % de IGE PAL) de al menos 3,5 horas.
- 15
- 20

La invención se refiere a una composición de polietileno que comprende:

- (1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución de peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,5; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y
- 25
- (2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 50 a 10.000 g/10 min; una distribución de peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,5; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,966 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de 0,037 g/cm³ superior a la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) al número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en el que la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n , de 2 a 7; una densidad de al menos 0,950 g/cm³; un índice de fusión de carga alta I_{21} , de 150 a 400 g/10 min; un peso molecular promedio Z , M_z , inferior a 300.000; una relación de flujo de fusión I_{21}/I_2 , de 22 a 50; un exponente de tensión de menos de 1,40; y una condición B de ESCR (100 % de IGE PAL) de al menos 3,5 horas.
- 30
- 35

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una condición B de ESCR (100 % de IGE PAL) de 3,5 a 15 h.

- 40
- En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una relación de contracción TD/MD de 0,90 a 1,15 cuando se mide de acuerdo con el Ensayo de Estabilidad Dimensional (DST).

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_2 , de más de 5,0 hasta menos de 20 g/10 min.

- 45
- En una realización de la invención, el primer y segundo copolímeros de etileno se preparan por polimerización de etileno y una alfa-olefina en presencia de un catalizador de sitio único.

- 50
- En una realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de 0,030 g/cm³ superior a la densidad del primer copolímero de etileno.

En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2 , de 0,1 a 3,0 g/10 min.

- 55
- En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2 , de 100 a 5000 g/10 min.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_2 , de 6 a 12 g/10 min.

- 60
- En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular bimodal determinada por cromatografía de permeación de gel.

En una realización de la invención, la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) al número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es al menos 1,5.

- 65
- En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n , de

3,5 a 6.

En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno tiene una densidad de 0,936 a 0,952 g/cm³.

5 En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad de menos de 0,965 g/cm³.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad de 0,952 hasta 0,960 g/cm³.

En una realización de la invención, la composición de polietileno no tiene ramificación de cadena larga.

10 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI (50)) superior al 65 %.

15 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI (50)) superior al 70 %.

En una realización de la invención, el primer y segundo copolímeros de etileno tienen cada uno un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI (50)) superior al 65 %.

20 En una realización de la invención, la composición de polietileno comprende: del 25 al 60 % en peso del primer copolímero de etileno; y del 75 al 40 % en peso del segundo copolímero de etileno.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un contenido de comonomero de menos del 0,5 % molar tal como se determina por RMN ¹³C.

25 En una realización de la invención, la composición de polietileno comprende además un agente de nucleación.

En una realización de la invención, el primer y segundo copolímeros de etileno son copolímeros de etileno y 1-octeno.

30 Se proporciona un proceso para preparar una composición de polietileno, la composición de polietileno que comprende:

(1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I₂, de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n, inferior a 3,0; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y

(2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I₂, de 50 a 10.000 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n, inferior a 3,0; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,966 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de 0,037 g/cm³ superior a la densidad del primer copolímero de etileno; la relación

(SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) al número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en el que la composición de polietileno tiene una distribución

de peso molecular M_w/M_n, de 2 a 7; una densidad de al menos 0,950 g/cm³; un índice de fusión de carga alta I₂₁, de 150 a 400 g/10 min; un peso molecular promedio Z, M_Z, inferior a 300.000; una relación de flujo de fusión

I₂₁/I₂, de 22 a 50; un exponente de tensión de menos de 1,40; y una condición B de ESCR (100 % de IGEPAL) de al menos 3,5 horas; el proceso que comprende poner en contacto al menos un sistema catalítico de polimerización de sitio único con etileno y al menos una alfa-olefina bajo condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

50 En una realización de la invención, los al menos dos reactores de polimerización comprenden un primer reactor y un segundo reactor configurados en serie.

En una realización de la invención, al menos una alfa-olefina se introduce exclusivamente al primer reactor.

55 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra el equilibrio de procesabilidad y la ESCR para diversas resinas inventivas de la presente invención y para algunas resinas comparativas como se demuestra por una gráfica del indicador de procesabilidad (100/η a 10⁵ s⁻¹ y 240 °C) contra la ESCR B100. Las resinas de la invención son particularmente adecuadas para su aplicación en la fabricación de tapones y cierres.

La Figura 2 muestra el equilibrio de procesabilidad y resistencia al impacto para diversas resinas inventivas de la presente invención y para algunas resinas comparativas como se demuestra por una gráfica de la resistencia al impacto de Izod (J/m) contra el indicador de procesabilidad (100/η a 10⁵ s⁻¹ y 240 °C). Las resinas de la invención son particularmente adecuadas para su aplicación en la fabricación de tapones y cierres.

La Figura 3 muestra una gráfica de la estabilidad dimensional de varias resinas inventivas de la presente invención y para algunas resinas comparativas, en la que la estabilidad dimensional se demuestra mediante una

gráfica de la relación de contracción TD/MD (para un disco moldeado por inyección de forma circular) contra el tiempo después del moldeo (en horas).

La Figura 4 muestra el perfil TREF de una resina de la invención y una resina comparativa en la que cada una se fabrica con un catalizador de sitio único por polimerización en solución. La resina de la invención tiene un CDBI (50) superior al 70 % en peso y es particularmente adecuado para su uso en la fabricación de tapones y cierres. La resina comparativa tiene un CDBI (50) inferior al 50 % en peso.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención se refiere a tapones y cierres para botellas y a las composiciones y procesos de polietileno utilizados para fabricarlos. Las composiciones de polietileno están compuestas de al menos dos componentes de copolímero de etileno: un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno. Las composiciones de polietileno de la invención tienen una buena estabilidad dimensional y son materiales ideales para su uso en la fabricación de tapones y cierres para botellas que contienen bebidas no carbonatadas.

Los términos "tapón" y "cierre" se usan indistintamente en la presente invención, y ambos connotan cualquier artículo moldeado de forma adecuada para encerrar, sellar, cerrar o cubrir, etc., una abertura conformada adecuadamente, una abertura moldeada adecuadamente, una estructura de cuello abierto o similares, usados en combinación con un recipiente, una botella, un frasco y similares.

Es bien conocido que los catalizadores de metaloceno y otros denominados "catalizadores de sitio único" generalmente incorporan comonómero más uniformemente que los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales cuando se usan para la copolimerización catalítica de etileno con alfa-olefinas. Este hecho se demuestra a menudo midiendo el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) para los correspondientes copolímeros de etileno. La distribución de composición de un polímero puede caracterizarse por el índice de distribución de cadena corta (SCDI) o el índice de amplitud de distribución de composición (CDBI). La definición del índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI (50)) se puede encontrar en la publicación PCT WO 93/03093 y la Patente de EE.UU. n.º 5.206.075. El CDBI (50) se determina convenientemente usando técnicas que aíslan fracciones poliméricas basadas en su solubilidad (y por lo tanto su contenido en comonómero). Por ejemplo, pueden emplearse el fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) como se describe por Wild et al. J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, p441, 1982 o en la Patente de EE.UU. 4.798.081. A partir de la fracción de peso frente a la curva de distribución de la composición, se determina el CDBI (50) estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 50 % del contenido medio de comonómero en cada lado de la mediana. Como alternativa, el CDBI (25), que a veces se utiliza en la técnica, se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 25 % del contenido medio de comonómero en cada lado de la mediana.

Primer copolímero de etileno

El primer copolímero de etileno de la composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad de aproximadamente 0,930 g/cm³ a aproximadamente 0,960 g/cm³; un índice de fusión, I₂, de más de 0,1 g/10 min; una distribución de peso molecular, M_w/M_n, por debajo de aproximadamente 3,0 y un peso molecular promedio en peso M_w, que es superior al M_w del segundo copolímero de etileno. Preferentemente, el peso molecular promedio en peso M_w, del primer copolímero de etileno es de al menos 50.000 g/mol.

Por el término "copolímero de etileno" se entiende que el copolímero comprende tanto etileno polimerizado como al menos un comonómero de alfa-olefina polimerizado, siendo el etileno polimerizado la especie mayoritaria.

En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno se prepara con un catalizador de sitio único, tal como por ejemplo un catalizador de fosfinimina.

El comonómero (es decir, la alfa-olefina) contenido en el primer copolímero de etileno puede ser de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 3,0 % molar medido por RMN ¹³C, o por métodos de FTIR o GPC-FTIR, o calculado a partir de un modelo de reactor (véase la sección de Ejemplos). El comonómero es una o más alfa-olefinas adecuadas tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares, siendo preferido el 1-octeno.

La ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 15 ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono (SCB1/1000Cs). En otras realizaciones de la invención, la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno puede ser de 0,25 a 10, o de 0,25 a 7,5, o de 0,25 a 5, o de 0,25 a 3 ramificaciones por mil átomos de carbono (SCB1/1000Cs). La ramificación de cadena corta es la ramificación debido a la presencia de comonómero de alfa-olefina en el copolímero de etileno y tendrá por ejemplo dos átomos de carbono para un comonómero 1-buteno o cuatro átomos de carbono para un comonómero 1-hexeno o seis átomos de carbono para un comonómero 1-octeno, etc. El comonómero es una o más alfa-olefinas adecuadas tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares, siendo preferido el 1-octeno.

En una realización de la invención, el contenido de comonomero en el primer copolímero de etileno es superior al contenido de comonomero del segundo copolímero de etileno (como se indica, por ejemplo, en % molar).

5 En una realización de la invención, la cantidad de ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno es superior a la cantidad de ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (como se presenta en ramificaciones de cadena corta, SCB por mil carbonos en el esqueleto del polímero, 1000Cs).

10 El índice de fusión I_2 del primer copolímero de etileno puede ser de 0,1 a 10 g/10 min en una realización de la invención e incluye intervalos más estrechos dentro de este intervalo y cualquier número comprendido por estos intervalos. Por ejemplo, el índice de fusión I_2 de la primera composición de etileno puede ser de más de 0,1 a menos de 10 g/10 min, o puede ser de 0,1 a 7,5 g/10 min, o de 0,1 a 5,0 g/10 min, o de 0,1 a 3,0 g/10 min, o de 0,1 a 2,5 g/10 min, o de 0,1 a 1,0 g/10 min.

15 En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 225.000 g/mol incluyendo intervalos más estrechos y cualquier número abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en otra realización de la invención, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 75.000 a aproximadamente 200.000. En otras realizaciones de la invención, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 75.000 a aproximadamente 175.000, o de aproximadamente 85.000 a aproximadamente 150.000, o de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 150.000.

25 La densidad del primer copolímero de etileno en la presente invención es de 0,930-0,960 g/cm³ o puede ser un intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier número abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones adicionales de la invención, la densidad del primer copolímero de etileno puede ser de 0,936 a 0,960 g/cm³, o puede ser de 0,938 a 0,960 g/cm³, o de 0,936 a 0,952 g/cm³, o de 0,938 a 0,952 g/cm³, o de 0,936 a 0,950 g/cm³, o de 0,938 a 0,950 g/cm³, o de 0,936 a 0,947 g/cm³, o de 0,938 a 0,947 g/cm³, o de 0,936 a 0,945 g/cm³ o de 0,938 a 0,945 g/cm³.

30 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de < 3,0, o $\leq 2,7$, o <2,7, o $\leq 2,5$, o <2,5, o $\leq 2,3$, o entre 1,8 y 2,3.

35 En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno de la composición de polietileno se produce con un catalizador de sitio único y tiene un peso molecular promedio en peso M_w de al menos 50.000 g/mol; una distribución de peso molecular, M_w/M_n , de menos de 3,0 y una densidad de 0,936 hasta 0,950 g/cm³.

40 En una realización de la invención, se utiliza un catalizador de sitio único que da un copolímero de etileno que tiene un CDBI (50) de al menos el 65 % en peso, o al menos el 70 %, o al menos el 75 %, o al menos el 80 %, o al menos el 85 %, durante la polimerización en fase de disolución en un solo reactor, en la preparación del primer copolímero de etileno.

45 En una realización de la presente invención, el primer copolímero de etileno es copolímero de etileno que tiene un CDBI (50) superior a aproximadamente el 60 % en peso, o superior a aproximadamente el 65 %, o superior a aproximadamente el 70 %, o superior a aproximadamente el 75 %, o superior a aproximadamente el 80 %, o superior a aproximadamente el 85 %.

50 El primer copolímero de etileno puede comprender del 10 al 70 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno comprende del 20 al 60 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno comprende del 25 al 60 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno comprende del 30 al 60 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno comprende del 40 al 50 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno.

55 Segundo copolímero de etileno

60 El segundo copolímero de etileno de la composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad inferior a 0,967 g/cm³ pero que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno; un índice de fusión I_2 , de aproximadamente 50 a 10.000 g/10 min; una distribución de peso molecular, M_w/M_n , por debajo de aproximadamente 3,0 y un peso molecular promedio en peso M_w que es inferior a el M_w del primer copolímero de etileno. Preferentemente, el peso molecular promedio en peso, M_w del segundo copolímero de etileno estará por debajo de 45.000 g/mol.

65 Por el término "copolímero de etileno" se entiende que el copolímero comprende tanto etileno polimerizado como al menos un comonomero de alfa-olefina polimerizado, siendo el etileno polimerizado la especie mayoritaria.

En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno se fabrica con un catalizador de sitio único, tal como por ejemplo un catalizador de fosfinimina.

5 El contenido de comonómero en el segundo copolímero de etileno puede ser de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 3 % molar tal como se mide por RMN ^{13}C , o métodos de FTIR o GPC-FTIR, o calculado a partir de un modelo de reactor (véase la sección de Ejemplos). El comonómero es una o más alfa-olefinas adecuadas tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares, siendo preferido el uso de 1-octeno.

