(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 661 713**

(51) Int. CI.:

C08F 2/00 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
B65D 41/04 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2012 PCT/CA2012/000783**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13040676**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2012 E 12833326 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2751193**

(54) Título: **Composiciones de polietileno y cierres para botellas**

(30) Prioridad:

19.09.2011 CA 2752407

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2018

(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 y
WEBER, MARK EDMUND

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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 y cierres para botellas

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.

Antecedentes de la técnica

Las composiciones poliméricas útiles para aplicaciones de moldeo, específicamente la fabricación de tapas y cierres para botellas, son bien conocidas. Los cierres de rosca, por ejemplo, están normalmente hechos de polipropileno (PP) con el fin de lograr la resistencia necesaria de la tapa, no obstante, se requiere un revestimiento interno compuesto por un polímero blando para proporcionar las propiedades de sellado necesarias. El revestimiento interno puede estar hecho de etileno/acetato de vinilo (EVA), cloruro de polivinilo (PVC), caucho de butilo u otro material adecuado. La tapa de dos piezas es costosa y son preferentes las construcciones de una sola pieza para reducir los costes.

Por consiguiente, los cierres de una sola pieza, tales como las tapas de rosca, se han fabricado más recientemente a partir de resinas de polietileno. Se requiere el uso de resina de alta densidad si los cierres deben tener suficiente rigidez, mientras que las distribuciones de peso molecular más amplias son deseables para impartir buenas propiedades de flujo y para mejorar la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR).

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, véase por ejemplo, el documento WO 00/71615 y la patente de Estados Unidos n.º 5.981.664). Sin embargo, el uso de sistemas de catalizadores convencionales normalmente produce cantidades significativas de cadenas poliméricas de bajo peso molecular que tienen contenidos de comonómeros altos, lo que da como resultado resinas que tienen propiedades organolépticas no ideales.

Ejemplos de mezclas de polietileno multimodal de alta densidad fabricadas utilizando sistemas catalíticos convencionales para la fabricación de tapas o cierres se enseñan en las patentes de Estados Unidos n.º 2005/0004315A1; 2005/0267249A1; así como los documentos WO 2006/048253, WO 2006/048254, WO 2007/060007; y EP 2,017,302A1. Las mezclas de polietileno multimodal de alta densidad adicionales fabricadas empleando catalizadores de Ziegler-Natta convencionales se desvelan en las patentes de Estados Unidos n.º 2009/0062463A1; 2009/0198018; 2009/0203848 y en los documentos WO 2007/130515, WO 2008/136849 y WO 2010/088265.

A diferencia de los catalizadores tradicionales, el uso de los denominados catalizadores de sitio único (tales como catalizadores de "metaloceno" y "geometría restringida") proporciona resina que tiene residuos de catalizador más bajos y propiedades organolépticas mejoradas según lo enseñado por la patente de Estados Unidos n.º 6.806.338. Las resinas desveladas son adecuadas para su uso en artículos moldeados. Se describen resinas adicionales que comprenden componentes catalizados con metaloceno y que son útiles para aplicaciones de moldeo en las patentes de Estados Unidos n.º 7.022.770; 7.307.126; 7.396.878 y 7.396:881 y 7.700.708.

La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0165357A1 desvela 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 Estados Unidos n.º 2006/0241256A1 enseña mezclas formuladas a partir de polietilenos preparados usando un catalizador de hafnoceno en la fase de suspensión.

Una resina bimodal que tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha y una ramificación de cadena larga se describe en la patente de Estados Unidos n.º 7.868.106. La resina se prepara utilizando un catalizador de metaloceno de tipo bis-indenilo en un proceso de polimerización en bucle de suspensión doble y se puede usar para fabricar tapas y cierres.

La patente de Estados Unidos N.º 6.642.313 desvela resinas de polietileno multimodales que son adecuadas para su uso en la fabricación de tuberías. Se usa un proceso de solución de doble reactor para preparar las resinas en presencia de un catalizador de fosfinimina.

Las mezclas de polietileno de peso molecular estrecho que comprenden un componente de polietileno producido con metaloceno y un componente de polietileno producido con Zielger-Natta o metaloceno se notifican en la patente de Estados Unidos n.º Pat.7.250.474. Las mezclas se pueden usar en aplicaciones de moldeo por soplado y moldeo por inyección, tales como, por ejemplo, botellas de leche y tapas de botellas, respectivamente.

En la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010/0261848A1, los presentes inventores desvelaron una composición de resina que tiene un buen equilibrio de tenacidad, ESCR, procesabilidad y propiedades organolépticas para su uso en la fabricación de tapas y cierres. Las resinas se prepararon usando un sistema catalítico de sitio único en un proceso en solución de doble reactor, para proporcionar composiciones de polietileno bimodal en las que el comonómero estaba presente tanto en un componente de alto peso molecular como en uno de bajo peso molecular. Las resinas desveladas tenían una distribución de comonómero normal en que el componente de bajo peso molecular tenía una cantidad de comonómero mayor que el componente de alto peso molecular. Actualmente, los presentes inventores han descubierto que al agregar más comonómero al componente de alto peso molecular de estas resinas, se pueden mejorar las propiedades de ESCR. Las composiciones de polietileno proporcionadas por la presente invención también tienen buenas propiedades organolépticas, propiedades reológicas y mecánicas equilibradas y son adecuadas para su uso en la fabricación de cierres para botellas.

Divulgación de la invención

La presente invención proporciona una composición de polietileno que puede usarse en la fabricación de tapas y cierres para botellas.

La presente invención proporciona una composición de polietileno que tiene una ESCR mejorada mientras se mantienen valores de viscosidad de cizalladura bajos a velocidades de cizalladura elevadas que es deseable para aplicaciones de inyección a alta velocidad o moldeo por compresión.

La presente invención proporciona tapas y cierres que comprenden una composición de polietileno preparada mediante un proceso en fase de solución de dos reactores y un catalizador de sitio único. Las placas hechas a partir de las composiciones de polietileno tienen un buen equilibrio de propiedades mecánicas, procesamiento y organolépticas.

Se proporciona un cierre para botellas, comprendiendo el cierre una composición de polietileno bimodal que comprende:

(1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión, I_2, inferior a 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, inferior a 3,0; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm^3; y
(2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2, de 100 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 0,967 g/cm^3;

en el que el peso molecular promedio en peso M_w del primer copolímero de etileno es superior al peso molecular promedio en peso M_w del segundo copolímero de etileno; y en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,037 g/cm.^{3} mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 0,5. y en el que la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular, M_W/M_n, de 3 a 11; una densidad de al menos 0,949 g/cm^3; un índice de fusión I_2, de 0,4 a 5,0 g/10 min; un Mz inferior a 400.000; y una condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) de al menos 20 horas, calculado de acuerdo con la norma ASTM D1693; y satisface la siguiente relación:

$$Log_{10}[I_6/I_2]/Log_{10}[6{,}48/2{,}16] < 1{,}50$$

en el que I_2 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 2,16 kg, e I_6 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 6,48 kg.

Se proporciona un proceso para preparar una composición de polietileno bimodal, comprendiendo la composición de polietileno bimodal:

(1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión, I_2, inferior a 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, inferior a 3,0; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm^3; y
(2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2, de 100 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 0,967 g/cm^3;

en el que el peso molecular promedio en peso M_w del primer copolímero de etileno es superior al peso molecular promedio en peso M_w del segundo copolímero de etileno; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,037 g/cm^3 mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 0,5. y en el que la composición de polietileno tiene una distribución del peso molecular, M_W/M_n, de 3 a 11; una densidad de al menos 0,949 g/cm^3; un índice de fusión I_2, de 0,4 a 5,0 g/10 min; un Mz inferior a

400.000; una condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) de al menos 20 horas, calculado de acuerdo con la norma ASTM D1693; y satisface la siguiente relación:

$$Log_{10}[I_6/I_2]/Log_{10}[6,48/2,16] < 1,50;$$

comprendiendo el proceso poner en contacto al menos un sistema de catalizador de polimerización de sitio único con etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización; en el que I_2 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 2,16 kg, e I_6 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 6,48 kg.

Se proporciona una composición de polietileno bimodal que comprende:

(1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión, I_2, inferior a 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, inferior a 3,0; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm^3; y
(2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2, de 100 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 0,967 g/cm^3;

en el que el peso molecular promedio en peso M_w del primer copolímero de etileno es superior al peso molecular promedio en peso M_w del segundo copolímero de etileno; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,037 g/cm^3 mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 0,5. y en el que la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular, M_W/M_n, de 4,0 a 10,0; una densidad de 0,949 a 0,957 g/cm^3, un índice de fusión I_2, de 0,4 a 5,0 g/10 min; un contenido de comonómero de menos de 0,75 % mol determinado mediante RMN de ^{13}C; un Mz inferior a 400.000; y una condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) de al menos 20 horas, calculado de acuerdo con la norma ASTM D1693; y satisface la siguiente relación:

$$Log_{10}[I_6/I_2]/Log_{10}[6,48/2,16] < 1,50$$

en el que I_2 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 2,16 kg, e I_6 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 6,48 kg.