10 La ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 15 ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono (SCB1/1000Cs). En otras realizaciones de la invención, la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno puede ser de 0,25 a 10, o de 0,25 a 7,5, o de 0,25 a 5, o de 0,25 a 3 ramificaciones por mil átomos de carbono (SCB1/1000Cs). La ramificación de cadena corta es la ramificación debido a la presencia de comonómero de alfa-olefina en el copolímero de etileno y tendrá por ejemplo dos átomos de carbono para un comonómero 1-buteno o cuatro átomos de carbono para un comonómero 1-hexeno o seis átomos de carbono para un comonómero 1-octeno, etc. El comonómero es una o más alfa-olefinas adecuadas tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares, siendo preferido el 1-octeno.

20 En una realización de la invención, el contenido de comonómero en el segundo copolímero de etileno es inferior al contenido de comonómero del primer copolímero de etileno (como se indica, por ejemplo, en % molar).

En una realización de la invención, la cantidad de ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno es inferior a la cantidad de ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (como se presenta en ramificaciones de cadena corta, SCB por mil carbonos en el esqueleto del polímero, 1000Cs).

25 En la presente invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a $0,967 \text{ g/cm}^3$. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a $0,966 \text{ g/cm}^3$. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a $0,965 \text{ g/cm}^3$. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a $0,964 \text{ g/cm}^3$. En una realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es $0,952$ a $0,967 \text{ g/cm}^3$ o puede ser un intervalo más estrecho dentro de este intervalo, incluyendo todos los números abarcados dentro de estos intervalos.

30 En la presente invención, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menos de aproximadamente $0,037 \text{ g/cm}^3$ superior a la densidad del primer copolímero de etileno. En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menos de aproximadamente $0,035 \text{ g/cm}^3$ superior a la densidad del primer copolímero de etileno. En otra realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menos de aproximadamente $0,030 \text{ g/cm}^3$ superior a la densidad del primer copolímero de etileno. En todavía otra realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menos de aproximadamente $0,027 \text{ g/cm}^3$ superior a la densidad del primer copolímero de etileno. En todavía otra realización más de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menos de aproximadamente $0,025 \text{ g/cm}^3$ superior a la densidad del primer copolímero de etileno.

45 En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w inferior a 45.000 g/mol . En otra realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 7500 a aproximadamente 40.000 . En otras realizaciones de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 9000 a aproximadamente 35.000 , o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 30.000 , o de aproximadamente 10.000 a 25.000 .

55 En las realizaciones de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular ($M_w/M_n < 3,0$, o $\leq 2,7$, o $< 2,7$, o $\leq 2,5$, o $< 2,5$, o $\leq 2,3$ o de $1,8$ a $2,3$).

60 En una realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 50 a 10.000 g/10 min . En otra realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 100 a 5000 g/10 min . En otra realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 50 a 3500 g/10 min . En otra realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 100 a 10.000 g/10 min . En aún otra realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 1000 a 7000 g/10 min . En aún otra realización más de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 1200 a 10.000 g/10 min . En aún otra realización más de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 1200 a 7000 g/10 min . En aún otra realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser superior a 1200 , pero inferior a 5000 g/10 min . En todavía otra realización más de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser superior a 1000 , pero inferior a 3000 g/10 min . En todavía otra realización

más de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser superior a 500, pero inferior a 3000 g/10 min. En todavía otra realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser superior a 250, pero inferior a 2700 g/10 min. En todavía otra realización más de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser superior a 150, pero inferior a 2700 g/10 min.

5 En una realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 100 g/10 min. En una realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 200 g/10 min. En una realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 500 g/10 min. En una realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 1000 g/10 min. En una realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 1200 g/10 min. En una realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 1500 g/10 min.

15 En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno de la composición de polietileno se prepara con un catalizador de sitio único y tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , de como máximo 45.000; una distribución de peso molecular, M_w/M_n , de menos de 3,0 y una densidad superior a la densidad de dicho copolímero de etileno primero, pero inferior a 0,967 g/cm³.

20 En una realización de la invención, se utiliza un catalizador de sitio único que da un copolímero de etileno que tiene un CDBI (50) de al menos el 65 % en peso, o al menos el 70 %, o al menos el 75 %, o al menos el 80 %, o al menos el 85 %, durante la polimerización en fase de disolución en un solo reactor, en la preparación del segundo copolímero de etileno.

25 En una realización de la presente invención, el segundo copolímero de etileno tiene un CDBI (50) superior a aproximadamente el 60 % en peso, o superior a aproximadamente el 65 %, o superior a aproximadamente el 70 %, o superior a aproximadamente el 75 %, o superior a aproximadamente el 80 %, o superior a aproximadamente el 85 %.

30 El segundo copolímero de etileno puede comprender del 90 al 30 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno comprende del 80 al 40 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno comprende del 75 al 40 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno comprende del 70 al 40 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno comprende del 60 al 50 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno.

35 En realizaciones de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es al menos 50 veces, o al menos 100 veces, o al menos 1000 veces el índice de fusión I_2 del primer copolímero de etileno.

40 Composición de polietileno

Como mínimo, la composición de polietileno contendrá un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente).

45 En las realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular unimodal, unimodal amplia, bimodal o multimodal determinada por cromatografía de permeación de gel.

50 En una realización de la invención, la composición de polietileno que comprende como mínimo un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente) tendrá una relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (es decir, SCB1) al número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (es decir, SCB2) superior a 1,0 (es decir, SCB1/SCB2 > 1,0).

55 En otras realizaciones de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) a la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es de al menos 1,25. En otra realización más de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) a la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es de al menos 1,5.

60 En las realizaciones de la invención, la relación (SCB1/SCB2) de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) a la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) será de más de 1,0 a aproximadamente 12,0 o de más de 1,0 a aproximadamente 10, o de más de 1,0 a aproximadamente 7,0, o de más de 1,0 a aproximadamente 5,0, o de más de 1,0 a aproximadamente 3,0.

65 En una realización de la invención, la composición de polietileno es bimodal según se determina por GPC.

Normalmente, se puede identificar una composición de polietileno bimodal o multimodal usando cromatografía de

permeación de gel (GPC). Un cromatógrafo de GPC puede presentar dos o más copolímeros de etileno componentes, en el que el número de copolímeros de etileno componentes corresponde al número de picos discernibles. Uno o más copolímeros de etileno componentes también pueden existir como protuberancia, hombro o cola con respecto a la distribución del peso molecular del otro componente de copolímero de etileno. Por la frase "bimodal según se determina por GPC" se entiende que además de un primer pico, habrá un pico u hombro secundario que represente un componente de peso molecular superior o inferior (es decir, se puede decir que la distribución de peso molecular tiene dos máximos en una curva de distribución de pesos moleculares). Como alternativa, la frase "bimodal según lo determinado por GPC" connota la presencia de dos máximos en una curva de distribución de peso molecular generado de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99.

La composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad superior a o igual a $0,950 \text{ g/cm}^3$, como se mide de acuerdo con la norma ASTM D792; un índice de fusión I_2 , de aproximadamente 2 a aproximadamente 22 g/10 min, según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se lleva a cabo a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, usando un peso de 2,16 kg); una distribución de peso molecular, M_w/M_n , de aproximadamente 2 a aproximadamente 7, un peso molecular promedio Z , M_z , de menos de 300.000; un exponente de tensión de menos de 1,40; y una condición B de ESCR a Igepal al 100 % de al menos 3 horas.

En las realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene un contenido de comonomero de menos del 0,75 % molar, o menos del 0,70 % molar, o menos del 0,65 % molar, o menos del 0,60 % molar, o menos del 0,55 % molar, o menos del 0,50 % molar tal como se mide mediante los métodos de FTIR o de RMN 13C, siendo preferida la RMN 13C, en la que el comonomero es una o más alfa-olefinas adecuadas tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares, siendo preferido el 1-octeno.

En la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad de al menos $0,950 \text{ g/cm}^3$. En realizaciones adicionales de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad de $> 0,952 \text{ g/cm}^3$, o $> 0,953 \text{ g/cm}^3$, o $> 0,955 \text{ g/cm}^3$.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,950$ a $0,970 \text{ g/cm}^3$. En una realización de la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,950$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,950$ a $0,962 \text{ g/cm}^3$.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,952$ a $0,960 \text{ g/cm}^3$.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,950$ a $0,960 \text{ g/cm}^3$.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,950$ a $0,959 \text{ g/cm}^3$.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,951$ a $0,957 \text{ g/cm}^3$.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de $0,952$ a $0,957 \text{ g/cm}^3$.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_2 , de 2 a 22 g/10 min según la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, usando un peso de 2,16 kg) y que incluye intervalos más estrechos dentro de este intervalo y todos los números abarcados por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones adicionales de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_2 , superior a 2, pero inferior a 22 g/10 min, o de 2 a 15,0 g/10 min, o de 3 a 12,5 g/10 min, o de 4 a 12,5 g/10 min, o de más de 4 a menos de 20 g/10 min, o de 4,5 a 10 g/10 min, o de 5 a 20 g/10 min, o de más de 5,0 a menos de 20 g/10 min, o de 3 a 15,0 g/10 min, o de 6,0 a 12,0 g/10 min, o de 6,0 a 10,0 g/10 min, o de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 12,0 g/10 min, o de más de 5,0 a menos de 10,0 g/min.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión de "carga media" I_5 , de al menos 2,5 g/10 min de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando un peso de 5 kg). En otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión de carga media I_5 , de más de aproximadamente 5,0 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando un peso de 5 kg). En realizaciones adicionales de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión de carga media I_5 , de al menos 10,0 g/10 min, o al menos 4,0 g/10 min. En todavía otras realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión de carga media I_5 , de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 25,0 g/10 min, o de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 20,0 g/10 min.

ES 2 640 365 T3

min, o de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 17,5 g/10 min, o de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 15,0 g/10 min.

5 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión de "carga alta" I_{21} de al menos 100 g/10 min de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, usando un peso de 21 kg). En otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión de carga alta de I_{21} , de más de aproximadamente 150 g/10 min.

10 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión de carga alta de I_{21} , de 125 a 500 g/10 min, o de 150 a 450 g/10 min, o de 150 a 400 g/10 min.

15 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número M_n , por debajo de aproximadamente 30.000 g/mol. En otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número M_n , por debajo de aproximadamente 25.000 g/mol. En otra realización más de la invención, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número M_n , inferior a aproximadamente 20.000 g/mol.

20 En la presente invención, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n , de 2 a 7 o un intervalo más estrecho dentro de este intervalo, incluyendo todos los números incluidos dentro de estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones adicionales de la invención, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n , de 3,0 a 7,0, o de 3,5 a 6,0, o de 3,5 a 5,5.

25 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio Z , M_z , inferior a 300.000 g/mol. En otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio Z , M_z , por debajo de 250.000 g/mol. Todavía en otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio Z , M_z , por debajo de 200.000 g/mol.

30 En las realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una relación de peso molecular promedio Z a peso molecular promedio en peso M_z/M_w , de 2,0 a 4,0, o de 2,0 a 3,75, o de 2,25 a 3,75, o de 2,50 a 3,5.

35 En realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una relación de flujo de fusión definido como I_{21}/I_2 , de aproximadamente 15 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 20 a 50, o de aproximadamente 22 a 50, o de aproximadamente 25 a 45, o de aproximadamente 30 a 45, o de aproximadamente 30 a 50, o de 22 a 50, o de aproximadamente 22 a menos de 50.

40 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez definido como I_{21}/I_5 , de menos de 25. En otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez definido como I_{21}/I_5 , de menos de 20. En otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez definido como I_{21}/I_5 , inferior a 15.

45 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una viscosidad de cizallamiento a aproximadamente 10^5 s^{-1} (240 °C) de menos de aproximadamente 10 (Pa·s). En realizaciones adicionales de la invención, la composición de polietileno tiene una viscosidad de cizallamiento a aproximadamente 10^5 s^{-1} (240 °C) de menos de 7,5 Pa·s, o menos de 6,8 Pa·s. Simultáneamente, la composición de polietileno puede tener una viscosidad de cizallamiento a aproximadamente 100 s^{-1} (240 °C) de menos de aproximadamente 600 Pa·s, una viscosidad de cizallamiento a aproximadamente 200 s^{-1} (240 °C) de menos de aproximadamente 500 Pa·s y una viscosidad de cizallamiento a aproximadamente 300 s^{-1} (240 °C) de menos de aproximadamente 400 Pa·s.

50 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene al menos un tipo de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono y su contenido es inferior al 0,75 % molar tal como se determina por RMN ^{13}C . En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene al menos un tipo de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono y su contenido es inferior al 0,65 % molar tal como se determina por RMN ^{13}C . En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene al menos un tipo de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono y su contenido es inferior al 0,55 % molar determinado por RMN ^{13}C . En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene al menos un tipo de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono y su contenido es inferior al 0,50 % molar tal como se determina por RMN ^{13}C . En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene al menos un tipo de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono y su contenido es superior al 0,20 a menos del 0,55 % molar tal como se determina por RMN ^{13}C .

60 En una realización de la invención, la relación de viscosidad por cizallamiento, SVR $_{(100,100000)}$ a 240 °C de la composición de polietileno puede ser de 50 a 90, o puede ser de aproximadamente 55 a 90, o de 55 a 85, o de 55 a 75. La relación de viscosidad de cizallamiento SVR $_{(100,100000)}$ se determina tomando la relación de viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} y la viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento de 100000 s^{-1} , medida con un reómetro capilar a temperatura constante (por ejemplo, 240 °C), y dos troqueles con una relación L/D de 20 y un diámetro de 0,06" (de 3 a 1000 s^{-1}) y una relación L/D de 20 y un diámetro de 0,012" (de aproximadamente 1000 a 100000 s^{-1}), respectivamente.

ES 2 640 365 T3

- En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental, Condición B de ESCR al 100 % de al menos 3 horas, según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1693 (a 50 °C usando 100 % de Igepal, condición B).
- 5 En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental, Condición B de ESCR al 100 % de al menos 3,5 horas, según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1693 (a 50 °C usando 100 % de Igepal, condición B).
- 10 En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno tiene una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental, Condición B de ESCR al 100 % de al menos 4,0 horas, según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1693 (a 50 °C usando 100 % de Igepal, condición B).
- 15 En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno tiene una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental, Condición B de ESCR al 100 % de 3,5 a 15 horas, según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1693 (a 50 °C usando 100 % de Igepal, condición B).
- 20 En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno tiene una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental, Condición B de ESCR al 100 % de 3,5 a 12 horas, según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1693 (a 50 °C usando 100 % de Igepal, condición B).
- 25 En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno tiene una resistencia al impacto de Izod de al menos 40 J/m, medida de acuerdo con la norma ASTM D256.
- 30 En las realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una relación de contracción TD/MD (para un disco moldeado por inyección a las 48 horas después del moldeo) de 0,90 a 1,20, o de 0,90 a 1,15, o de 0,95 a 1,15, o de 0,90 a 1,10, o de 0,95 a 1,10, o de 0,95 a 1,05 cuando se mide de acuerdo con el Ensayo de Estabilidad Dimensional (DST).
- 35 En las realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una contracción TD-contracción MD (para un disco moldeado por inyección a las 48 horas después del momento del moldeo) de 0,25 a -0,25, o de 0,20 a -0,20 o de 0,15 a -0,15, o de 0,10 a -0,10, o de 0,075 a -0,075, o de 0,05 a -0,05, cuando se mide de acuerdo con el Ensayo de Estabilidad Dimensional (DST).
- 40 En una realización de la invención, la composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad de 0,950 a 0,960 g/cm³; un índice de fusión I₂, de 3 a 12 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n, de 2,0 a 7,0; un peso molecular promedio en número M_n, inferior a 30.000; una viscosidad por cizallamiento a 10⁵ s⁻¹ (240 °C) inferior a 10 (Pa·s), una fracción extraíble en hexano inferior al 0,55 %, una resistencia al impacto Izod de más de 40 J/m, y un ESCR B al 100 % de al menos 3,5 horas.
- 45 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una fracción extraíble en hexano de menos del 0,55 %. En otras formas de realización de la invención, la composición de polietileno tiene una fracción extraíble en hexano inferior al 0,5 %, o inferior al 0,45 %, o inferior al 0,40 %, o inferior al 0,35 %.
- 50 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un exponente de tensión, que se define como log₁₀ [I₆/I₂]/log₁₀ [6,48/2,16], que es ≤ 1,40. En realizaciones adicionales de la invención, la composición de polietileno tiene un exponente de tensión, log₁₀ [I₆/I₂]/log₁₀ [6,48/2,16] de 1,22 a 1,40, o de 1,22 a 1,38, o de 1,24 a 1,36.
- 55 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI (50)), determinado por fraccionamiento por elución con incremento de temperatura (TREF), de ≥ 60 por ciento en peso. En otras formas de realización de la invención, la composición de polietileno tendrá un CDBI (50) superior al 65 %, o superior al 70 %, o superior al 75 %, o superior al 80 %.
- 60 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI (25)), determinado por fraccionamiento por elución con incremento de temperatura (TREF), de ≥ 55 por ciento en peso. En otras realizaciones de la invención, la composición de polietileno tendrá un CDBI (25) superior al 60 %, o superior al 65 %, o del 55 al 75 %, o del 60 al 75 %.
- 65 La composición de polietileno de esta invención se puede fabricar usando cualquier método de mezcla convencional tal como, pero sin limitarse a, mezcla física y mezcla in situ por polimerización en sistemas de varios reactores. Por ejemplo, es posible realizar la mezcla del primer copolímero de etileno con el segundo copolímero de etileno

mediante mezcla en estado fundido de los dos polímeros preformados. Se prefieren los procesos en los que el primer y el segundo copolímero de etileno se preparan en al menos dos etapas de polimerización secuenciales, sin embargo, se contemplan un proceso de doble reactor tanto en serie como en paralelo para su uso en la presente invención. Se pueden usar sistemas de reactores de fase gaseosa, fase en suspensión o en fase de disolución, prefiriéndose los sistemas de reactor en fase de disolución.

También se pueden emplear sistemas de reactor único de catalizador mixto para preparar las composiciones poliméricas de la presente invención.

10 En una realización de la presente invención, se utiliza un proceso de polimerización en solución de doble reactor como se ha descrito en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. n.º 6.372.864 y la solicitud de Patente de EE.UU. n.º 20060247373A1 que se incorporan en este documento por referencia.

15 Generalmente, los catalizadores usados en la presente invención se denominarán catalizadores de sitio único basados en un metal del grupo 4 que tiene al menos un ligando de ciclopentadienilo. Ejemplos de dichos catalizadores que incluyen metallocenos, catalizadores de geometría constreñida y catalizadores de fosfinimina normalmente se usan en combinación con activadores seleccionados entre metilaluminoxanos, boranos o sales de borato iónico y se describen adicionalmente en las Patentes de EE.UU. 3.645.992; 5.324.800; 5.064.802; 5.055.438; 6.689.847; 6.114.481 y 6.063.879. Estos catalizadores de sitio único se distinguen de los catalizadores de Ziegler-Natta o Phillips tradicionales, que también son bien conocidos en la técnica. En general, los catalizadores de sitio único producen copolímeros de etileno que tienen una distribución de peso molecular (M_w/M_n) inferior a aproximadamente 3,0 y un índice de amplitud de distribución de composición CDBI (50) superior a aproximadamente el 65 %.

25 En una realización de la invención, se utiliza un catalizador de sitio único que da un copolímero de etileno que tiene un CDBI (50) de al menos el 65 % en peso, o al menos el 70 %, o al menos el 75 %, o al menos el 80 %, o al menos el 85 %, durante la polimerización en fase de disolución en un solo reactor, en la preparación de cada uno del primer y segundo copolímeros de etileno.

30 En una realización de la invención, se preparan copolímeros de etileno ramificados homogéneamente utilizando un complejo organometálico de un metal del grupo 3, 4 o 5 que se caracteriza además por tener un ligando de fosfinimina. Dicho complejo, cuando está activo hacia la polimerización de olefinas, generalmente se conoce como catalizador (de polimerización) de fosfinimina. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de fosfinimina se pueden encontrar en las Patentes de EE.UU. n.º 6.342.463; 6.235.672; 6.372.864; 6.984.695; 6.063.879; 6.777.509 y 6.277.931 todas ellas que se incorporan en este documento por referencia.

Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de metalloceno se pueden encontrar en las Patentes de EE.UU. n.º 4.808.561; 4.701.432; 4.937.301; 5.324.800; 5.633.394; 4.935.397; 6.002.033 y 6.489.413, que se incorporan en este documento por referencia. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de geometría restringida se pueden encontrar en las Patentes de EE.UU. 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187 y 6.034.021, todas ellas que se incorporan en su totalidad en este documento por referencia.

45 En una realización de la invención, se prefiere el uso de un catalizador de sitio único que no produce ramificación de cadena larga (LCB). Las ramificaciones de hexilo (C6) detectadas por RMN están excluidas de la definición de una ramificación de cadena larga en la presente invención.

50 Sin pretender limitarse a ninguna teoría, la ramificación de cadena larga puede aumentar la viscosidad a bajas tasas de cizallamiento, afectando de esta manera negativamente a los tiempos de ciclo durante la fabricación de tapones y cierres, tal como durante el proceso de moldeo por compresión. La ramificación de cadena larga se puede determinar usando métodos de RMN 13C y se puede evaluar cuantitativamente utilizando el método descrito por Randall en Rev. Macromol. Chem. Phys. C29 (2 y 3), pág. 285.

55 En una realización de la invención, la composición de polietileno contendrá menos de 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono. En otra realización de la invención, la composición de polietileno contendrá menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono.

60 En una realización de la invención, la composición de polietileno (definida como anteriormente) se prepara poniendo en contacto etileno y al menos una alfa-olefina con un catalizador de polimerización en condiciones de polimerización en fase de disolución en al menos dos reactores de polimerización (para un ejemplo de polimerización en fase de solución véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. n.º 6.372.864; 6.984.695 y la solicitud de Patente de EE.UU. n.º 20060247373A1 que se incorporan en este documento por referencia).

65 En una realización de la invención, la composición de polietileno se prepara poniendo en contacto al menos un sistema catalítico de polimerización de sitio único (que comprende al menos un catalizador de sitio único y al menos un activador) con etileno y al menos un comonomero (por ejemplo, una alfa-olefina C3-C8) bajo condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

En una realización de la invención, se utiliza un sistema catalítico de sitio único del grupo 4, que comprende un catalizador de sitio único y un activador, en un sistema de doble reactor en fase de solución para preparar una composición de polietileno por polimerización de etileno en presencia de un comonómero de alfa-olefina.

5 En una realización de la invención, se utiliza un sistema catalítico de sitio único del grupo 4, que comprende un catalizador de sitio único y un activador, en un sistema de doble reactor en fase de solución para preparar una composición de polietileno por polimerización de etileno en presencia de 1-octeno.

10 En una realización de la invención, se utiliza un sistema catalítico de fosfinimina del grupo 4, que comprende un catalizador de fosfinimina y un activador, en un sistema de doble reactor en fase de solución para preparar una composición de polietileno por polimerización de etileno en presencia de un comonómero de alfa-olefina.

15 En una realización de la invención, se utiliza un sistema catalítico de fosfinimina del grupo 4, que comprende un catalizador de fosfinimina y un activador, en un sistema de doble reactor en fase de solución para preparar una composición de polietileno por polimerización de etileno en presencia de 1-octeno.

En una realización de la invención, un sistema de doble reactor en fase de solución comprende dos reactores en fase de disolución conectados en serie.

20 En una realización de la invención, un proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno comprende poner en contacto al menos un sistema catalítico de polimerización de sitio único (que comprende al menos un catalizador de sitio único y al menos un activador) con etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

25 En una realización de la invención, un proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno comprende poner en contacto al menos un sistema catalítico de polimerización de sitio único con etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en un primer reactor y un segundo reactor configurados en serie.

30 En una realización de la invención, un proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno comprende poner en contacto al menos un sistema catalítico de polimerización de sitio único con etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina bajo condiciones de polimerización en solución en un primer reactor y un segundo reactor configurados en serie, con el al menos un comonómero de alfa-olefina que se introduce exclusivamente al primer reactor.

35 La producción de la composición de polietileno de la presente invención normalmente incluirá una etapa de extrusión o mezcla. Dichas etapas son bien conocidas en la técnica.

40 La composición de polietileno puede comprender otros componentes poliméricos además del primer y segundo polímeros de etileno. Dichos componentes poliméricos incluyen polímeros fabricados in situ o polímeros añadidos a la composición polimérica durante una etapa de extrusión o mezcla.

45 Opcionalmente, se pueden añadir aditivos a la composición de polietileno. Se pueden añadir aditivos a la composición de polietileno durante una etapa de extrusión o mezcla, pero otros métodos conocidos adecuados serán evidentes para un experto en la materia. Los aditivos se pueden añadir tal cual o como parte de un componente polimérico separado (es decir, no el primero o el segundo polímero de etileno descrito anteriormente) añadido durante una etapa de extrusión o mezcla. Los aditivos adecuados son conocidos en la técnica e incluyen pero no se limitan a antioxidantes, fosfitos y fosfonitos, nitronas, antiácidos, estabilizadores de luz UV, absorbentes de UV, desactivadores de metales, colorantes, cargas y agentes de refuerzo, materiales orgánicos o inorgánicos a nanoescala, agentes antiestáticos, agentes lubricantes tales como estearatos de calcio, aditivos de deslizamiento tales como erucimida, y agentes de nucleación (incluyendo nucleadores, pigmentos o cualquier otro producto químico que pueda proporcionar un efecto de nucleación a la composición de polietileno). Los aditivos que se pueden añadir opcionalmente se añaden habitualmente en una cantidad de hasta el 20 por ciento en peso (% en peso).

55 Se pueden introducir uno o más agentes nucleantes en la composición de polietileno amasando una mezcla del polímero, normalmente en forma de polvo o de gránulos, con el agente de nucleación, que se puede utilizar solo o en forma de concentrado que contiene otros aditivos tales como estabilizadores, pigmentos, antiestáticos, estabilizadores UV y cargas. Debe ser un material que se humedece o se absorbe por el polímero, que sea insoluble en el polímero y de punto de fusión más alto que el del polímero, y que sea dispersable homogéneamente en el polímero fundido en la forma más fina posible (1 a 10 μm). Los compuestos conocidos por tener una capacidad de nucleación para poliolefinas incluyen sales de ácidos monobásicos o dibásicos alifáticos o ácidos arilalquílicos, tales como succinato sódico o fenilacetato de aluminio; y sales de metales alcalinos o de aluminio de ácidos carboxílicos aromáticos o alicíclicos tales como β -naftoato de sodio. Otro compuesto conocido por tener capacidad de nucleación es el benzoato de sodio. La eficacia de la nucleación puede controlarse microscópicamente observando el grado de reducción en el tamaño de las esferulitas en las que se agregan los cristalitas.

En una realización de la invención, las composiciones de polietileno descritas anteriormente se usan en la formación de artículos moldeados. Por ejemplo, se contemplan artículos formados mediante moldeo por compresión y moldeo por inyección. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, tapones, tapones a rosca y cierres para botellas. Sin embargo, un experto en la materia apreciará fácilmente que las composiciones descritas anteriormente también se pueden usar para otras aplicaciones tales como, pero sin limitarse a, aplicaciones de película, moldeo de inyección por soplado, moldeo por soplado y extrusión de láminas.

En una realización de la invención, un cierre (o tapón) es un tapón a rosca para una botella.