En algunas realizaciones, comprendiendo la composición de polietileno bimodal:

(1) de 30 a 60 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión, I_2, inferior a 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, inferior a 2,7; y una densidad de 0,925 a 0,950 g/cm^3; y
(2) de 70 a 40 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2, de 100 a 10,000 g/10 min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, inferior a 2,7; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,966 g/cm^3.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la relación entre el índice de adelgazamiento por cizalladura $SHI_{(1,100)}$ y el índice de fusión, I_2 de las composiciones de polietileno de la presente invención.

MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a tapas y cierres para botellas y a las composiciones de polietileno usadas para fabricarlas. Las composiciones de polietileno están compuestas por al menos dos componentes de copolímero de etileno: un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno. Las composiciones de polietileno tienen un buen equilibrio de procesabilidad, tenacidad, rigidez, resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales y propiedades organolépticas que las convierten en materiales ideales para usar en la fabricación de tapas y cierres para botellas.

Los términos "tapa" 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 similar usadas en combinación con un recipiente, una botella, un bote y similares.

Los términos "homogéneo" o "polímero homogéneamente ramificado", tal como se usan en el presente documento, definen polietileno ramificado homogéneamente que tiene una distribución de composición relativamente estrecha, como se indica un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) relativamente alto. Es decir, el

comonómero se distribuye aleatoriamente dentro de una cadena de polímero dada y sustancialmente todas las cadenas de polímero tienen la misma proporción de etileno/comonómero.

Es bien sabido que los catalizadores de metaloceno y otros llamados "catalizadores de sitio único" incorporan comonómero más uniformemente que los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales cuando se usan para la copolimerización de etileno catalítico con alfa olefinas. Este hecho se demuestra a menudo midiendo el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) para los copolímeros de etileno correspondientes. La distribución de la composición de un polímero se puede caracterizar por el índice de distribución de cadena corta (SCDI) o el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI). La definición del índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) puede encontrarse en la publicación de PCT WO 93/03093 y en la patente de Estados Unidos n.º 5.206.075. El CDBI se determina convenientemente usando técnicas que aíslan fracciones de polímero en función de su solubilidad (y, por tanto, su contenido de comonómero). Por ejemplo, se puede usar fraccionamiento de elución de aumento de temperatura (TREF) según lo descrito por Wild et al. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, pág. 441, 1982 o en la patente de Estados Unidos n.º 4.798.081. A partir de la curva de la fracción en peso frente a la distribución de la composición, el CDBI se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonómero a cada lado de la mediana. En general, los catalizadores de Ziegler-Natta producen copolímeros de etileno con un CDBI de menos de aproximadamente 50 %, consistente con un copolímero ramificado de forma homogénea. Por el contrario, los metalocenos y otros catalizadores de sitio único producirán la mayoría de las veces copolímeros de etileno que tengan un CDBI mayor que aproximadamente 55 %, consistente con un copolímero ramificado de forma homogénea.

El primer copolímero de etileno

El primer copolímero de etileno de la composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad de aproximadamente 0,920 g/cm3 a aproximadamente 0,955 g/cm^3; un índice de fusión, I_2, inferior a aproximadamente 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, inferior a aproximadamente 3,0 y un el peso molecular promedio en peso, M_w, 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 110.000. preferentemente, el primer copolímero de etileno es un copolímero ramificado homogéneamente.

Por el término "copolímero de etileno" se entiende que el copolímero comprende tanto etileno como al menos un comonómero de alfa-olefina.

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

El contenido de comonómero (es decir, alfa-olefina) en el primer copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3,0 % en moles. El contenido de comonómero del primer polímero de etileno se determina mediante métodos de desconvolución matemática aplicados a una composición de polietileno bimodal (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 el 1-octeno preferente.

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 cada mil átomos de carbono (SCB1/1.000C). En otras realizaciones de la invención, la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno puede ser de 0,5 a 15, o de 0,5 a 12, o de 0,5 a 10, o de 0,75 a 15, o de 0,75 a 12, o de 0,75 a 10, o de 1,0 a 10, o de 1,0 a 8,0, o de 1,0 a 5, o de 1,0 a 3 ramificaciones por mil átomos de carbono (SCB1/1.000 C). La ramificación de cadena corta es la ramificación debido a la presencia del comonómero de alfa-olefina en el copolímero de etileno y tendrá, por ejemplo, dos átomos de carbono para un comonómero de 1-buteno o cuatro átomos de carbono para un comonómero de 1-hexeno o seis átomos de carbono para un comonómero de 1 octeno, etc. El número de ramificaciones de cadena corta en el primer copolímero de etileno se determina mediante métodos de desconvolución matemática aplicados a una composición de polietileno bimodal (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 el 1-octeno preferente.

En una realización de la invención, el contenido de comonómero en el primer copolímero de etileno es sustancialmente similar o aproximadamente igual (por ejemplo, en aproximadamente ± 0,05 % en moles) al contenido de comonómero del segundo copolímero de etileno (como se informa por ejemplo en % en moles).

En una realización de la invención, el contenido de comonómero en el primer copolímero de etileno es mayor que el contenido de comonómero del segundo copolímero de etileno (como se informa, por ejemplo, en % en moles).

En una realización de la invención, la cantidad de ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno es sustancialmente similar o aproximadamente igual (por ejemplo, dentro de aproximadamente ± 0,25 SCB/1.000 C) a la cantidad de ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (como se informa en ramas de cadena corta, SCB por mil carbonos en la estructura principal del polímero, 1.000 C).

En una realización de la invención, la cantidad de ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno es mayor que la cantidad de ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (como se informa en ramificaciones de cadena corta, SCB por mil carbonos en la estructura principal del polímero, 1.000 C).

El índice de fusión del primer copolímero de etileno puede, en una realización de la invención, estar por encima de 0,01, pero por debajo de 0,4 g/10 min.

En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 110.000 a aproximadamente 250.000. En otra realización de la invención, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de más de aproximadamente 110.000 a menos de aproximadamente 250.000. En otras realizaciones de la invención, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 125.000 a aproximadamente 225.000, o de aproximadamente 135.000 a 200.000.

La densidad del primer copolímero de etileno es, en la presente invención, de 0,920 a 0,955 g/cm.^{3} o puede ser un intervalo más estrecho dentro de este intervalo. Por ejemplo, en otras realizaciones de la invención, la densidad del primer copolímero de etileno puede ser de 0,925 a 0,955 g/cm^3, o de 0,925 a 0,950 g/cm^3, o de 0,925 a 0,945 g/cm^3, o de 0,925 a 0,940 g/cm^3, o de 0,925 a 0,935 g/cm^3, o de 0,927 a 0,945 g/cm^3, o de 0,927 a 0,940 g/cm^3, o de 0,927 a 0,935 g/cm^3.

En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de <3,0, o ≤ 2,7, o <2,7, o ≤ 2,5, o <2,5, o ≤ 2,3, o de 1,8 a 2,3.

La densidad y el índice de fusión, I_2, del primer copolímero de etileno puede estimarse a partir de experimentos de GPC (cromatografía de permeación en gel) y GPC-FTIR (cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier) y desconvoluciones llevados a cabo en la composición de polietileno bimodal (véase la sección de Ejemplos).

En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno de la composición de polietileno es un copolímero de etileno homogéneamente ramificado que tiene un peso molecular promedio en peso, M_w, de al menos 110.000; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, de menos de 2,7 y una densidad de 0,925 a 0,948 g/cm^3.

En una realización de la presente invención, el primer copolímero de etileno es un copolímero de etileno ramificado homogéneamente y tiene un CDBI de más de aproximadamente 50 %, preferentemente de más de aproximadamente 55 %. En otras realizaciones de la invención, el primer copolímero de etileno tiene un CDBI de más de aproximadamente el 60 %, o más de aproximadamente el 65 %, o más de aproximadamente el 70 %.

El primer copolímero de etileno puede comprender de 10 a 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 de 20 a 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 de 30 a 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 de 40 a 50 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno.

<u>El segundo copolímero de etileno</u>

El segundo copolímero de etileno de la composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad inferior a 0,967g/cm^3, pero que es mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; un índice de fusión, I_2, de aproximadamente 100 a 10.000 g/10 min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, inferior a aproximadamente 3,0 y un peso molecular promedio en peso M_w que es inferior al Mw del primer copolímero de etileno. Preferentemente, el peso molecular promedio en peso, M_w del segundo copolímero de etileno será inferior a 45.000. preferentemente, el segundo copolímero de etileno es un copolímero ramificado homogéneamente.

Por el término "copolímero de etileno" se entiende que el copolímero comprende tanto etileno como al menos un comonómero de alfa-olefina.

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

El contenido de comonómero en el segundo copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 % molar medido mediante los métodos de RMN de ^{13c} o FTIR o GPC-FTIR. El contenido de comonómero del segundo polímero de etileno también se puede determinar mediante métodos de desconvolución matemática aplicados a una composición de polietileno bimodal (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 preferente el uso de 1-octeno.