Los tapones y cierres de la presente invención se pueden fabricar de acuerdo con cualquier método conocido, que incluye, por ejemplo, técnicas de moldeo por inyección y moldeo por compresión que son bien conocidas por los expertos en la materia. Por lo tanto, en una realización de la invención, se prepara un cierre (o tapón) que comprende la composición de polietileno (definida anteriormente) con un proceso que comprende al menos una etapa de moldeo por compresión y/o al menos una etapa de moldeo por inyección.

Los tapones y cierres (incluyendo variantes de una sola pieza o de varias piezas) de la invención comprenden la composición de polietileno descrita anteriormente y tienen muy buena estabilidad dimensional, buenas propiedades organolépticas, buena tenacidad, así como valores razonables de ESCR. Por lo tanto, los cierres y tapones de la presente invención son adecuados para sellar botellas que contienen agua potable y otros productos alimenticios, incluyendo pero sin limitarse a líquidos que no están presurizados. Los cierres y tapones son especialmente adecuados para sellar botellas que contienen agua potable o bebidas no carbonatadas (por ejemplo, zumo).

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

25 Ejemplos

Se midieron los índices de fusión, I_2 , I_5 , I_6 y I_{21} para la composición de polietileno de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, utilizando un peso de 2,16 kg, de 5 kg, de 6,48 kg y de 21 kg, respectivamente).

Se determinaron los M_n , M_w y M_z (g/mol) por cromatografía de permeación de gel a alta temperatura con detección del índice de refracción diferencial utilizando calibración universal (por ejemplo, la norma ASTM-D6474-99). Los datos de la GPC se obtuvieron usando un instrumento vendido bajo la marca registrada "Waters 150c", con 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil a 140 °C. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en este disolvente y se corrieron sin filtración. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno con una desviación típica relativa del 2,9 % para el peso molecular promedio en número (" M_n ") y del 5,0 % para el peso molecular promedio en peso (" M_w "). La distribución del peso molecular (MWD) es la distribución del peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número, M_w/M_n . La distribución del peso molecular promedio Z es M_z/M_n . Se prepararon soluciones de muestra de polímero (1 a 2 mg/ml) calentando el polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y girando sobre una rueda durante 4 horas a 150 °C en un horno. Se añadió el antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) a la mezcla con el fin de estabilizar el polímero frente a la degradación oxidativa. La concentración de BHT era de 250 ppm. Las soluciones de muestra se cromatografiaron a 140 °C en una unidad de cromatografía a alta temperatura PL 220 equipada con cuatro columnas Shodex (HT803, HT804, HT805 y HT806) usando TCB como fase móvil con un caudal de 1,0 ml/minuto, con un índice de refracción diferencial (DRI) como detector de concentración. Se añadió BHT a la fase móvil a una concentración de 250 ppm para proteger las columnas de la degradación oxidativa. El volumen de inyección de la muestra fue de 200 ml. Los datos en bruto se procesaron con el software Cirrus GPC. Las columnas se calibraron con patrones de poliestireno de distribución estrecha. Los pesos moleculares de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la ecuación de Mark-Houwink, como se describe en el método de ensayo convencional ASTM D6474.

Se determinó el pico de fusión primario (°C), el calor de fusión (J/g) y la cristalinidad (%) usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) como sigue: el instrumento primero se calibró con indio; después de la calibración, se equilibra una muestra de polímero a 0 °C y después se aumenta la temperatura a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min; la masa fundida se mantuvo entonces isotérmicamente a 200 °C durante cinco minutos; la masa fundida se enfrió entonces a 0 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantuvo a 0 °C durante cinco minutos; la muestra se calentó a continuación a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La T_m por DSC, calor de fusión y la cristalinidad se presenta del 2° ciclo de calentamiento.

La frecuencia de ramificación de cadena corta (SCB por 1000 átomos de carbono) de la composición de polietileno se determinó por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) según el método ASTM D6645-01. Se utilizó un espectrofotómetro Magna-IR Thermo-Nicolet 750 equipado con el software OMNIC versión 7.2a para las mediciones. Las insaturaciones en la composición de polietileno también se determinaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) según la norma ASTM D3124-98. El contenido de comonomero también se puede medir usando técnicas de RMN ^{13}C como se describe en Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), p 285; la Patente de EE.UU. n.º 5.292.845 y el documento WO 2005/121239.

La densidad de la composición de polietileno (g/cm³) se midió de acuerdo con la norma ASTM D792.

ES 2 640 365 T3

Los extraíbles de hexano se determinaron según la norma ASTM D5227.

La viscosidad de cizallamiento se midió usando un reómetro capilar Kayeness WinKARS (modelo n.º D5052M-115). Para la viscosidad de cizallamiento a velocidades de cizallamiento más bajas, se utilizó un troquel con un diámetro de 0,06 pulgadas y una relación L/D de 20 y un ángulo de entrada de 180 grados. Para la viscosidad de cizallamiento a velocidades de cizallamiento más altas, se utilizó un troquel con un diámetro de 0,012 pulgadas y una relación L/D de 20.

Indicador de procesabilidad: El "indicador de procesabilidad" tal como se utiliza en la presente invención se define como:

$$\text{Indicador de procesabilidad} = 100/\eta (10^5 \text{ s}^{-1}, 240 \text{ }^\circ\text{C};$$

en la que η es la viscosidad de cizallamiento medida a 10^5 1/s a $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para determinar el CDBI (50), primero se genera una curva de distribución de solubilidad para la composición de polietileno. Esto se logra utilizando datos obtenidos de la técnica TREF. Esta curva de distribución de solubilidad es un gráfico de la fracción en peso del copolímero que se solubiliza en función de la temperatura. Esto se convierte en una curva de distribución acumulativa de la fracción en peso frente al contenido de comonómero, a partir de la cual se determina el CDBI (50) estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 50 % del contenido de la mediana de comonómero en cada lado de la mediana (véase el documento WO 93/03093 y la Patente de EE.UU. n.º 5.376.439). El CDBI (25) se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 25 % del contenido de la mediana de comonómero en cada lado de la mediana.

El método de fraccionamiento por elución con aumento específico de temperatura (TREF) usado en este documento fue como sigue. Se introdujeron muestras de polímero (50 a 150 mg) en el recipiente del reactor de una unidad TREF de cristalización (Polymer ChAR™). El recipiente del reactor se llenó con 20 a 40 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y se calentó a la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, $150 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 1 a 3 horas. La solución (0,5 a 1,5 ml) se cargó a continuación en la columna de TREF llena de perlas de acero inoxidable. Después de equilibrar a una temperatura de estabilización dada (por ejemplo $110 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 30 a 45 minutos, la solución de polímero se dejó cristalizar con una caída de temperatura desde la temperatura de estabilización a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ o $0,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$). Después de equilibrar a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, la muestra cristalizada se eluyó con TCB ($0,5$ o $0,75 \text{ ml}/\text{minuto}$) con una rampa de temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a la temperatura de estabilización ($0,25$ o $1,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$). La columna de TREF se limpió al final del ensayo durante 30 minutos a la temperatura de disolución. Los datos se procesaron utilizando el software Polymer ChAR, una hoja de cálculo de Excel y el software TREF desarrollado internamente.

Se usó GPC a alta temperatura equipado con un detector FTIR en línea (GPC-FTIR) para medir el contenido de comonómero como función del peso molecular.

Las placas moldeadas a partir de las composiciones de polietileno se sometieron a ensayo de acuerdo con los siguientes métodos ASTM: Resistencia al agrietamiento por estrés ambiental de la banda doblada (ESCR) en la Condición B al 100 % de IGEPAL a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, norma ASTM D169 3; Propiedades de impacto Izod, norma ASTM D256; Propiedades de flexión, norma ASTM D 790; Propiedades de tracción, norma ASTM D 638; Punto de reblandecimiento Vicat, norma ASTM D 1525; Temperatura de deflexión térmica, norma ASTM D 648.

Se realizaron análisis mecánicos dinámicos con un reómetro, Rheometrics Dynamic Spectrometer (RDS-II) o Rheometrics SR5 o ATS Stresstech, sobre muestras moldeadas por compresión bajo atmósfera de nitrógeno a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, usando geometría de cono y placa de 25 mm de diámetro. Los experimentos de cizallamiento oscilatorio se realizaron dentro del intervalo lineal viscoelástico de deformación (10 % de deformación) a frecuencias de $0,05$ a $100 \text{ rad}/\text{s}$. Se obtuvieron los valores del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia. Los mismos datos reológicos también pueden obtenerse utilizando una geometría de placa paralela de 25 mm de diámetro a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno.

Ensayo de estabilidad dimensional (DST): La estabilidad dimensional de las composiciones de polietileno se determinó como sigue: Una máquina de moldeo por inyección Cincinnati Milacron de 150 toneladas x 12 onzas (Hydradamp 150T 12oz PC-111, número de serie 4001 A21/79-38) con un tornillo de 2 pulgadas (50,8 mm) se utilizó para producir piezas de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1. El molde era un molde de ensayo ASTM, que fabricaba muestras de ensayo de tracción con una longitud total de 1,30 pulgadas, una anchura total de 0,75 pulgadas y un espesor de 0,12 pulgadas; muestras de ensayo de tracción con una longitud total de 1,375 pulgadas, una anchura total de 0,375 pulgadas, y un espesor de 0,12 pulgadas; muestras de ensayo de tracción con una longitud total de 2,5 pulgadas, una anchura total de 0,375 pulgadas, y un espesor de 0,12 pulgadas; barras de módulo de flexión con una longitud de 5 pulgadas, una anchura de 0,50 pulgadas y un espesor de 0,12 pulgadas o 0,75 pulgadas, y un disco redondo de impacto con un diámetro de 2 pulgadas y un espesor de 0,12 pulgadas. Inmediatamente después del moldeo, se retiró el disco moldeado por inyección del canal (nota: en la presente invención se usó un disco moldeado por inyección con un diámetro de 2 pulgadas y un grosor de 0,12 pulgadas para

las mediciones). Después de 1, 24 y 48 horas de moldeo, se miden los diámetros en la dirección de la máquina (o de afluencia) (MD) y en la dirección transversal al flujo (TD) a temperatura ambiente (23 ± 2 °C). La contracción en el tiempo t se define como el cambio porcentual en la dimensión en el momento de la medición respecto a las dimensiones originales del molde:

$$\text{Porcentaje de contracción} = \frac{\text{Dimensión del molde} - \text{Dimensión de la muestra en el momento } t}{100/\text{Dimensión del molde}} \times 100$$

Por lo tanto, la contracción MD es la contracción medida en el disco en la dirección del flujo, y la contracción en dirección transversal (TD) es la contracción medida en la dirección transversal al flujo. En este caso, la contracción isotrópica se define como la misma contracción tanto en la dirección del flujo (de afluencia) como en la dirección transversal. La contracción diferencial se define como contracción TD menos contracción MD (una indicación de la planaridad o planitud de las piezas o el grado de deformación parcial). Cuanto menor sea la diferencia, mejor será la planaridad de la pieza. También se puede usar una relación de contracción TD/MD, la contracción TD dividida por contracción MD, como medida del grado de contracción isotrópica (cuanto más cerca de la unidad esté, mejor es la planaridad de la pieza). Los parámetros de moldeo utilizados se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Temperatura del barril (°C), sección de alimentación	215,5
Temperatura del barril (°C), sección trans.	237,8
Temperatura del Barril (°C), Sección de medición	237,8
Temperatura del barril (°C), boquilla	237,8
Tiempo de inyección - Alto (s)	6
Tiempo de inyección - Bajo (s)	23
Tiempo (s) de enfriamiento	30
Tiempo (s) de descompresión	0,07
Tiempo de apertura de la abrazadera (s)	0,02
Tiempo de cierre del molde (s)	60
Tiempo del ciclo (s)	62
Velocidad del tornillo (rpm)	20
Tasa de inyección	Max
Tamaño de disparo (pulgadas)	1,5
Amortiguación (pulgada)	0,2
Presión de inyección - alta (psi)	5250
Presión de inyección - baja (psi)	5000
Presión trasera (psi)	1000
Presión de la abrazadera - Alta (psi)	1850
Presión de la abrazadera - Baja (psi)	1000
Temperatura del molde (°C), representada por agua de refrigeración	11,7
Ciclo	Auto

Se produjeron ejemplos de las composiciones de polietileno en un proceso de polimerización en solución de doble reactor en el que los contenidos del primer reactor fluyen hacia el segundo reactor. Este proceso de "doble reactor" en serie produce una mezcla de polietileno "in situ" (es decir, la composición de polietileno). Obsérvese que cuando se usa una configuración de reactor en serie, el monómero de etileno sin reaccionar y el comonómero de alfa-olefina sin reaccionar presentes en el primer reactor fluirán hacia el segundo reactor aguas abajo para su polimerización adicional.

En los presentes ejemplos de la invención, aunque no se introduce directamente ningún comonómero al segundo reactor aguas abajo, sin embargo se forma un copolímero de etileno en el segundo reactor debido a la presencia significativa de 1-octeno sin reaccionar que fluye desde el primer reactor al segundo reactor, donde se copolimeriza con etileno. Cada reactor está suficientemente agitado para dar condiciones en las cuales los componentes están bien mezclados. El volumen del primer reactor era de 12 litros y el volumen del segundo reactor era de 22 litros. Estas son las escalas piloto de la planta. El primer reactor estaba operado a una presión de 10.500 a 35.000 kPa y el segundo reactor estaba operado a una presión más baja para facilitar el flujo continuo desde el primer reactor al segundo. El disolvente empleado fue metilpentano. El catalizador empleado en los experimentos del proceso en solución de doble reactor fue un catalizador de fosfinimina, que era un complejo de titanio que tenía un ligando de fosfinimina (por ejemplo $\text{terc-butil}_3\text{P}=\text{N}$), un ligando de ciclopentadienuro (por ejemplo Cp) y dos ligandos activables, tales como, pero no limitados a, ligandos de cloruro (nota: se eliminan "ligandos activables", por ejemplo, abstracción electrofílica usando un cocatalizador o activador para generar un centro de metal activo). Se utilizó cocatalizador a base de boro (por ejemplo, $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) en cantidades aproximadamente estequiométrica en relación con el complejo de titanio. Se incluyó un metilaluminóxano disponible en el mercado (MAO) como un captador a una relación de Al:Ti de aproximadamente 40: 1. Además, se añadió 2,6-di-terc-butilhidroxi-4-etilbenceno para capturar el trimetilaluminio libre dentro del MAO en una relación de Al:OH de aproximadamente 0,5:1.

Se preparan composiciones comparativas de polietileno (Ejemplos comparativos 1-3) usando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso en solución de doble reactor en el que todo el comonomero se introduce al segundo reactor.

- 5 La composición de polietileno comparativa (Ejemplo comparativo 4) es un grado de moldeo por inyección que se cree que es un homopolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización tradicional (por ejemplo, un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta) y que está disponible en el mercado en Ineos como J60-800-178.

- 10 La composición de polietileno comparativa (Ejemplo comparativo 5) es una resina de homopolímero de polietileno de moldeo por inyección, disponible en el mercado en NOVA Chemicals como IG-454-A.

- 15 Se preparan composiciones comparativas de polietileno (Ejemplos comparativos 6, 7 y 8) usando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso de solución de doble reactor de acuerdo con la Patente de EE.UU. n.º 8.022.143 y la solicitud de CA n.º 2.752.407. La resina comparativa 6 tiene una densidad de 0,952 g/cm³, un índice de fusión de carga alta I₂₁ de 71 g/10 min y una relación de índice de fusión I₂₁/I₂ de 48,5. La resina comparativa 7 tiene una densidad de 0,952 g/cm³, un índice de fusión de carga alta I₂₁ de 71 g/10 min y una relación de índice de fusión I₂₁/I₂ de 55. La resina comparativa 8 tiene una densidad de 0,953 g/cm³, un índice de fusión de carga alta I₂₁ de 80,2 g/10 min y una relación de índice de fusión I₂₁/I₂ de 64,4.

- 20 Las composiciones de polietileno de la invención (Ejemplos de la invención 1-6) se preparan usando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso de solución de doble reactor como se ha descrito anteriormente y tienen una ESCR en la condición B100 de más de 3,5 horas y una relación SCB1/SCB2 superior a 1,0. Estos ejemplos de la invención también tienen un valor de M_z inferior a 300.000.

- 25 Las condiciones de polimerización utilizadas para preparar las composiciones de la invención se proporcionan en la Tabla 2.

Las propiedades de la composición de polietileno en la invención y en la comparación se describen en las Tablas 3.

- 30 Las propiedades calculadas para el primer copolímero de etileno y el segundo copolímero de etileno para composiciones de polietileno comparativas e inventivas seleccionadas se proporcionan en la Tabla 4 (véase "Modelado de reactores de copolimerización" más adelante para los métodos).

- 35 Las propiedades de las placas prensadas fabricadas de composiciones de polietileno comparativas e inventivas se proporcionan en la Tabla 5.

En la Tabla 6 se proporciona información sobre la estabilidad dimensional para resinas de la invención y en la comparación.

- 40 Modelado de reactores de copolimerización

- 45 Para polímeros de polietileno multicomponente (o resinas bimodales) con contenido de comonomero muy bajo, puede ser difícil estimar de manera fiable la ramificación de cadena corta (y posteriormente la densidad de la resina de polietileno combinando otra información) de cada componente polimérico por deconvolución matemática de datos GPC-FTIR como se hizo, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. n.º 8.022.143. En cambio, en el presente documento se calcularon el M_w, M_n, M_z, M_w/M_n y la ramificación de cadena corta por mil carbonos (SCB/1000C) del primer y segundo copolímeros, mediante el uso de un modelo de simulación de reactor usando las condiciones de entrada que se emplearon para condiciones de funcionamiento reales a escala piloto (para las referencias sobre los métodos de modelado de reactores relevantes, véase "Copolymerization" de A. Hamielec, J. MacGregor y "Copolymerization of Olefins in a Series of Continuous Stirred-Tank Slurry-Reactors using Heterogeneous Ziegler-Natta and Metallocene Catalyst I. General Dynamic Mathematical Model" de JBP Soares y AE Hamielec en Polymer Reaction Engineering, 4 (2 & 3), p153, 1996. Este tipo de modelo se considera fiable para la estimación del contenido de comonomero (por ejemplo, 1-octeno) incluso a bajos niveles de incorporación de comonomeros, ya que la conversión de etileno, el flujo de entrada de etileno y el flujo de entrada de comonomero pueden obtenerse directamente de las condiciones experimentales y porque la relación reactiva (véase más adelante) se puede estimar de forma fiable para el sistema catalítico usado en la presente invención. Para mayor claridad, el "monómero" o "monómero 1" representa etileno, mientras que los términos "comonomero" o "monómero 2", representan 1-octeno.

- 60 El modelo toma como entrada el flujo de varias especies reactivas (por ejemplo, catalizador, monómero tal como etileno, comonomero, tal como 1-octeno, hidrógeno y disolvente) que va a cada reactor, la temperatura (en cada reactor) y la conversión del monómero (en cada reactor), y calcula las propiedades poliméricas (del polímero preparado en cada reactor, es decir, el primer y el segundo copolímeros de etileno) utilizando un modelo cinético terminal para reactores continuos de tanque agitado (CSTR) conectados en serie. El "modelo cinético terminal" supone que la cinética depende de la unidad de monómero dentro de la cadena polimérica en la que se encuentra el sitio del catalizador activo (véase "Copolymerization" de A. Hamielec, J. MacGregor y A. Penlidis en Comprehensive

Polymer Science and Supplements, volumen 3, capítulo 2, página 17, Elsevier, 1996). En el modelo, se supone que las cadenas de copolímero tienen un peso molecular razonablemente grande para asegurar que las estadísticas de inserción de unidad de monómero/comonómero en el centro catalítico activo son válidas y que los monómeros/comonómeros consumidos en rutas distintas de la propagación son despreciables. Esto se conoce como aproximación de "cadena larga".

El modelo cinético terminal para la polimerización incluye ecuaciones de velocidad de reacción para vías de activación, iniciación, propagación, transferencia de cadena y desactivación. Este modelo resuelve las ecuaciones de conservación en estado estacionario (por ejemplo, el balance de masa total y el equilibrio térmico) para el fluido reactivo que comprende las especies reactivas identificadas anteriormente.

El balance de masa total para un CSTR genérico con un número dado de entradas y salidas está dado por:

$$(1) \quad 0 = \sum_i \dot{m}_i$$

en la que \dot{m}_i representa el caudal másico de corrientes individuales con el índice i que indica las corrientes de entrada y salida.

La ecuación (1) puede ampliarse adicionalmente para mostrar las especies y reacciones individuales:

$$(2) \quad 0 = \frac{\sum_i \dot{m} x_{ij} / M_i}{\rho_{mix} V} + \frac{R_j}{\rho_{mix}}$$

en la que M_i es el peso molar promedio de la entrada o salida de fluido (i), x_{ij} es la fracción de masa de la especie j en la corriente i , ρ_{mix} es la densidad molar de la mezcla del reactor, V es el volumen del reactor, R_j es la velocidad de reacción para la especie j , que tiene unidades de $\text{kmol}/\text{m}^3\text{s}$.

El equilibrio térmico total se resuelve para un reactor adiabático y está dado por:

$$(3) \quad 0 = \left(\sum \dot{m}_i \Delta H_i + q_{Rx} V + \dot{W} - \dot{Q} \right)$$

en la que \dot{m}_i es el caudal másico de la corriente i (entrada o salida), ΔH_i es la diferencia de entalpía de la corriente i frente a un estado de referencia, q_{Rx} es el calor liberado por la reacción(es), V es el volumen del reactor, \dot{W} es la entrada de trabajo (es decir, agitador), \dot{Q} es la entrada/pérdida de calor.

La concentración de catalizador introducida en cada reactor se ajusta para que coincida con los valores de conversión de etileno y de temperatura del reactor determinados experimentalmente para resolver las ecuaciones del modelo cinético (por ejemplo, las tasas de propagación, el equilibrio térmico y el balance de masa).

La concentración de H_2 introducida a cada reactor asimismo se puede ajustar de manera que la distribución calculada del peso molecular de un polímero realizada sobre ambos reactores (y por lo tanto el peso molecular del polímero fabricado en cada reactor) coincida con lo observado experimentalmente.

El grado de polimerización (DPN) para una reacción de polimerización viene dado por la relación de la velocidad de las reacciones de propagación de la cadena sobre la velocidad de las reacciones de transferencia/terminación de la cadena:

$$(4) \quad DPN =$$

$$\frac{k_{p11}\phi_1[m_1] + k_{p12}\phi_1[m_2] + k_{p21}\phi_2[m_2]}{k_{tm11}[m_1]\phi_1 + k_{tm12}[m_2]\phi_1 + k_{tm21}[m_2]\phi_2 + k_{ts1}\phi_1 + k_{ts2}\phi_2 + k_{tH1}[H] + k_{tH2}[H]}$$

en la que k_{p12} es la constante de la velocidad de propagación para la adición de monómero 2 a una cadena de polímero en crecimiento que termina con monómero 1, $[m_1]$ es la concentración molar de monómero 1 (etileno) en el reactor, $[m_2]$ es la concentración molar de monómero 2 (1-octeno) en el reactor, k_{tm12} es la constante de la velocidad de terminación para la transferencia de cadena al monómero 2 para una cadena en crecimiento que termina con monómero 1, k_{ts1} es constante de la velocidad para la terminación espontánea de la cadena para una cadena que termina con monómero 1, k_{tH1} es la constante de la velocidad para la terminación de la cadena por hidrógeno para una cadena que termina con monómero 1. ϕ_1 y ϕ_2 son la fracción de sitios de catalizador ocupados por una cadena que termina con monómero 1 o monómero 2 respectivamente.

El peso molecular promedio en número (M_n) para un polímero se obtiene a partir del grado de polimerización y del peso molecular de una unidad monomérica. A partir del peso molecular promedio en número de polímero en cada reactor, y asumiendo una distribución de Flory para un catalizador de sitio único, se determina la distribución del peso molecular para el polímero formado en cada reactor:

5

$$(5) w(n) = \tau^2 n e^{-\tau n}$$

en la que $\frac{1}{DPN}$ y $w(n)$ es la fracción en peso de polímero que tiene una longitud de cadena n .

10 La distribución de Flory se puede transformar en el rastreo de GPC a escala de log aplicando:

$$(6) \frac{dW}{d \log(M)} = \ln(10) \frac{n^2}{DPN^2} e^{\left(-\frac{n}{DPN}\right)}$$

15 en la que $\frac{dW}{d \log(MW)}$ es la fracción de peso diferencial del polímero con una longitud de cadena n ($n = MW/28$ en la que 28 es el peso molecular del segmento de polímero que corresponde a una unidad de C_2H_4) y DPN es el grado de polimerización calculado por la Ecuación (4). A partir del modelo de Flory, M_w y M_z del polímero fabricado en cada reactor son: $M_w = 2 \times M_n$ y $M_z = 1,5 \times M_w$.

20 La distribución global del peso molecular sobre ambos reactores es simplemente la suma de la distribución del peso molecular del polímero producido en cada reactor, y en la que cada distribución de Flory se multiplica por la fracción en peso de polímero fabricada en cada reactor:

$$(7) \frac{d\bar{W}}{d \log(MW)} = w_{R1} \left(\ln(10) \frac{n^2}{DPN_{R1}^2} e^{\left(-\frac{n}{DPN_{R1}}\right)} \right) + w_{R2} \left(\ln(10) \frac{n^2}{DPN_{R2}^2} e^{\left(-\frac{n}{DPN_{R2}}\right)} \right)$$

25 en la que $\frac{d\bar{W}}{d \log(MW)}$ es la función de distribución de peso molecular global, w_{R1} y w_{R2} son la fracción en peso de polímero fabricada en cada reactor, DPN_1 y DPN_2 es la longitud de cadena promedio del polímero fabricado en cada reactor (es decir, $DPN_1 = M_{nR1}/28$). La fracción en peso de material fabricado en cada reactor se determina a partir del conocimiento del flujo másico de monómero y comonómero en cada reactor junto con el conocimiento de las conversiones para el monómero y comonómero en cada reactor.

30

Los momentos de la distribución global del peso molecular (o la distribución del peso molecular del polímero producido en cada reactor) se pueden calcular usando las ecuaciones 8a, 8b y 8c (más arriba se supone un modelo de Flory, pero también se aplica la fórmula genérica siguiente a otras distribuciones del modelo):

$$(8a) \bar{M}_n = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$$

35

$$(8b) \bar{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$$

$$(8c) \bar{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$$

40 El contenido de comonómero en el producto polimérico (en cada reactor) también se puede calcular usando el modelo cinético terminal y las aproximaciones de cadena larga discutidas anteriormente (véase A. Hamielec, J. MacGregor y A. Penlidis, Complete Polymer Science and Supplements, volumen 3, capítulo Copolymerization, página 17, Elsevier, 1996).

Para un sistema catalítico dado, la incorporación de comonómero (por ejemplo 1-octeno) es una función de la

conversión de monómero (por ejemplo, etileno), la relación de comonómero a monómero en el reactor (y) y la relación de reactividad del monómero 1 (por ejemplo, etileno) sobre monómero 2 (por ejemplo, 1-octeno): $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$.