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 cada mil átomos de carbono (SCB2/1.000 C). En otras realizaciones de la invención, la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno puede ser de 0,25 a 12, o de 0,25 a 8, o de 0,25 a 5, o de 0,25 a 3, o de 0,25 a 2 ramificaciones por mil de carbono. átomos de carbono (SCB2/1.000 C). La ramificación de cadena corta es la ramificación debido a la presencia del comonómero de alfa-olefina en el copolímero de etileno y tendrá, por ejemplo, dos átomos de carbono para un comonómero de 1-buteno o cuatro átomos de carbono para un comonómero de 1-hexeno o seis átomos de carbono para un comonómero de 1 octeno, etc. El número de ramificaciones de cadena corta en el segundo copolímero de etileno puede medirse mediante métodos de RMN de ^{13}C o FTIR o GPC-FTIR. Como alternativa, el número de ramificaciones de cadena corta en el segundo copolímero de etileno puede determinarse mediante métodos de desconvolución matemática aplicados a una composición de polietileno bimodal (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 el 1-octeno preferente.

En una realización de la invención, el contenido de comonómero en el segundo copolímero de etileno es sustancialmente similar o aproximadamente igual (por ejemplo, en aproximadamente ± 0,05 % en moles) al contenido de comonómero del primer copolímero de etileno (como se informa por ejemplo en % en moles).

En una realización de la invención, el contenido de comonómero en el segundo copolímero de etileno es menor que el contenido de comonómero del primer copolímero de etileno (como se informa, por ejemplo, en % en moles).

En una realización de la invención, la cantidad de ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno es sustancialmente similar o aproximadamente igual (por ejemplo, dentro de aproximadamente ± 0,25 SCB/1.000 C) a la cantidad de ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (como se informa en ramas de cadena corta, SCB por mil carbonos en la estructura principal del polímero, 1.000 C).

En una realización de la invención, la cantidad de ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno es menor que la cantidad de ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (como se informa en ramificaciones de cadena corta, SCB por mil carbonos en la estructura principal del polímero, 1.000 C).

En la presente invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,967 g/cm^3. La densidad del segundo copolímero de etileno en otra realización de la invención es inferior a 0,966 g/cm^3. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,965 g/cm^3. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,964 g/cm^3. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,963 g/cm^3. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,962 g/cm^3.

En una realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es de 0,952 a 0,966 g/cm.^{3} o puede ser un intervalo más estrecho dentro de este intervalo.

En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de menos de 25.000. En otra realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 7.500 a aproximadamente 23.000. En otras realizaciones de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 22.000, o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 17.500, o de aproximadamente 7.500 a 17.500.

En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular de <3,0, o ≤ 2,7, o <2,7, o ≤ 2,5, o <2,5, o ≤ 2,3, o de 1,8 a 2,3.

En una realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 20 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 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 1000 a 7000 g/10 min. En otra realización 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 otra realización de la invención, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 1500 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 superior a 1500, pero inferior a 7000 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.

La densidad del segundo copolímero de etileno puede medirse de acuerdo con la norma ASTM D792. El índice de

fusión, I_2, del segundo copolímero de etileno se puede medir según la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 ºC, usando un peso de 2,16 kg de peso).

La densidad y el índice de fusión, I_2, del segundo copolímero de etileno se puede estimar, opcionalmente, a partir de experimentos de GPC y GPC-FTIR y deconvoluciones llevadas a cabo en una composición de polietileno bimodal (véase la sección de Ejemplos a continuación).

En una realización de la invención, el segundo copolímero de etileno de la composición de polietileno es un copolímero de etileno homogéneamente ramificado que tiene un peso molecular promedio en peso, M_w, de, como máximo, 45.000; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, de menos de 2,7 y una densidad superior a la densidad de dicho primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,967 g/cm^3.

En una realización de la presente invención, el segundo copolímero de etileno es un copolímero de etileno ramificado homogéneamente y tiene un CDBI de más de aproximadamente 50 %, preferentemente de más de aproximadamente 55 %. En otras realizaciones de la invención, el segundo copolímero de etileno tiene un CDBI de más de aproximadamente el 60 %, o más de aproximadamente el 65 %, o más de aproximadamente el 70 %.

El segundo copolímero de etileno puede comprender de 90 a 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 de 80 a 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 de 70 a 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 de 60 a 50 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno.

En la presente invención, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menor de aproximadamente 0,037 g/cm^3 mayor que 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 menor de aproximadamente 0,035 g/cm^3 mayor que 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 menor de aproximadamente 0,031 g/cm^3 mayor que 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 menor de aproximadamente 0,030 g/cm^3 mayor que la densidad del primer copolímero de etileno.

En realizaciones de la invención, el I_2 del segundo copolímero de etileno es al menos 100 veces, o al menos 1.000 veces o al menos 10.000 veces el I_2 del primer copolímero de etileno.

La composición de polietileno

La composición de polietileno de la presente invención tiene una distribución de peso molecular bimodal. Mínimamente, la composición de polietileno contendrá un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente) que son de diferente peso molecular promedio en peso (M_w).

En la presente invención, la composición de polietileno comprenderá, mínimamente, un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente) y la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (es decir, SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (es decir, SCB2) será mayor que 0,5 (es decir, SCB1/SCB2> 0,5).

En una realización de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es al menos 0,60. En otra realización de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es al menos 0,75. En otra realización de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es al menos 1,0. En aún otra realización de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es al menos 1,25. En todavía otra realización más de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es al menos 1,5.

En una realización de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) será superior a 0,5, pero menor que 1,0.

En una realización de la invención, la relación de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) será aproximadamente 1,0

(por ejemplo, dentro de ± 10 % o de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1).

En realizaciones de la invención, la relación (SCB1/SCB2) de la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) será de 0,75 a 12,0, o de 1,0 a 10, o de 1,0 a 7,0, o de 1,0 a 5,0, o de 1,0 a 3,0.

En la presente invención, el término "bimodal" significa que la composición de polietileno comprende al menos dos componentes, uno de los cuales tiene un peso molecular promedio en peso y una densidad más alta y otro de los cuales tiene un peso molecular promedio en peso más alto y una densidad menor. Normalmente, una composición de polietileno bimodal o multimodal puede identificarse usando cromatografía de permeación en gel (GPC). En general, el cromatógrafo de GPC exhibirá dos o más copolímeros de etileno componentes, en los que el número de copolímeros de etileno componentes corresponde al número de picos discernibles. Uno o más copolímeros de etileno componente también pueden existir como una joroba, un hombro o una cola con relación a la distribución del peso molecular del otro componente de copolímero de etileno.

La composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad mayor o igual a 0,949 g/cm^3, medido de acuerdo con la norma ASTM D792; un índice de fusión, I_2, de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5,0 g/10 min, según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 ºC, usando un peso de 2,16 kg); una distribución del peso molecular, M_w/M_n, de aproximadamente 3 a aproximadamente 11, un peso molecular promedio en Z, M_z de menos de 400.000, un exponente de tensión de menos de 1,50 y una condición B de ESCR a 10 % de al menos 20 horas.

En realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene un contenido de comonómero de menos del 0,75 % en moles o menos de 0,70 % en moles, o menos de 0,65 % en moles, o menos de 0,60 % en moles, o menos de 0,55 %, medido mediante métodos FTIR o RMN de ^{13}C, siendo la RMN de ^{13}C preferente, donde l comonómero es una o más alfa-olefinas adecuadas tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares, siendo el 1-octeno preferente. En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un contenido de comonómero de 0,1 a 0,75 % en moles, o de 0,20 a 0,55 % en moles, o de 0,25 a 0,50 % en moles.

En la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad de al menos 0,949 g/cm.^{3} En otras realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una densidad de > 0,949 g/cm^3, o ≥ 0,950 g/cm^3, o > 0,950 g/cm^3.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,960 g/cm^3.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,959 g/cm^3.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,957 g/cm^3.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,956 g/cm^3.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,955 g/cm^3.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,950 a 0,955 g/cm^3.

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

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,951a 0,955 g/cm^3.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión, I_2, de entre 0,4 y 5,0 g/10 min según la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 ºC, utilizando un peso de 2,16 kg) e incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo. Por ejemplo, en otras realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión, I_2, de 0,5 a 5,0 g/10 min, o de 0,4 a 3,5 g/10 min, o de 0,4 a 3,0 g/10 min, o de 0,5 a 3,5 g/10 min, o de 0,5 a 3,0 g/10 min, o de 1,0 a 3,0 g/10 min, o de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0 g/10 min, o de más de 0,5 a menos de 2,0 g/10 min.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_5 de al menos 1,0 g/10 min según la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 ºC, usando un peso de 5 kg de peso). En otra realización

de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión, I_5, de más de aproximadamente 1,1 g/10 min, según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 ºC, usando un peso de 5 kg de peso). En otras realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_5 de al menos 3,0 g/10 min o al menos 4,0 g/10 min. En aún realizaciones adicionales de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_5de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 10,0 g/10 min, o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 8,0 g/10 min, o de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 7,0 g/10 min, o de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 6,5 g/10 min.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión en carga alta, I21 de al menos 25 g/10 min de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, usando un peso de 21 kg de peso). En otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión en carga alta, I_{21}, de más de aproximadamente 50 g/10 min. En otra realización más de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión en carga alta, I_{21}, de más de aproximadamente 75 g/10 min. En aún otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de fusión en carga alta, I_{21}, de más de aproximadamente 100 g/10 min.