- 5 Para un CSTR, la relación molar de etileno a comonómero en el polímero (Y) puede estimarse conociendo la relación de reactividad r_1 del sistema catalítico y conociendo la conversión de etileno en el reactor (Q_{m1}). Se puede derivar una ecuación cuadrática utilizando la ecuación de May y Lewis para la incorporación instantánea de comonómeros (véase "Copolymerization" de A. Hamielec, J. MacGregor y A. Penlidis en Comprehensive Polymer Science and Supplements, volumen 3, capítulo 2, página 17, Elsevier, 1996) y resolviendo el balance de masa en
- 10 torno a la reacción. La relación molar de etileno a 1-octeno en el polímero es la raíz negativa de la siguiente ecuación cuadrática:

$$(9) \quad -Y^2 \frac{Y}{4} + \left[r_1 + Q_{m1}(1 - r_1) + \frac{Y}{4} \right] Y - Q_{m1} = 0$$

- 15 en la que Y es la relación molar de etileno a 1-octeno en el polímero, y es la relación de flujo de masa de 1-octeno a etileno que va al reactor, r_1 es la relación de reactividad de monómero 1 a monómero 2 para el sistema catalítico ($r_1 = k_{p11}/k_{p12}$) y Q_{m1} es la conversión fraccional del monómero de etileno.

- 20 La frecuencia de ramificación se puede calcular entonces conociendo la relación molar del monómero 1 al monómero 2 en el polímero:

$$(10) \quad BF = \frac{500}{Y+1}$$

- 25 en la que Y es la relación molar del monómero 1 (etileno) sobre el monómero 2 (1-octeno) en el polímero, y BF es la frecuencia de ramificación (ramificaciones por 1000 átomos de carbono).

- La distribución de la frecuencia de ramificación global (BFD) de la composición de etileno se puede calcular conociendo la distribución del peso molecular y la fracción en peso del polímero producido en cada reactor, y la frecuencia de ramificación media (BF) del copolímero de etileno producido en cada reactor. La fracción de polímero
- 30 fabricada en cada reactor se puede calcular a partir de los flujos de masa experimentales y la conversión de monómero y comonómero en cada reactor. La función de distribución de frecuencias de ramificación se obtiene calculando el contenido de ramificaciones promedio para cada valor de peso molecular de la función de distribución de peso molecular global realizada a partir de las dos distribuciones de Flory:

$$(11) \quad BF_{MW} = \frac{w_{R1}BF_{R1}F_1(MW_{R1}) + w_{R2}BF_{R2}F_2(MW_{R2})}{w_{R1}F_1(MW_{R1}) + w_{R2}F_2(MW_{R2})}$$

- en la que BF_{MW} es la ramificación en peso molecular (MW), w_{R1} y w_{R2} son la fracción en peso de polímero preparado en el Reactor 1 y el Reactor 2, BF_{R1} y BF_{R2} son la frecuencia promedio de ramificación de polímero preparado en R1 y R2 (de las ecuaciones 9 y 10), $F_1(MW_{R1})$ y $F_2(MW_{R2})$ son la función de distribución de Flory del Reactor 1 y del
- 40 Reactor 2. La frecuencia de ramificación global de la composición de polietileno viene dada por el promedio en peso de la frecuencia de ramificación del polímero fabricado en cada reactor:

$$(12) \quad BF_{avg} = w_1BF_1 + w_2BF_2$$

- 45 en la que, BF_{avg} es la frecuencia de ramificación promedio para el total de polímero (por ejemplo, la composición de polietileno), w_1 y w_2 son la fracción en peso de material preparado en cada reactor, BF_1 y BF_2 son la frecuencia de ramificación del material preparado en cada reactor (por ejemplo, la frecuencia de ramificación del primer y segundo copolímeros de etileno).

- 50 Para el polímero obtenido en cada reactor, los parámetros clave de la resina que se obtienen del modelo cinético descrito anteriormente son los pesos moleculares M_n , M_w y M_z , las distribuciones de peso molecular M_w/M_n y M_z/M_w y la frecuencia de ramificación (SCB/1000 Cs). Con esta información, se utilizó un modelo de densidad de componente (o composición) y un índice de fusión de componente (o composición), I_2 , de acuerdo con las siguientes ecuaciones, que se determinaron empíricamente, para calcular la densidad y el índice de fusión I_2 de cada uno del
- 55 primer y segundo copolímeros de etileno:

Densidad:

$$\frac{1}{\rho} = 1,0142 + 0,0033(1,22 \cdot BF)^{0,8346} + \frac{0,0303k^{0,9804}}{1 + \frac{0,3712}{e^{1,22BF}}}$$

en la que BF es la frecuencia de ramificación, $k = \text{Log}_{10} \left(\frac{M_n}{1000} \right)$
Índice de fusión, I_2 (MI):

5

$$\text{Log}_{10}(MI) = 7,8998 - 3,9089 \text{Log}_{10} \left(\frac{M_w}{1000} \right) - 0,2799 \frac{M_n}{M_w}$$

Por lo tanto, los modelos anteriores se usaron para estimar la frecuencia de ramificación, la fracción en peso (o porcentaje en peso), el índice de fusión y la densidad de los componentes de la composición de polietileno, que se formaron en cada uno de los reactores 1 y 2 (es decir, el primer y segundo copolímeros de etileno).

10

TABLA 2
Condiciones del reactor para ejemplos de la invención

Ejemplo n.º	Ejemplo de la invención n.º1	Ejemplo de la invención n.º2	Ejemplo de la invención n.º3	Ejemplo de la invención n.º4	Ejemplo de la invención n.º5	Ejemplo de la invención n.º6
Nombre del material	PS 101801	PS 103550	PS 103562	PS 103574	PS 103584	PS 104136
Reactor 1						
Etileno (kg/h)	40,4	35,7	35,6	35,6	35,7	24,5
Octeno (kg/h)	1,7	1,5	1,9	1,4	2	0,6
Hidrógeno (g/h)	1,04	0,7	0,6	0,6	0,7	0,4
Disolvente (kg/h)	282	252,8	252,5	253,1	252,3	171
Temperatura de entrada de la alimentación del reactor (°C)	30	30	30	30	30	30
Temperatura del reactor (°C)	163	162,3	162	161,7	162	162
Catalizador (ppm)	0,1	0,11	0,12	0,12	0,14	0,12
Reactor 2						
Etileno (kg/h)	40,4	43,6	43,6	43,5	43,5	57
Octeno (kg/h)	0	0	0	0	0	0
Hidrógeno (g/h)	14,30	13,90	19,20	11,50	14,30	6,6
Disolvente (kg/h)	102	132	131	131	131	222
Temperatura de entrada de la alimentación del reactor (°C)	30	30	30	30	30	30
Temperatura del reactor (°C)	205	202	202	202	202	203
Catalizador (ppm)	0,72	0,56	0,59	0,56	0,57	0,42

TABLA 3
Propiedades de la resina

15

Resina	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	Ej. Inv. 3	Ej. Inv. 4	Ej. Inv. 5	Ej. Inv. 6
Nombre del material	PS 101801	PS 103550	PS 103562	PS 103574	PS 103584	PS 104136
Densidad (g/cm ³)	0,9569	0,955	0,9575	0,9559	0,9555	0,9555
Reología/Propiedades de flujo						
Índice de fusión I_2 (g/10 min)	7,66	7,21	7,29	4,54	7,17	8,1
I_5		21,9		13,2		23,5
I_{21}	239	237	312	171	268	228

ES 2 640 365 T3

Relación de flujo de fusión (I_{21}/I_2)	31,2	32,8	42,8	37,8	37,4	28,9
Exponente de tensión	1,28	1,31	1,35	1,32	1,33	1,32
Viscosidad de cizallamiento (η) a 10^5 s^{-1} (240 °C, Pa·s)	5,9	6,3	4,8	6,2	5,6	6,9
$100/\eta$ a 10^5 s^{-1} (240 °C), Indicador de procesabilidad	16,95	15,87	20,83	16,13	17,86	14,49
Relación de viscosidad de corte (η_{100}/η_{100000} , 240 °C)	66,4	60,9	79,6	84,5	70	51,78
GPC						
M_n	13088	16127	11001	16505	14020	23319
M_w	61162	59330	57976	68596	58484	63204
M_z	153222	144200	163371	187835	149424	148799
Índice de polidispersidad (M_w/M_n)	4,67	3,68	5,27	4,16	4,17	2,71
TREF						
CDBI(50)	71,1	80,3	72	79,5	78	78,9
CDBI(25)	59,5	70,6	62,4	68,1	68,7	67,2
Frecuencia de ramificación – FTIR (sin corregir para el extremo de la cadena -CH₃)						
SCB/1000C sin corregir	1,7	1,4	2,1	1,5	1,8	0,9
Contenido de comonomero sin corregir (% molar)	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
ID del comonomero	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno
Insaturación terminal/1000C	0,21	0,08	0,09	0,09	0,08	0,12
Insaturación interna/1000C	0,09	0,16	0,13	0,14	0,14	0,11
Insaturación de la cadena lateral/1000C	0	0,01	0,01	0,00	0,01	0
Insaturaciones totales/1000C	0,30	0,25	0,23	0,23	0,23	0,23
% molar de comonomero medido por RMN ¹³C						
Hexilo + ramificaciones (>= 4 átomos de C), % molar		0,29		0,31		
DSC						
Pico de fusión primario (°C)	129,77	129,72	129,71	130,0	129,46	131,5
Calor de fusión (J/g)	217,6	214,2	218,8	216,4	215,7	215,6
Cristalinidad (%)	75,04	73,88	75,44	74,63	74,37	74,33
Extraíbles de hexano (%)	0,33					

CONTINUACIÓN DE LA TABLA 3
Propiedades de la resina

Resina	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Nombre del material	PS 101778	PS 101787	PS 101793	J60-800-178	IG454-A
Densidad (g/cm ³)	0,9584	0,9585	0,9591	0,960	0,9540
Reología/Propiedades de flujo					
Índice de fusión I_2 (g/10 min)	7,18	7,51	8,56	8,52	9,00
I_5					
I_{21}	229	234	258	222	191
Relación de flujo de fusión (I_{21}/I_2)	32	31,2	30,1	26,1	21,2
Exponente de tensión	1,28	1,27	1,26	1,29	1,22
Viscosidad de cizallamiento (η) a 10^5 s^{-1} (240 °C, Pa·s)	5,8	5,7		6,9	7,9
$100/\eta$ a 10^5 s^{-1} (240 °C), Indicador de procesabilidad	17,24	17,54		14,49	12,66
Relación de viscosidad de corte (η_{100}/η_{100000} , 240 °C)				54,6	47,9
GPC					
M_n	14526	13771	13469	17022	20519
M_w	64533	62612	59226	63567	59812
M_z	166380	157914	144926	181472	140168
Índice de polidispersidad (M_w/M_n)	4,44	4,55	4,40	3,73	2,91
TREF					

ES 2 640 365 T3

CDBI(50)	46,6	45,2	-	68,5	74,6
CDBI(25)	32,4	29,4	-	53,6	50,7
Frecuencia de ramificación – FTIR (sin corregir para el extremo de la cadena -CH₃)					
SCB/1000C sin corregir	2,0	2			1,0
Contenido de comonomero sin corregir (% molar)	0,4	0,4	<0,1		0,2
ID del comonomero	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-buteno	1-octeno
Insaturación terminal/1000C	0,16	0,12	0,14	0,17	0,50
Insaturación interna/1000C	0,08	0,09	0,08	0,04	0
Insaturación de la cadena lateral/1000C	0,01	0,01	0,01	0	0,01
Insaturaciones totales/1000C	0,25	0,22	0,23	0,21	0,51
Total de insaturaciones por número promedio de moléculas	0,26	0,22	0,22	0,26	0,75
% molar de comonomero medido por RMN ¹³C					
Hexilo + ramificaciones (> = 4 átomos de C), % molar	-	-	-	-	-
DSC					
Pico de fusión primario (°C)	130,79	130,02		132,3	130,8
Calor de fusión (J/g)	220,9	220,3		217,9	208,7
Cristalinidad (%)	76,17	75,96		75,14	72,0
Extraíbles de hexano (%)	0,44	0,38	0,37		

Tabla 4
Propiedades del componente de polietileno

Resina	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	Ej. Inv. 3	Ej. Inv. 4	Ej. Inv. 5	Ej. Inv. 6
Nombre de la muestra	PS 101801	PS 103550	PS 103562	PS 103574	PS 103584	PS 104136
Densidad (g/cm ³)	0,9569	0,955	0,9575	0,9559	0,9555	0,9559
I ₂ (g/10 min)	7,66	7,21	7,29	4,54	7,17	8,2
Exponente de tensión	1,28	1,31	1,35	1,32	1,33	1,31
MFR (I ₂₁ /I ₂)	31,2	32,8	42,8	37,8	37,4	28,6
Mw/Mn	4,67	3,68	5,27	4,16	4,17	2,71
Primer polímero de etileno						
Fracción de peso	0,5	0,48	0,48	0,47	0,47	0,32
Mw	107939	101355	109586	117645	105809	125184
I ₂ (g/10 min)	0,65	0,83	0,61	0,46	0,70	0,36
Densidad, d1 (g/cm ³)	0,9421	0,9414	0,9395	0,9420	0,9402	0,9426
SCB1/1000C	0,66	0,8	0,93	0,59	0,88	0,48
Segundo polímero de etileno						
Fracción de peso	0,5	0,52	0,52	0,53	0,53	0,68
Mw	15056	19854	12425	19110	15903	32391
I ₂ (g/10 min)	1433	486	3036	564	1157	72
Densidad, d2 (g/cm ³)	0,9630	0,9615	0,9653	0,9621	0,9626	0,9593
SCB2/1000C	0,49	0,34	0,43	0,31	0,47	0,111
Estimación (d2-d1), g/cm ³	0,021	0,020	0,026	0,020	0,022	0,017
Estimación SCB1/SCB2	1,35	2,35	2,16	1,90	1,87	4,32