En una realización de la invención, la relación del índice, I_2, del segundo copolímero de etileno y el índice de fusión, I_5, de la composición de polietileno es de 200 a 1500. En otra realización de la invención, la relación del índice, I_2, del segundo copolímero de etileno y el índice de fusión, I_5, de la composición de polietileno es de 400 a 1300. En aún otra realización de la invención, la relación del índice, I_2, del segundo copolímero de etileno y el índice de fusión, I_5, de la composición de polietileno es de 600 a 1200.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una viscosidad compleja, η * a una tensión de cizalladura (G *) en cualquier lugar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 kPa, que está entre 1.000 y 25.000 Pa.s. En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una viscosidad compleja, η * a una tensión de cizalladura (G *) en cualquier lugar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 kPa, que está entre 1.000 y 10.000 Pa.s.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número, M_n, de menos de aproximadamente 30.000. En otra realización de la invención, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número, M_n, de menos de aproximadamente 20.000.

En la presente invención, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de 3 a 11 o un intervalo más estrecho dentro de este intervalo. Por ejemplo, en otras realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una M_w/M_n de 4,0 a 10,0, o de 4,0 a 9,0 o de 5,0 a 10,0, o de 5,0 a 9,0, o de 4,5 a 10,0, o de 4,5 a 9,5, o de 4,5 a 9,0, o de 4,5 a 8,5, o de 5,0 a 8,5.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una relación de peso molecular promedio Z y el peso molecular promedio en peso (M_z/M_W) de 2,25 a 4,5, o de 2,5 a 4,25, o de 2,75 a 4,0, o de 2,75 a 3,75, o entre 3,0 y 4,0.

En realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una relación de fluidez definida como I_{21}/I_2 de >40, o ≥45, o ≥50, o ≥60, o ≥65. En una realización adicional de la invención, la composición de polietileno tiene una relación de fluidez I_{21}/I_2 de aproximadamente 40 a aproximadamente 100, e incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una relación de fluidez I_{21}/I_2 de aproximadamente 45 a aproximadamente 90, o de aproximadamente 45 a 80, o de aproximadamente 45 a 75, o de aproximadamente 45 a 70, o de aproximadamente 50 a 90, o de aproximadamente 50 a 80, o de aproximadamente 50 a 75, o de aproximadamente 50 a 70.

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

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene una viscosidad de cizalladura de aproximadamente $10^5 s^{-1}$ (240 ºC) de menos de aproximadamente 10 (Pa.s). En otras realizaciones de la invención, la composición de polietileno tiene una viscosidad de cizalladura de aproximadamente $10^5 s^{-1}$ (240 ºC) de menos de 7,5 Pa.s o menos de 6,0 Pa.s.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un nivel de extraíbles en hexano de menos de 0,55 % en peso.

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 menor del 0,75 % en moles determinado mediante RMN de ^{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 menor del 0,65 % en moles determinado mediante RMN de ^{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 menor del 0,55 % en moles determinado mediante RMN de ^{13}C.

En una realización de la invención, la relación de viscosidad de cizalladura, $SVR_{(10,1000)}$ a 240 ºC de la composición de polietileno puede ser de aproximadamente 4,0 a 25, o de 4,0 a 20, o de 4,0 a 17. La relación de viscosidad de cizalladura $SVR_{(10,1000)}$ se determina tomando la relación de la viscosidad de cizalladura a una velocidad de cizalladura de 10 s^{-1} y la viscosidad de cizalladura a una velocidad de cizalladura de 1000 s^{-1} medido con un reómetro capilar a temperatura constante (por ejemplo, 240 ºC), y una matriz con una relación L/D de 20 y un diámetro de 0,06".

En una realización de la invención, el índice de adelgazamiento por cizalladura, $SHI_{(1100)}$ de la composición de polietileno es menor que aproximadamente 10; en otra realización, el $SHI_{(1100)}$ será menor que aproximadamente 7. El índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI), se calculó usando métodos de barrido de frecuencia de análisis mecánico dinámico (DMA) como se desvela en las solicitudes de PCT WO 2006/048253 y WO 2006/048254. El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades complejas η * (1) y η * (100) a una tensión de cizalladura constante de 1 kPa (G *) y 100 kPa (G *), respectivamente.

En una realización de la invención, el $SHI_{(1,100)}$ de la composición de polietileno satisface la ecuación: $SHI_{(1,100)}$ <- 10,58 (log I_2 de la composición de polietileno en g/10 min)/(g/10 min) + 12,94. En otra realización de la invención, el $SHI_{(1,100)}$ de la composición de polietileno satisface la ecuación:

el $SHI_{(1,100)}$ <-5,5 (log I_2 de la composición de polietileno en g/10 min)/(g/10 min) + 9,66.

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10% de al menos 20 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de Igepal y 50 ºC bajo la condición B).

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10% de al menos 60 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de Igepal y 50 ºC bajo la condición B).

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10% de al menos 80 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de Igepal y 50 ºC bajo la condición B).

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10% de al menos 120 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de Igepal y 50 ºC bajo la condición B).

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10% de al menos 150 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de Igepal y 50 ºC bajo la condición B).

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de 60 a 400 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de Igepal y 50 ºC bajo la condición B).

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de 100 a 350 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de Igepal y 50 ºC bajo la condición B).

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de 60 a 250 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de Igepal y 50 ºC bajo la condición B).

En una realización de la invención, la composición de polietileno o un artículo moldeado hecho de la composición de polietileno tiene una resistencia al impacto Izod con entalla de al menos 60 J/m, medida de acuerdo con la norma ASTM D256.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad de 0,949 a 0,956 g/cm^3; un índice de fusión, I_2, de 0,5 a 3,0 g/10 min; una distribución del peso molecular de 4,0 a 10,0; un peso molecular promedio en número, M_n, inferior a 30.000; una viscosidad de cizalladura a $10^5 s^{-1}$ (240 ºC) de menos de aproximadamente 10 (Pa.s), una cantidad de extraíbles en hexano de menos de 0,55 %, una resistencia al impacto Izod con entalla de más de 60 J/m, y una ESCR B al 10 % de al menos 20 horas.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad de 0,949 a 0,956 g/cm^3; un índice de fusión, I_2, de 0,5 a 3,0 g/10 min; una distribución del peso molecular

de 4,5 a 9,5; un peso molecular promedio en número, M_n, inferior a 30.000; una viscosidad de cizalladura a $10^5 s^{-1}$ (240 ºC) de menos de aproximadamente 7 (Pa.s), una cantidad de extraíbles en hexano de menos de 0,55 %, una resistencia al impacto Izod con entalla de más de 60 J/m y una ESCR B al 10 % de al menos 80 horas.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un exponente de tensión, definido como el $Log_{10}[I_6/I_2]/Log_{10}[6,48/2,16]$, que es ≤ 1,50. En realizaciones adicionales de la invención, la composición de polietileno tiene un exponente de tensión, $Log_{I\ 10}[I_6/I_2]/Log_{10}[6,48/2,16]$ de menos de 1,50, o menos de 1,48, o menos de 1,45.

En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI), determinado mediante fraccionamiento por elución mediante temperatura (TREF), de ≥60 %. En otras realizaciones de la invención, la composición de polietileno tendrá un CDBI de más de 65 %, o más de 70 %, o más de 75 % o más de 80 %.

La composición de polietileno de la presente invención se puede preparar usando cualquier método de mezcla convencional tal como, pero sin limitación, mezcla física y mezcla *in situ* mediante polimerización en sistemas de múltiples reactores. Por ejemplo, es posible realizar la mezcla del primer copolímero de etileno con el segundo copolímero de etileno por mezcla fundida de los dos polímeros preformados. Se prefieren los procesos en los que el primer y el segundo copolímeros de etileno se preparan en al menos dos etapas de polimerización secuenciales, no obstante, se contemplan procesos en reactor doble tanto en serie como en paralelo para su uso en la presente invención. Se pueden usar sistemas de reactor en fase gaseosa, fase de suspensión o fase de solución, siendo preferentes los sistemas en reactor en fase de solución.

En una realización de la presente invención, se usa un proceso de solución de doble reactor como se ha descrito en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 6.372.864 y la solicitud de patente de Estados Unidos N.º. 20060247373A1 que se incorporan en el presente documento por referencia.

Los copolímeros de etileno ramificados homogéneamente se pueden preparar usando cualquier catalizador capaz de producir ramificación homogénea. En general, los catalizadores se basarán en un metal del grupo 4 que tiene al menos un ligando de ciclopentadienilo que es bien conocido en la materia. Ejemplos de tales catalizadores que incluyen metalocenos, catalizadores de geometría restringida y catalizadores de fosfinimina se usan normalmente en combinación con activadores seleccionados de metilaluminoxanos, boranos o sales de borato iónico y se describen adicionalmente en las patentes de Estados Unidos n.º 3.645.992; 5.324.800; 5.064.802; 5.055.438; 6.689.847; 6.114.481 y 6.063.879. Dichos catalizadores también pueden denominarse "catalizadores de sitio único" para distinguirlos de los catalizadores Ziegler-Natta o Phillips tradicionales que también son bien conocidos en la materia. En general, los catalizadores de sitio único producen copolímeros de etileno que tienen una distribución de peso molecular (M_W/M_n) de menos de aproximadamente 3,0 y un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI) mayor que aproximadamente 50 %.

En una realización de la presente invención, se preparan polímeros de etileno ramificados homogéneamente usando un complejo organometálico de un metal del grupo 3, 4 o 5 que además se caracteriza por tener un ligando de fosfinimina. Tales catalizadores se conocen generalmente como catalizadores de fosfinimina. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de fosfinimina se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 6.342.463; 6.235.672; 6.372.864; 6.984.695; 6.063.879; 6.777.509 y 6.277.931, cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia.

Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de metaloceno se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos 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 el presente documento por referencia. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de geometría constreñida se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187 y 6.034.021, todas las cuales se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

En una realización de la invención, se prefiere el uso de un catalizador de sitio único que no produzca ramificación de cadena larga (LCB). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la ramificación de cadena larga puede aumentar la viscosidad a velocidades de cizalladura bajas, impactando de forma negativa sobre los tiempos de ciclo durante la fabricación de tapas y cierres, tal como durante el proceso de moldeo por compresión. La ramificación de cadena larga puede determinarse usando métodos de RMN de ^{13}C y pueden evaluarse cuantitativamente utilizando el método desvelado por Randall en Rev. Macromol. Chem. Phys. C29 (2 y 3), pág. 285.

En una realización de la invención, la composición de polietileno contendrá menos de 0,3 ramas de cadena larga por 1.000 átomos de carbono. En otra realización de la invención, la composición de polietileno contendrá menos de 0,01 ramas de cadena larga por 1.000 átomos de carbono.

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 la polimerización en condiciones de polimerización en fase de solución en al menos dos reactores de polimerización (para un ejemplo de las condiciones

de polimerización en fase de solución véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 6.372.864; 6.984.695 y la solicitud de Estados Unidos n.º 20060247373A1 que se incorporan en el presente documento por referencia).

En una realización de la invención, la composición de polietileno se prepara poniendo en contacto al menos un sistema de catalizador 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 (por ejemplo, una alfa-olefina de C3-C8) en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

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

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

En una realización de la invención, se usa un sistema catalizador de fosfimina del grupo 4, que comprende un catalizador de fosfimina y un activador, en un sistema de reactor doble en fase de solución para preparar una composición de polietileno bimodal mediante polimerización de etileno en presencia de un comonómero de alfa-olefina.

En una realización de la invención, se usa un sistema catalizador de fosfimina del grupo 4, que comprende un catalizador de fosfimina y un activador, en un sistema de reactor doble en fase de solución para preparar una composición de polietileno bimodal mediante polimerización de etileno en presencia de 1-octeno.

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

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

En una realización de la invención, un proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno comprende poner en contacto al menos un sistema de catalizador 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.

En una realización de la invención, un proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno comprende poner en contacto al menos un sistema de catalizador 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, alimentándose el al menos un comonómero de alfa-olefina exclusivamente en el primer reactor.

La producción de la composición de polietileno de la presente invención normalmente incluirá una etapa de extrusión o combinación. Tales etapas son bien conocidas en la materia.

La composición de polietileno puede comprender otros componentes poliméricos además de los polímeros de etileno primero y segundo. Dichos componentes de polímero incluyen polímeros fabricados *in situ* o polímeros añadidos a la composición de polímero durante una etapa de extrusión o combinación.

Opcionalmente, se pueden agregar aditivos a la composición de polietileno. Se pueden añadir aditivos a la composición de polietileno durante una etapa de extrusión o combinación, pero otros métodos conocidos adecuados serán evidentes para una persona experta en la materia. Los aditivos se pueden agregar tal como están o como parte de un componente de polímero separado (es decir, no el primer o el segundo polímero de etileno descrito anteriormente) añadidos durante una etapa de extrusión o combinación. Los aditivos adecuados se conocen en la materia e incluyen, aunque sin limitación, 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 (que incluyen nucleadores, pigmentos o cualquier otro producto químico que pueda proporcionar un efecto de nucleación a la composición de polietileno). Los aditivos que se pueden agregar opcionalmente se agregan normalmente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso (% en peso).

Se pueden introducir uno o más agentes de nucleación en la composición de polietileno amasando una mezcla del

polímero, generalmente en forma de polvo o gránulos, con el agente de nucleación, que puede utilizarse solo o en forma de un concentrado que contiene aditivos adicionales tales como estabilizantes, pigmentos, antiestáticos, estabilizantes de UV y cargas. Debe ser un material que está humedecido o absorbido por el polímero, que es insoluble en el polímero y tiene un punto de fusión más alto que el del polímero, y debe ser dispersable homogéneamente en la masa fundida del polímero en la forma más fina posible (1 a 10 µm). Los compuestos que se sabe que tienen una capacidad de nucleación para poliolefinas incluyen sales de ácidos alifáticos monobásicos o dibásicos o ácidos arilalquilo, tales como succinato de sodio o fenilacetato de aluminio; y sales de metal alcalino o de aluminio de ácidos carboxílicos aromáticos o alicíclicos, tales como β- naftoato de sodio. Otro compuesto que se sabe que tiene capacidad de nucleación es el benzoato de sodio. La efectividad de la nucleación se puede controlar microscópicamente mediante la observación del grado de reducción en el tamaño de las esferulitas en las que se agregan los cristalitos.

En una realización de la invención, las composiciones de polímero descritas anteriormente se usan en la formación de artículos moldeados. Por ejemplo, se contemplan artículos formados por moldeo por compresión y moldeo por inyección. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, tapas, tapas de rosca y cierres para botellas. Sin embargo, un experto en la materia apreciará fácilmente que las composiciones descritas anteriormente también pueden usarse para otras aplicaciones, tales como, aunque sin limitaciones, aplicaciones de película, moldeo por soplado e inyección, moldeo por soplado y extrusión de lámina.

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

Las tapas y cierres de la presente invención se pueden preparar de acuerdo con cualquier método conocido, incluyendo, por ejemplo, técnicas de moldeo por inyección y moldeo por compresión que son bien conocidas por los expertos en la materia. Por tanto, en una realización de la invención, se prepara un cierre (o tapa) 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.

Las tapas y cierre (que incluyen variantes de pieza única o de múltiples piezas) de la invención comprenden la composición de polietileno descrita anteriormente y tienen buenas propiedades organolépticas, buena tenacidad, así como buenos valores de ESCR. Por lo tanto, los cierres y tapas de la presente invención son muy adecuados para sellar botellas que contienen agua potable, refrescos carbonatados y otros productos alimenticios, incluidos, aunque sin limitaciones, líquidos que están bajo una presión apropiada (es decir, bebidas carbonatadas o líquidos bebibles a presión apropiados).

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

Ejemplos

M_n, M_w, y M_z (g/mol) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC) con detección del índice de refracción diferencial (DRI) usando calibración universal (por ejemplo, ASTM-D6474-99). Los datos de GPC se obtuvieron utilizando un instrumento comercializado con la marca comercial "Waters 150c", con 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil a 140 ºC. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en este disolvente y se llevaron a cabo sin filtración. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno con una desviación estándar relativa de 2,9 % para el peso molecular promedio en número ("Mn") y 5,0 % para el peso molecular promedio en peso ("Mw"). La distribución del peso molecular (MWD) es el 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 ºC en un horno. El antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) se añadió a la mezcla con el fin de estabilizar el polímero frente a la degradación oxidativa. La concentración de BHT fue de 250 ppm. Las soluciones de muestra se cromatografiaron a 140 ºC en una unidad de cromatografía de 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 el 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 brutos 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 estándar ASTM D6474.

El pico de fusión primario (ºC), el calor de fusión (J/g) y la cristalinidad (%) se determinaron usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la siguiente manera: el instrumento se calibró primero con indio; después de la calibración, un espécimen de polímero se equilibra a 0 ºC y, después, se aumentó la temperatura a 200 ºC a una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min; la masa fundida se mantuvo después isotérmicamente a 200 ºC durante cinco minutos; la masa fundida se enfrió luego a 0 ºC a una velocidad de enfriamiento de 10 ºC/min y se mantuvo a 0 ºC durante cinco minutos; a continuación se calentó el espécimen a 200 C a una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min; La Tm de DSC, el calor de fusión y la cristalinidad se indican a partir del 2º ciclo de calentamiento.

La frecuencia de ramificación de cadena corta (SCB por 1.000 átomos de carbono) de las muestras de copolímero se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) según el método ASTM D6645-01. Se utilizó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR equipado con el software OMNIC versión 7.2a para las mediciones.

El contenido de comonómeros también se puede medir usando técnicas de RMN de ^{13}C como se discutió en Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), pág. 285; la patente de Estados Unidos n.º 5.292.845 y el documento WO 2005/121239.

La densidad de la composición de polietileno (g/cm^3) se midió de acuerdo con la norma ASTM D792.

Los extraíbles en hexano se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D5227.

La viscosidad de cizalladura se midió usando un reómetro capilar KayKness WinKARS (modelo n.º D5052M-115). Para la viscosidad de cizalladura a velocidades de cizalladura más bajas, se usó una matriz que tenía un diámetro de matriz de 0,06 pulgadas y una relación L/D de 20 y un ángulo de entrada de 180 grados. Para la viscosidad de cizalladura a velocidades de cizalladura más altas, se usó una matriz que tenía un diámetro de matriz de 0,012 pulgadas y una relación L/D de 20.

Los índices de fusión, I_2, I_5, I_6 y I_{21} para la composición de polietileno se midieron de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realizó a 190 ºC, usando un peso de 2,16 kg, un peso de 5 kg, un peso de 6,48 kg y un peso de 21 kg, respectivamente).