5

CONTINUACIÓN DE LA TABLA 4
Propiedades del componente de polietileno

Resina	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3
Nombre de la muestra	PS 101788	PS 101787	PS 101793
Densidad (g/cm ³)	0,9584	0,9585	0,9591
I ₂ (g/10 min)	7,18	7,51	8,56
Exponente de tensión	1,28	1,27	1,26

MFR (I_2/I_1)	32	31,2	30,1
Mw/Mn	4,44	4,55	4,4
Primer polímero de etileno			
Fracción de peso	0,5	0,5	0,5
Mw	110512	108978	103442
I_2 (g/10 min)	0,59	0,63	0,77
Densidad, d_1 (g/cm ³)	0,9503	0,9504	0,9509
SCB1/1000C	0	0	0
Segundo polímero de etileno			
Fracción de peso	0,5	0,5	0,5
Mw	14593	14618	14581
I_2 (g/10 min)	1619	1608	1625
Densidad, d_2 (g/cm ³)	0,9552	0,9553	0,9553
SCB2/1000C	2,1	2,07	2,07
Estimación (d_2-d_1), g/cm ³	0,005	0,005	0,004
Estimación SCB1/SCB2	0,00	0,00	0,00

TABLA 5
Propiedades de la placa

Resina	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	Ej. Inv. 3	Ej. Inv. 4	Ej. Inv. 5
Resistencia al agrietamiento por estrés ambiental					
ESCR Cond. B al 100 % (horas)	4	5	6	7	5
Propiedades de flexión (placas)					
Mod. Sec. de Flex., 1 % (MPa)	1352	1369	1460	1352	1308
Desv. Mod. Sec. de Flex., 1 % (MPa)	58	37	33	76	51
Mod. Sec. de Flex., 2 % (MPa)	1135	1151	1245	1152	1114
Desv. Mod. Sec. de Flex. 2 % (MPa)	35	18	17	52	34
Resistencia a la flexión (MPa)	39,5	40,1	42,5	40,2	39,2
Desv. Resistencia a la flexión (MPa)	0,4	0,4	0,5	1,1	0,7
Propiedades de tracción (placas)					
Elong. hasta deformación (%)	8	9	8	9	8
Desv. Elong. hasta deformación (%)	0	0	1	0	0
Límite elástico (MPa)	28,2	29,6	31	29,8	29,8
Desv. Límite elástico (MPa)	0,8	0,2	0,1	0,2	0,2
Elong. hasta rotura (%)	1018	1033	491	1042	995
Desv. Elong. hasta rotura (%)	39	36	523	105	32
Resistencia a la rotura (MPa)	18,8	18,8	20	23,4	19,1
Desv. resistencia a la rotura (MPa)	0,8	0,9	4,7	4,4	0,6
Mod. Sec. 1 % (MPa)	1702	1372	1644	1505	1531
Desv. Mod. Sec. 1 % (MPa)	222	81	143	94	111
Mod. Sec. 2 % (MPa)	1077	1022	1135	1069	1065
Desv. Mod. Sec. 2 % (MPa)	67	47	57	37	19
Propiedades del impacto (placas)					
Impacto Izod (ft-lb/pulg)	0,8	0,9	0,8	1	0,9
Impacto Izod (J/m)	42,72	48,06	42,72	53,4	48,06

5

CONTINUACIÓN DE LA TABLA 5
Propiedades de la placa

Resina	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Resistencia al agrietamiento por estrés ambiental					
ESCR Cond. B al 100 % (horas)	1	1	1	5	5
Propiedades de flexión (placas)					
Mod. Sec. de Flex., 1 % (MPa)	1349	1374			1280
Desv. Mod. Sec. de Flex., 1 % (MPa)	65	49			62

Mod. Sec. de Flex., 2 % (MPa)	1142	1149			1083
Desv. Mod. Sec. de Flex. 2 % (MPa)	43	33			50
Resistencia a la flexión (MPa)	40,4	40,6			37,9
Desv. Resistencia a la flexión (MPa)	0,7	0,6			1
Propiedades de tracción (placas)					
Elong. hasta deformación (%)	9	8			10
Desv. Elong. hasta deformación (%)	0	1			1
Límite elástico (MPa)	29	29,1			27,9
Desv. Límite elástico (MPa)	0,4	0,3			0,5
Elong. hasta rotura (%)	450	11 (fallo muy frágil)			1433
Desv. Elong. hasta rotura (%)	165	1			200
Resistencia a la rotura (MPa)	14,8	29,1 (fallo muy frágil)			23,9
Desv. resistencia a la rotura (MPa)	0,9	0,3			3,7
Mod. Sec. 1 % (MPa)	1728	1405			1263
Desv. Mod. Sec. 1 % (MPa)	292	359			404
Mod. Sec. 2 % (MPa)	1106	1038			904
Desv. Mod. Sec. 2 % (MPa)	69	102			116
Propiedades del impacto (placas)					
Impacto Izod (ft-lb/pulg)	0,6	0,6			1
Impacto Izod (J/m)	32,04	32,04			53,4

TABLA 6
Estabilidad dimensional

Resina	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	Ej. Inv. 3	Ej. Inv. 4	Ej. Inv. 5	Ej. Inv. 6
Contracción TD, Disco MI, 48 horas	1,67	1,87	1,93	1,71	1,79	1,84
Contracción MD, Disco MI, 48 horas	1,62	1,72	1,93	1,77	1,77	1,89
(TD contracción - contracción MD), Disco MI, 48 horas,	0,05	0,15	0	-0,06	0,02	-0,05
Relación de contracción TD/MD, indicador de isotropía, Disco MI, 48 horas	1,03	1,09	1,00	0,97	1,09	0,97

5

CONTINUACIÓN DE LA TABLA 6
Estabilidad dimensional

Resina	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
Contracción TD, Disco MI, 48 horas	1,82	1,69	1,79	1,77	1,89
Contracción MD, Disco MI, 48 horas	1,68	1,31	1,98	2,17	2,17
(TD contracción - contracción MD), Disco MI, 48 horas,	0,14	0,38	-0,19	-0,40	-0,28
Relación de contracción TD/MD, indicador de isotropía, Disco MI, 48 horas	1,08	1,29	0,90	0,82	0,87

- 10 Como puede verse en los datos proporcionados en las Tablas 3-6 y Figuras 1-3, las composiciones de polietileno de la invención tienen muy buena estabilidad dimensional, son fáciles de procesar (por ejemplo, tienen buena capacidad de inyección al fabricar una pieza moldeada por inyección), muestran buenas propiedades organolépticas y resistencia al impacto y tienen una ESCR útil para aplicaciones tales como cierres de botellas de agua. Por ejemplo, la Figura 1 muestra que en relación con los ejemplos comparativos 1, 2, 4 (J60-800-178) y 5 (IG454-A), las
- 15 composiciones 1-5 de la invención tienen un mejor equilibrio de procesabilidad y ESCR. También, como se muestra en la Figura 2, las composiciones 1-5 de la invención tienen un mejor equilibrio de procesabilidad y resistencia al impacto cuando se comparan con resinas comparativas 1, 2, 4 (J60-800-178) y 5 (IG454-A). La comparación de la

procesabilidad se hace sobre la base de un "indicador de procesabilidad", que en la presente invención se define como $100/\eta$ a 10^5 s^{-1} (240 °C), en el que η es la viscosidad de cizallamiento (η) a 10^5 s^{-1} (240 °C, Pa·s) como se ha definido anteriormente.

5 La Figura 3 muestra que las composiciones 1 y 2 de la invención tienen una mejor estabilidad dimensional (el indicador de isotropía de contracción TD/MD) que un homopolímero de polipropileno que tiene un índice de fluidez de 35 g/10 min (analizado a 230 °C bajo 2,16 kg). Las composiciones 1 y 2 de la invención tienen una estabilidad dimensional comparable o mejor que la de los ejemplos comparativos 4 (J60-800-178) y 5 (IG454-A).

10 La Tabla 6 muestra que las composiciones 1-6 de polietileno de la invención generalmente tienen una mejor estabilidad dimensional que las resinas comparativas 4-8. Comparar por ejemplo las composiciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 de la invención que tienen una contracción TD - contracción MD de 0,05, 0,15, 0, -0,06, 0,02 y -0,05, respectivamente, con las resinas comp. 4, 5, 6, 7 y 8 que tienen una contracción TD - contracción MD de 0,14, 0,38, -0,19, -0,40, -0,28, respectivamente. Comparar también la relación de contracción TD/MD (el indicador de isotropía)

15 para las composiciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 de la invención a 1,03, 1,09, 1, 0,97, 1,09 y 0,97, respectivamente, que son todas bastante próximas a 1, con la relación de contracción TD/MD (el indicador de isotropía) para las composiciones comp. 4, 5, 6, 7 y 8 que son de 1,08, 1,29, 0,90, 0,82 y 0,87, respectivamente.

20 La Figura 4 compara el índice de amplitud de distribución de composición CDBI (50) del ejemplo de la invención 1 con el ejemplo comparativo 2 según se determina por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura 56 (TREF). El ejemplo comparativo 2 muestra tres picos en el perfil TREF y tiene un CDBI (50) del 45,2 por ciento en peso (% en peso). El ejemplo de la invención 1 muestra un único pico dominante en el perfil TREF y tiene un CDBI (50) superior al 70 % en peso. Por lo tanto, el ejemplo 1 de la invención tiene una distribución de composición más uniforme, que se cree aumenta la tenacidad del polímero (por ejemplo, resistencia al impacto).

25 Además, la resina 1 de la invención, de hecho todas las composiciones de la invención tienen valores de CDBI (25) relativamente altos (véase la Tabla 3). Comparar por ejemplo el análisis TREF de la resina 1 de la invención (CDBI (25) = 59,5 %) con la resina comparativa 2 (CDBI (25) = 29,4 %) como se muestra en la Figura 4. Véanse también los datos de la Tabla 3 en la que las resinas 1-6 de la invención tienen todas un CDBI (25) superior al 59 % en peso, mientras que las resinas comparativas 1, 2, 4 y 5 tienen valores de CDBI (25) inferiores a aproximadamente el 54 % por peso. De hecho, las resinas comparativas 1 y 2 tienen valores CDBI (25) inferiores al 35 % en peso.

30 Las composiciones de polietileno de la presente invención se pueden usar en aplicaciones de agua potable, jugo, de llenado en caliente u otras aplicaciones de tapones y cierres no presurizados.

35 **Aplicabilidad industrial**

La invención proporciona composiciones de polietileno que son adecuadas para aplicaciones de moldeo por compresión o moldeo por inyección. Las composiciones de polietileno son particularmente útiles para la fabricación

40 comercial de tapones y cierres para botellas, especialmente botellas que contienen líquidos no presurizados.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno que comprende:

- 5 (1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 de 0,1 a 10 g/10 min, una distribución de peso molecular M_w/M_n de menos de 2,5 y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y
 (2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 de 50 a 10.000 g/10 min, una distribución de peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,5 y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,966 g/cm³;
 10 en donde la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de 0,037 g/cm³ superior a la densidad del primer copolímero de etileno, la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) al número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0 y en donde la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de 2 a 7, una densidad de al menos 0,950 g/cm³,
 15 un índice de fusión de carga alta I_{21} de 150 a 400 g/10 min, un peso molecular promedio Z, M_z , inferior a 300.000, una relación de flujo de fusión I_{21}/I_2 de 22 a 50, un exponente de tensión de menos de 1,40 y una condición B de ESCR (100 % de IGEPAL) de al menos 3,5 horas.

20 2. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene una condición B de ESCR (100 % de IGEPAL) de 3,5 a 15 h.

3. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en la que la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de 0,030 g/cm³ superior a la densidad del primer copolímero de etileno.

25 4. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2 de 0,1 a 3,0 g/10 min.

5. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en la que el segundo copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2 de 100 a 5000 g/10 min.

30 6. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_2 de 6 a 12 g/10 min.

35 7. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular bimodal determinada por cromatografía de permeación de gel.

8. La composición de polietileno de la reivindicación 1 en donde la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de 3,5 a 6.

40 9. La composición de polietileno de la reivindicación 1 en la que el primer copolímero de etileno tiene una densidad de 0,936 a 0,952 g/cm³.

10. La composición de polietileno de la reivindicación 1 en la que el segundo copolímero de etileno tiene una densidad de menos de 0,965 g/cm³.

45 11. La composición de polietileno de la reivindicación 1 en donde la composición de polietileno tiene una densidad de 0,952 a 0,960 g/cm³.

50 12. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en la que el primer y el segundo copolímeros de etileno tienen cada uno un índice de amplitud de distribución de composición CDBI (50) superior al 65 % en peso.

13. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno comprende además un agente de nucleación.

55 14. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene una relación de contracción TD/MD de 0,90 a 1,15 cuando se mide de acuerdo con el Ensayo de Estabilidad Dimensional (DST).

15. Un cierre para botellas, comprendiendo el cierre la composición de polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1-14.

60 16. El cierre de la reivindicación 15, en donde el cierre es un tapón a rosca.