Para determinar el CDBI, se genera primero una curva de distribución de la solubilidad para la composición de polietileno. Esto se logra utilizando datos adquiridos de la técnica TREF. Esta curva de distribución de la solubilidad es una gráfica 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 de peso frente al contenido de comonómero, a partir del que se determina el CDBI estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonómero a cada lado de la mediana (véase, el documento WO 93/03093 y la patente de Estados Unidos n.º 5.376.439).

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

El índice de fusión, I_2 y la densidad del primer y segundo copolímeros de etileno se estimaron mediante deconvoluciones de GPC y GPC-FTIR como se analiza adicionalmente a continuación.

Se usó GPC de alta temperatura equipado con un detector FTIR en línea (GPC-FTIR) para medir el contenido de comonómero en función del peso molecular. Las deconvoluciones matemáticas se realizan para determinar la cantidad relativa de polímero, el peso molecular y contenido de comonómeros del componente fabricado en cada reactor, suponiendo que cada componente de polímero sigue la función de distribución de peso molecular de Flory y tiene una distribución homogénea de comonómeros en la totalidad del intervalo del peso molecular.

Para estas resinas catalizadas de sitio único, los datos de GPC de los cromatógrafos de GPC se ajustaron basándose en la función de distribución de peso molecular de Flory.

Para mejorar la precisión y consistencia de la desconvolución, como una restricción, se estableció el índice de fusión, I_2, de la resina objetivo y se satisfizo la siguiente relación durante la desconvolución:

$$\text{Log}_{10}(I_2) = 22{,}326528 + 0{,}003467*[\text{Log}_{10}(M_n)]^3 - 4{,}322582*\text{Log}_{10}(M_w) - 0{,}180061*[\text{Log}_{10}(M_z)]^2 + 0{,}026478*[\text{Log}_{10}(M_z)]^3$$

en las que el índice de fusión, global medido experimentalmente, I_2, se usó en el lado izquierdo de la ecuación, mientras que M_n de cada componente ($M_w = 2\times M_n$ y $M_z = 1{,}5\times M_w$ para cada componente) se ajustó para cambar el

M_n, M_w y M_z globales calculados de la composición hasta que se cumplieron los criterios de ajuste. Durante la desconvolución, los M_n, M_w y M_z globales se calculan con las relaciones siguientes: $M_n = 1/\text{Suma}(w_i/M_n(i))$, $M_w = \text{Suma}(w_i \times M_w(i))$, $M_z = \text{Suma}(w_i \times M_z(i)^2)$, en las que i representa el componente número i y w_i representa la fracción en peso relativa del componente número i en la composición.

La distribución uniforme de comonómeros (que es el resultado del uso de un catalizador de sitio único) de los componentes de resina (es decir, el primer y segundo copolímeros de etileno) permitió la estimación del contenido de ramificación de cadena corta (SCB) a partir de los datos de GPC-FTIR, en ramificaciones por 1.000 átomos de carbono y el cálculo del contenido de comonómero (en % en moles) y la densidad (en g/cm3) para el primero y segundo copolímeros de etileno, basado en las cantidades relativas desconvolucionadas de los componentes del copolímero de etileno primero y segundo en la composición de polietileno, y sus parámetros de peso molecular de resina estimados del procedimiento anterior.

Se usó un modelo de densidad del componente (o composición) y un índice de fusión del componente (o composición), I_2, según las siguientes ecuaciones para calcular la densidad y el índice de fusión I_2 del primer y segundo polímeros de etileno:

$$\text{densidad} = 0{,}979863 - 0{,}00594808*(\text{FTIR SCB/1000C})^{0{,}65} - 0{,}000383133*[\text{Log}_{10}(M_n)]^3 - 0{,}00000577986*(M_w/M_n)^3 + 0{,}00557395*(M_z/M_w)^{0{,}25};$$

$$\text{Log}_{10}(\text{índice de fusión } I_2) = 22{,}326528 + 0{,}003467*[\text{Log}_{10}(M_n)]^3 - 4{,}322582*\text{Log}_{10}(M_w) - 0{,}180061*[\text{Log}_{10}(M_z)]^2 + 0{,}026478*[\text{Log}_{10}(M_z)]^3$$

en la que los M_n, M_w y M_z eran los valores desconvolucionados de los componentes de polímero de etileno individuales, obtenidos a partir de los resultados de las desconvoluciones de GPC anteriores. Por tanto, estos dos modelos se usaron para estimar los índices de fusión y las densidades de los componentes (es decir, el primer y segundo copolímeros de etileno).

Las placas moldeadas a partir de las composiciones de polietileno se probaron de acuerdo con los siguientes métodos de ASTM: La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental de la tira doblada (ESCR) en la Condición B al 10 % de IGEPAL a 50 ºC, ASTM D1693; las propiedades de impacto Izod con entalla, ASTM D256; las propiedades de flexión, ASTM D 790; las propiedades de tracción, ASTM D 638; el punto de ablandamiento Vicat, ASTM D 1525; la temperatura de deflexión térmica, ASTM D 648. el análisis mecánico dinámico se llevaron a cabo con un reómetro,

es decir, un espectrómetro dinámico de reometría (RDS-II) o Reometría SR5 o ATS Stresstech, en muestras moldeadas por compresión en atmósfera de nitrógeno a 190 °C, usando un cono de 25 mm de diámetro y geometría de placas. Los experimentos de cizalladura oscilatoria se realizaron dentro del intervalo viscoelástico lineal de la deformación (deformación del 10 %) a frecuencias de 0,05 a 100 rad/s. Los valores de módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G"), el módulo complejo (G *) y la viscosidad compleja (η *) se obtuvieron en función de la frecuencia. Los mismos datos reológicos también pueden obtenerse utilizando una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 ºC en atmósfera de nitrógeno. El valor de SHI (1100) se calcula de acuerdo con los métodos descritos en los documentos WO 2006/048253 y WO 2006/048254.

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 al segundo reactor. Este proceso de "reactor doble" 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 presente en el primer reactor fluirán al segundo reactor aguas abajo para una polimerización adicional.

En los ejemplos de la presente invención, aunque ningún comonómero se alimenta directamente al segundo reactor aguas abajo, no obstante, 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 proporcionar condiciones en las que los componentes están bien mezclados. El volumen del primer reactor fue de 12 litros y el volumen del segundo reactor fue de 22 litros. Estas son las escalas de planta piloto. El primer reactor se accionó a una presión de 10.500 a 35.000 kPa y el segundo reactor se hizo funcionar a una presión más baja para facilitar el flujo continuo desde el primer reactor hasta el segundo. El disolvente empleado fue metilpentano. El proceso funciona usando flujos de alimentación continuos. El catalizador empleado en los experimentos del proceso de solución de doble reactor era un complejo de titanio que tenía un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienuro y dos ligandos activables, tales como, pero sin limitación, ligandos de cloruro. Se usó un cocatalizador a base de boro en cantidades aproximadamente

estequiométricas con respecto al complejo de titanio. El metilaluminoxano (MAO) disponible comercialmente se incluyó como secuestrante en una Al:Ti de aproximadamente 40:1. Además, se añadió 2,6-di-terc-butilhidroxi-4-etilbenceno para eliminar el trimetilaluminio libre dentro de la MAO en una relación de AI:OH de aproximadamente 0,5:1.

Las condiciones de polimerización usadas para preparar las composiciones de la invención se proporcionan en la Tabla 1.

Las propiedades de la composición de polietileno de la invención y comparativa se describen en las tablas 2.

Las propiedades calculadas para el primer copolímero de etileno y el segundo copolímero de etileno para composiciones de polietileno determinadas comparativas y de la invención, obtenidas a partir de estudios de desconvolución de GPC-FTIR, se proporcionan en la Tabla 3.

Las propiedades de las placas prensadas hechas a partir de composiciones de polietileno comparativas y de la invención se proporcionan en la Tabla 4.

Las composiciones de polietileno comparativas (ejemplos comparativos 1-5) se preparan usando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso de disolución de doble reactor y tienen un ESCR en la condición B10 de menos de 24 horas y una relación SCB1/SCB2 de 0,50 o menos.

La composición de polietileno comparativa (ejemplo comparativo 6) es una resina disponible comercialmente de Dow Chemical, DMDA-1250 NT 7 y tiene una ESCR en la condición B-10 de más de 150 horas y un Mz de más de 400.000.

Las composiciones de polietileno de la invención (ejemplos de la invención 1-9) se preparan utilizando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso de solución de reactor doble como se ha descrito anteriormente y tienen un ESCR en la condición B10 de más de 20 horas y una relación SCB1/SCB2 mayor que 0,50. Estos ejemplos de la invención también tienen valores de Mz de menos de 400.000.