17. Un proceso para preparar una composición de polietileno, comprendiendo la composición de polietileno:

65 (1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 de 0,1 a 10 g/10 min, una distribución del peso molecular M_w/M_n inferior a 3,0 y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y

ES 2 640 365 T3

(2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 de 50 a 10.000 g/10 min, una distribución del peso molecular M_w/M_n inferior a 3,0 y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a $0,966 \text{ g/cm}^3$; en donde la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de $0,037 \text{ g/cm}^3$ superior a la densidad del primer copolímero de etileno, la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) al número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0 y en donde la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de 2 a 7, una densidad de al menos $0,950 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión de carga alta I_{21} de 150 a 400 g/10 min, un peso molecular promedio Z, M_z , inferior a 300.000, una relación de flujo de fusión I_{21}/I_2 de 22 a 50, un exponente de tensión de menos de 1,40 y una condición B de ESCR (100 % de IGEPAL) de al menos 3,5 horas;

comprendiendo el proceso poner en contacto al menos un sistema catalítico de polimerización de sitio único con etileno y al menos una alfa-olefina bajo condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

Fig. 1

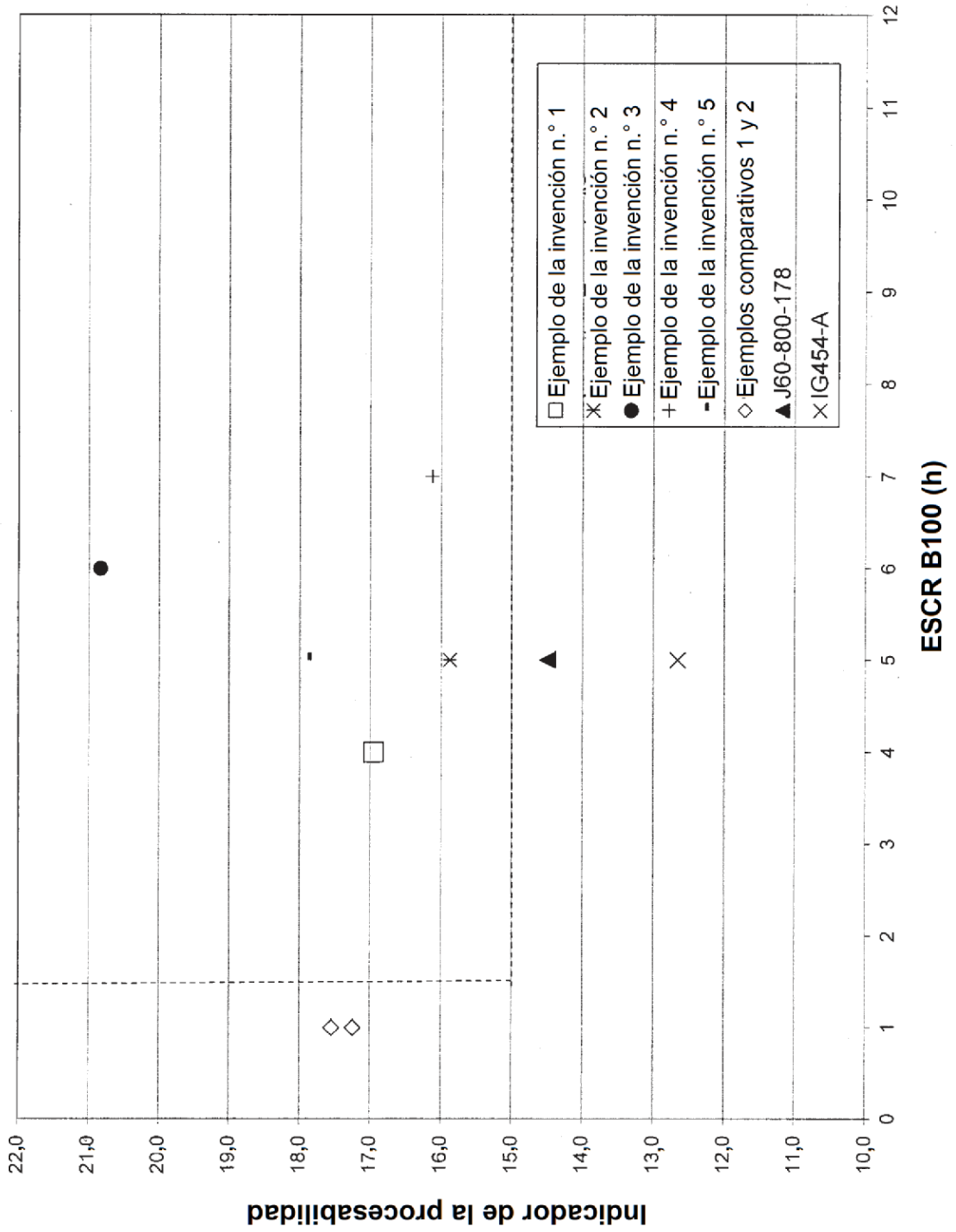


Fig. 2

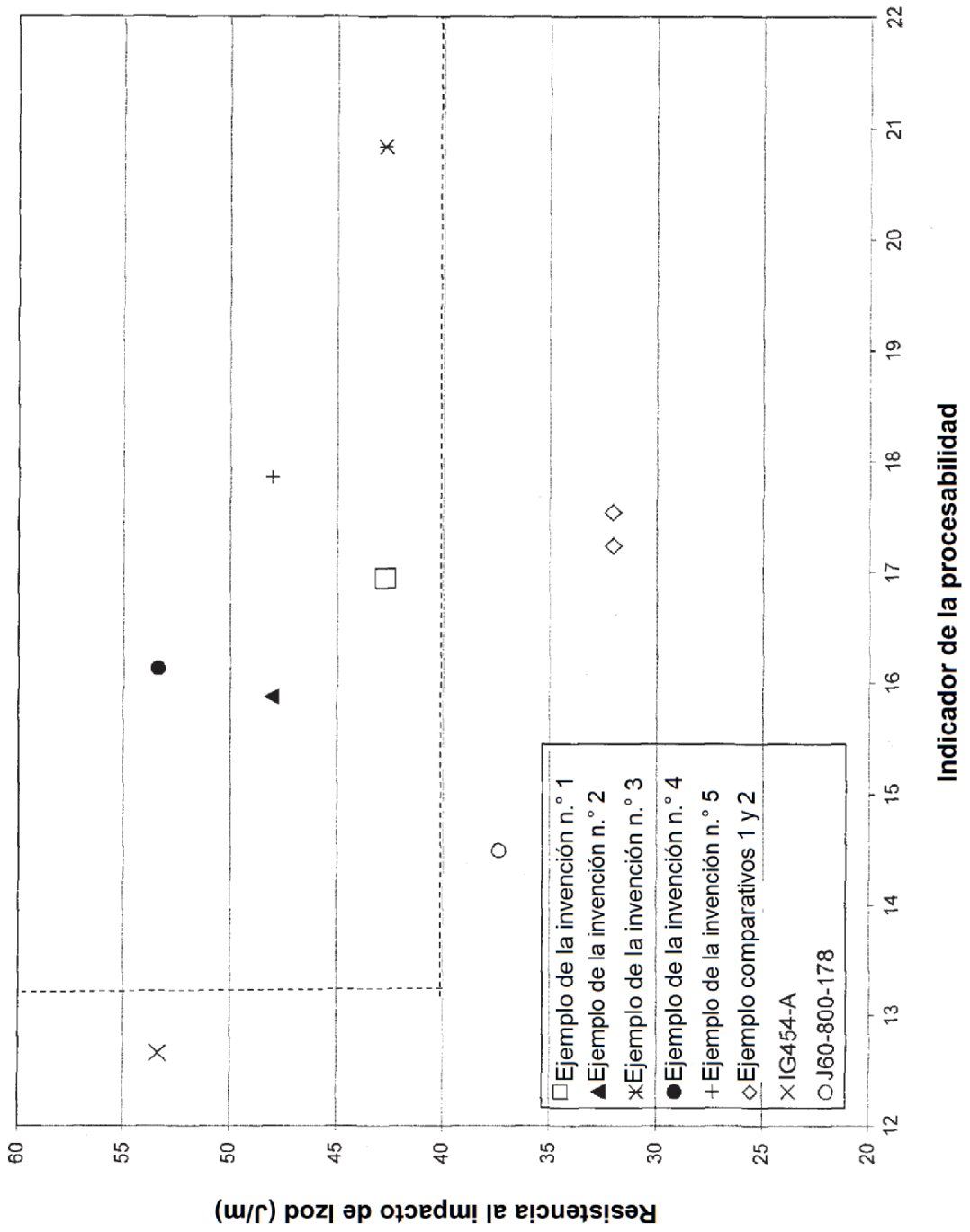


FIGURA 3

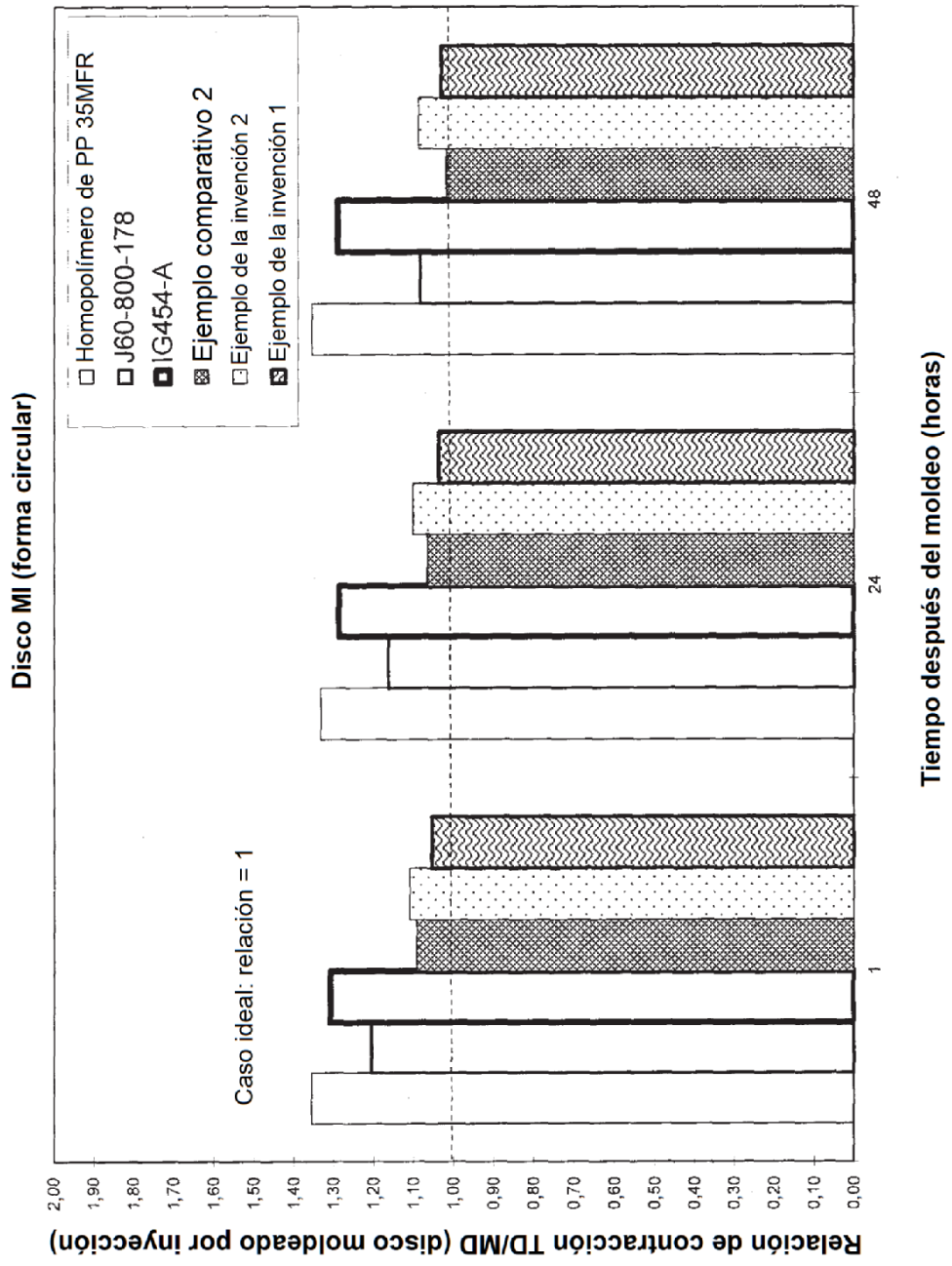
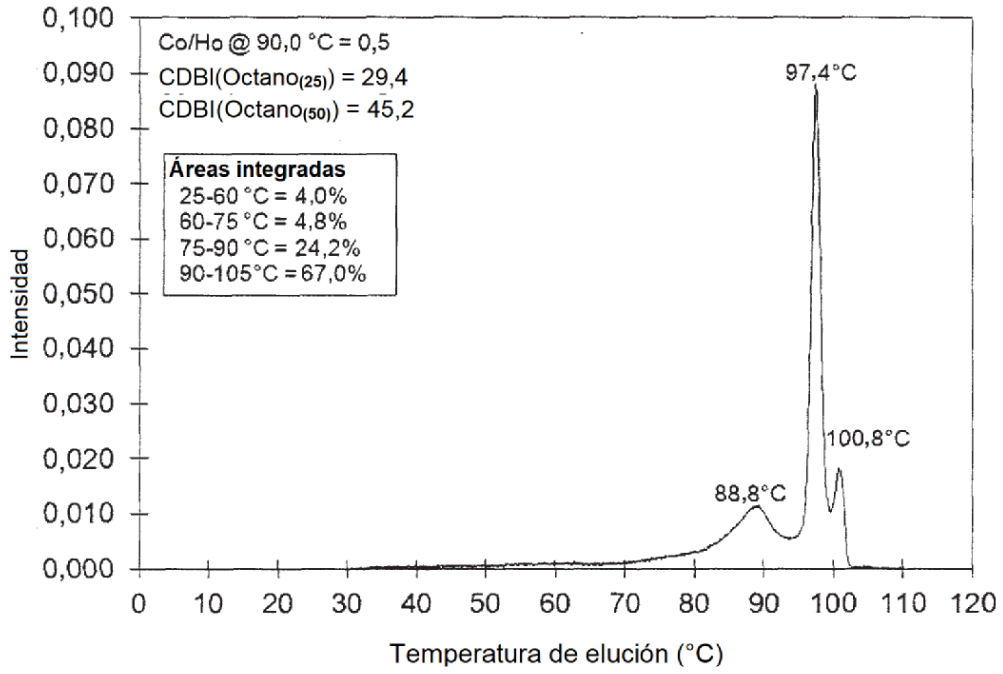


Fig. 4

Ejemplo comparativo 2



Ejemplo de la invención 1