TABLA 1

Condiciones del reactor de los ejemplos de la invención

N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Reactor 1					
Etileno (kg/h)	35,6	38,1	35,7	36,7	37,5
Octeno (kg/h)	4,9	4	5,3	4,1	4,8
Hidrógeno (g/h)	0,51	0,58	0,51	0,50	0,50
Disolvente (kg/h)	319,2	329	296,5	296,8	286,8
Temperatura de entrada de alimentación en el reactor (°C)	30	30	30	30	30
Temperatura del reactor (°C)	138,2	140,5	141,1	143,8	149,2
Catalizador de titanio (ppm)	0,14	0,10	0,12	0,1	0,1
Reactor 2					
Etileno (kg/h)	43,6	51,6	43,6	44,9	45,9
Octeno (kg/h)	0	0	0	0	0
Hidrógeno (g/h)	22,2	13,46	22,2	16,4	21
Disolvente (kg/h)	106,7	137,2	129,1	127,5	135
Temperatura de	30	30	30	31,3	29,8

entrada de alimentación en el reactor (°C)					
Temperatura del reactor (°C)	186,9	192,1	186,3	190,9	194
Catalizador de titanio (ppm)	0,29	0,23	0,21	0,21	0,24

TABLA 1 CONTINUACIÓN

Condiciones del reactor de los ejemplos de la invención

N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9
Reactor 1				
Etileno (kg/h)	35,7	35,6	35,7	38,4
Octeno (kg/h)	2,6	4,7	4,9	1,5
Hidrógeno (g/h)	0,45	0,46	0,46	0,62
Disolvente (kg/h)	256,6	259,1	258,9	346,3
Temperatura de entrada de alimentación en el reactor (°C)	30	30	30	30
Temperatura del reactor (°C)	152,5	151	147	141,1
Catalizador de titanio (ppm)	0,08	0,13	0,10	0,10
Reactor 2				
Etileno (kg/h)	43,6	43,6	43,6	51,9
Octeno (kg/h)	O	0	0	0
Hidrógeno (g/h)	10,2	21,59	16,21	15,07
Disolvente (kg/h)	171,6	167	167,1	121,7
Temperatura de entrada de alimentación en el reactor (°C)	30	30	30	30
Temperatura del reactor (°C)	185,7	186,2	186,4	192,8
Catalizador de titanio (ppm)	0,13	0,22	0,20	0,31

TABLA 2

Propiedades de la resina

N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Densidad (g/cm^3)	0,9534	0,9523	0,9526	0,952	0,953
Propiedades de reología/flujo					
Índice de fusión I_2 (g/10 min)	1,88	0,625	1,42	1,92	0,68
Índice de fluidez (I_{21}/I_2)	56,9	51,2	50,5	77,1	73,2
Exponente de tensión	1,41	1,38	1,36	1,38	1,38
I_{21} (g/10 min)	107	33,1	71,3	146,0	49,8
I_5 (g/10 min)			4,23		

I21/I5			16,86		
Viscosidad de cizalladura a 10^5 s^{-1} (240 °C, Pa-s)			5,8		
relación de la viscosidad de cizalladura η($10s^{-1}$)/η($1000s^{-1}$) a 240 °C			12,0		
Datos de DMA (190 °C)			η* = 5832 Pa*s a G* = 2,099 kPa; η* = 5591 Pa*s a G* = 2,795 kPa		
GPC					
M_n	14393	22392	17827	9891	12424
M_w	91663	109626	105289	77319	104353
M_z	325841	299470	282159	245479	327007
Índice de polidispersidad (M_w/M_n)	6,37	4,9	5,91	7,82	8,4
M_z/M_w	3,55	3,56	2,68	3,17	3,13
Frecuencia de ramificación - FTIR (sin corregir para el extremo de cadena -CH_3)					
SCB sin corregir/1.000 C	2,2	2	2,2	3,7	2,5
Contenido de comonómeros sin corregir (% mol)	0,4	0,4	0,4	0,7	0,5
ID del comonómero	Octeno	octeno	octeno	octeno	octeno
% mol del comonómero medido mediante RMN de ^{13}C					
Ramificaciones de hexilo+(≥ 4 átomos de carbono), % mol	0,3	0,2	0,28		
CTREF lenta					
$CDBI_{50}$ (%)			63		
DSC					
Pico de fusión primario (ºC)	128,3	129,7	129,11	126,8	128,42
Calor de fusión (J/g)	204,7	198,2	207,7	200,3	213,80
Cristalinidad (%)	70,58	68,34	71,61	69,08	73,72
Otras propiedades					
Extraíbles en hexano (% en p)	0,44	0,46	0,32	0,73	0,57
VICAT oft. Pt. (°C) - Placa	126	127	127,3	122	125
Temperatura de deflexión térmica [C] a 66 PSI	72	71	68,2	68	71

TABLA 2 CONTINUACIÓN

Propiedades de la resina

N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Densidad (g/cm^3)	0,955	0,9529	0,9524	0,9524	0,9523
Propiedades de reología/flujo					
Índice de fusión I_2 (g/10 min)	1,5	1,57	2,94	1,69	1,5
Índice de fluidez (I_{21}/I_2)	66	58	44,1	61	54,8
Exponente de tensión	1,58	1,38	1,36	1,38	1,4
I_{21} (g/10 min)	99	90	129	104	82,3
I_5 (g/10 min)	5,31	4,72		4,94	4,5
I21/I5	18,64	19,07		21,05	18,29
Viscosidad de cizalladura a 10^5 s^{-1} (240 °C, Pa-s)	6,2	5,1	6,2	4,8	5,8
relación de la viscosidad de cizalladura $\eta(10s^{-1})/\eta(1000s^{-1})$ a 240 °C	11,3	13,5	8,1	13,0	14,8
Datos de DMA (190 °C)		η* = 5294 Pa*s a G* = 2,647 kPa; η* = 5106 Pa*s a G* = 3,547 kPa		η* = 4889 Pa*s a G* = 2,445 kPa; η* = 4739 Pa*s a G* = 3,292 kPa	
GPC					
M_n	10240	10524	15679	10579	13309
M_w	106992	83712	74090	86319	88295
M_z	533971	256210	215369	291056	278141
Índice de polidispersidad (M_w/M_n)	10,45	7,95	4,73	8,16	6,63
M_z/M_w	4,99	3,06	2,91	3,37	3,15
Frecuencia de ramificación - FTIR (sin corregir para el extremo de cadena -CH_3)					
SCB sin corregir/1.000 C	2,3	3	1,8	3	2,1
Contenido de comonómeros sin corregir (% mol)	0,5	0,6	0,4	0,6	0,4
ID del comonómero	hexeno	octeno	octeno	octeno	octeno
% mol del comonómero medido mediante RMN de ^{13}C					
Ramificaciones de hexilo+(≥ 4 átomos de carbono), % mol		0,4		0,4	0,3
CTREF lenta					
$CDBI_{50}$(%)	63,4	81,8	86,2	80,4	76,5
DSC					
Pico de fusión primario (ºC)	130,06	127,3	128,8	127,5	129

Calor de fusión (J/g)	217,4	203,8	206,1	207,3	209
Cristalinidad (%)	74,98	70,27	71,08	71,48	72,08
Otras propiedades					
Extraíbles en hexano (% en p)	0,36	0,36	0,22	0,42	0,25
VICAT oft. Pt. (°C) - Placa	126,8	125,2	126,8	124,8	126,4
Temperatura de deflexión térmica [C] a 66 PSI	73	68	74,1	76	67,3

TABLA 2 CONTINUACIÓN

Propiedades de la resina

N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9
Densidad (g/cm^3)	0,9532	0,9527	0,9534	0,9522	0,9568
Propiedades de reología/flujo					
Índice de fusión I_2 (g/10 min)	1,78	1,29	2,05	1,31	1,68
Índice de fluidez (I_{21}/I_2)	55,6	44,1	55	64	54,2
Exponente de tensión	1,37	1,35	1,34	1,39	1,40
I_{21} (g/10 min)	99,1	57	113	83	91
I_5 (g/10 min)	5,33		6,21		
I21/I5	18,59		18,20		
Viscosidad de cizalladura a $10^5\ s^{-1}$ (240 °C, Pa-s)	5,1	6,3	5,0	5,8	6,0
relación de la viscosidad de cizalladura $\eta(10s^{-1})/\eta(1000s^{-1})$ a 240 °C	13,3	11,6	12,1	14,8	11,2
Datos de DMA (190 °C)		η* = 6707 Pa*s a G* = 2,413 kPa; η* = 6465 Pa*s a G* = 3,232 kPa		η* = 6688 Pa*s a G* = 2,407 kPa; η* = 6472 Pa*s a G* = 3,236 kPa	
GPC					
M_n	9716	18449	11145	14021	15110
M_w	84943	93080	80630	93175	85227
M_z	288665	272788	243944	303823	287035
Índice de polidispersidad (M_w/M_n)	8,74	5,05	7,23	6,65	5,64
M_z/M_w	3,40	2,93	3,03	3,26	3,37
Frecuencia de ramificación - FTIR (sin corregir para el extremo de cadena -CH_3)					
SCB sin corregir/1.000 C	2,5	1,7	2,8	2,2	1,3
Contenido de comonómeros sin corregir (% mol)	0,5	0,3	0,6	0,4	0,3
ID del comonómero	Octeno	octeno	octeno	octeno	octeno

% mol del comonómero medido mediante RMN de ^{13}C					
Ramificaciones de hexilo+(>= 4 átomos de carbono), % mol					
CTREF lenta					
$CDBI_{50}$(%)	75,2	86,2	79,7	80,4	77,8
DSC					
Pico de fusión primario (ºC)	128,3	129,8	127,9	128,4	130,7
Calor de fusión (J/g)	207,3	208,5	211,1	205,4	213,8
Cristalinidad (%)	71,48	71,9	72,8	70,82	73,73
Otras propiedades					
Extraíbles en hexano (% en p)	0,33	0,25	0,38	0,27	0,24
VICAT oft. Pt. (°C) - Placa	125,4	128,2	125,2	126,2	128,4
Temperatura de deflexión térmica [C] a 66 PSI	69,8	68,2	66,8	69	77,6

TABLA 3

Propiedades del componente de polietileno									
N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 7
Densidad (g/cm^3)	0,9534	0,9523	0,9526	0,952	0,953	0,9524	0,9523	0,9532	0,9534
I_2 (g/10 min.)	1,88	0,625	1,42	1,92	0,68	1,69	1,5	1,78	2,05
Exponente de tensión	1,41	1,38	1,36	1,38	1,38	1,38	1,4	1,37	1,34
MFR (I_{21}/I_2)	56,9	51,2	50,5	77,1	73,2	61	54,8	55,6	55
Mw/Mn	6,37	4,9	6,34	7,82	8,39	8,16	6,63	8,74	7,23
1er Copolímero de etileno									
% en peso	0,43	0,43	0,433	0,426	0,449	0,455	0,454	0,454	0,453
Mw	162400	214300	176200	169500	213200	165100	168100	162700	157200
I_2 (g/10 min.)	0,13	0,05	0,10	0,11	0,05	0,13	0,12	0,13	0,15
Densidad 1, d1 (g/cm^3)	0,9389	0,9356	0,9334	0,9382	0,9363	0,9325	0,9302	0,9322	0,9316
SCB1 por 1.000 C	0,15	0,13	1,07	0,18	0,06	1,57	2,24	1,71	2,02
% mol de octeno	0,03	0,03	0,21	0,04	0,01	0,31	0,45	0,34	0,40
2º Copolímero de etileno									
% en peso	0,57	0,57	0,567	0,574	0,551	0,545	0,546	0,546	0,547
Mw	18500	25600	17300	11700	14300	11100	14900	12100	11400
I_2 (g/10 min.)	736	190	979	5082	2148	6318	1817	4419	5739
Densidad 2, d2 (g/cm^3)	0,9559	0,9522	0,9528	0,9559	0,9565	0,9614	0,9555	0,959	0,9577
SCB2 por 1.000 C	1,06	1,37	2,16	2,1	1,42	0,63	1,64	1,08	1,59
% mol de octeno	0,21	0,27	0,43	0,42	0,28	0,13	0,33	0,22	0,32
Estimado (d2 - d1), g/cm^3	0,017	0,0166	0,0194	0,0177	0,0202	0,0289	0,0253	0,0268	0,0261
Estimado (SCB2 - SCB1)	0,91	1,24	1,09	1,92	1,36	-0,94	-0,6	-0,63	-0,43
SCB1/SCB2	0,14	0,09	0,50	0,09	0,04	2,5	1,37	1,58	1,27

TABLA 4

Propiedades de la placa

N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental					
Cond. de ESCR B a 10 % (h)	<24	<24	<24	<24	<24
Propiedades de flexión (placas)					
Modo. secant. flexión 1 % (MPa)	1035	1070	1198	1062	1201
Modo. secant. flexión del 1 % (MPa) Dev.	25	37	38	34	41
Modo. secant. flexión 2% (MPa)	877	906	1011	904	1002
Modo. secant. flexión del 2% (MPa) Dev.	19	29	22	28	32
Resistencia a la flexión (MPa)	31,5	33,4	35,1	33	35,5
Dv. resistencia a la flexión (MPa)	0,6	0,7	0,4	0,9	0,6
Propiedades de tensión (placas)					
Alargamiento elástico (%)	10,2	10,3	10	10,3	10,2
Dev. del alargamiento elástico (%)	0,8	1	0	0,3	0,4
Límite elástico (MPa)	26,6	25,4	26,3	25,7	26,9
Dev. límite elástico (MPa)	0,3	0,4	0,6	0,6	0,3
Alarg. final (%)	920	1003	858	535	800
Dev. alarg. final (%)	94,6	23,7	37	167,4	86,1
Resistencia final (MPa)	21,5	33,8	21,4	14,8	20,7
Dev. resistencia final (MPa)	4,1	1,1	1,8	0,7	6,7
Mod. sec.1 % (MPa)	1374	1138	1294	1244	1237
Dev. Mod. secant. 1 % (MPa)	. 276,4	210,8	188	47,1	83
Mod. sec. 2 % (MPa)	937	834	900	858	888
Dev. Mod. secant. 2% (MPa)	71	61	44	24	47
Propiedades de impacto (placas)					
Impacto Izod con entalla (J/m)	76	139	64,1	69,4	97,1
IZOD DV (J/m)	7	7	5,3	6,9	2,8

TABLA 4 CONTINUACIÓN

Propiedades de la placa

N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental					
Cond. de ESCR B a 10% (h)	196	309	23	212	86
Propiedades de flexión (placas)					
Modo. secant. flexión 1 % (MPa)	1372	1274	1247	1267	1295
Modo. secant. flexión del 1 % (MPa) Dev.	87	39	44	19	23
Modo. secant. flexión 2% (MPa)	1167	1064	1035	1060	1085
Modo. secant. flexión del 2% (MPa) Dev.	45	29	33	14	21
Resistencia a la flexión (MPa)	40,4	37,5	36,7	37,1	37,3
Dv. resistencia a la flexión (MPa)	1	0,8	0,4	0,3	0,4
Propiedades de tensión (placas)					
Alargamiento elástico (%)	9	9	10	8	10
Dev. del alargamiento elástico (%)	1	1	1	0	0
Límite elástico (MPa)	28,5	26	25,6	26,4	26,3
Dev. límite elástico (MPa)	0,3	0,2	0,1	0,3	0,3
Alarg. final (%)	870	701	988	762	891
Dev. alarg. final (%)	69	106	58	98	23
Resistencia final (MPa)	26,8	21,8	32,2	24,7	33,3
Dev. resistencia final (MPa)	5,5	6,8	1,9	7,4	2
Mod. sec. 1 % (MPa)	1696	1483	1256	1331	1230
Dev. Mod. secant. 1 % (MPa)	279	121	333	241	90
Mod. sec. 2% (MPa)	1118	973	880	939	913
Dev. Mod. secant. 2% (MPa)	90	33	88	62	34
Propiedades de impacto (placas)					
Impacto Izod con entalla (J/m)	80,1	74,7	69,4	69,4	80,1
IZOD DV (J/m)	5,3	0,0	0,0	0,0	2,7

TABLA 4 CONTINUACIÓN

Propiedades de la placa

N.º de ejemplo	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9
Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental					
Cond. de ESCR Bat 10 % (h)	83	60	73	157	24
Propiedades de flexión (placas)					
Modo. secant. flexión 1 % (MPa)	1304	1240	1318	1260	1402
Modo. secant. flexión del 1 % (MPa) Dev.	57	31	37	25	48
Modo. secant. flexión 2% (MPa)	1092	1026	1098	1049	1159
Modo. secant. flexión del 2% (MPa) Dev.	40	26	24	15	35
Resistencia a la flexión (MPa)	37,6	36,1	38,2	36,9	39,8
Dv. resistencia a la flexión (MPa)	0,8	0,6	0,3	0,6	1,1
Propiedades de tensión (placas)					
Alargamiento elástico (%)	9	10	8	9	10
Dev. del alargamiento elástico (%)	0	0	0	1	0
Límite elástico (MPa)	26,4	25,6	26,9	26,1	28,2
Dev. límite elástico (MPa)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6
Alarg. final (%)	862	974	766	836	923
Dev. alarg. final (%)	47	35	130	103	104
Resistencia final (MPa)	29,7	36,3	22,9	29,6	26,9
Dev. resistencia final (MPa)	2,7	1,5	7	5,5	6,9
Mod. sec. 1 % (MPa)	1197	1333	1429	1395	1367
Dev. Mod. secant. 1 % (MPa)	128	213	183	217	190
Mod. sec. 2% (MPa)	881	893	979	934	966
Dev. Mod. secant. 2% (MPa)	40	70	52	73	67
Propiedades de impacto (placas)					
Impacto Izod con entalla (J/m)	64,1	128,1	64,1	80,1	90,7
IZOD DV (J/m)	2,1	5,3	0,0	0,0	5,3

Como se puede apreciar a partir de los datos proporcionados en las Tablas 2, 3 y 4, las composiciones de polietileno de la invención (ejemplos de la invención 1-9) que tienen una relación de ramificación de cadena corta SCB1/SCB2 mayor que 0,5, tienen propiedades de ESCR B mejoradas mientras mantienen buena procesabilidad.

Índice de adelgazamiento por cizalladura

Como se muestra en la Figura 1, las composiciones de polietileno de la invención 1, 3, 5, 6 y 8 no satisfacen la ecuación $SHI_{(1,100)} \geq -10,58$ (log I_2 de la composición de polietileno en g/10 min)/(g/10 min) + 12,94, que es una propiedad de las mezclas enseñadas en el documento WO 2006/048253. Como se muestra en la Figura 1, las composiciones de polietileno de la invención 1, 3, 5, 6 y 8 no satisfacen la ecuación:

$$SHI_{(1,100)} \geq -5,5 \text{ (log } I_2 \text{ de la composición de polietileno en g/10 min)/(g/10 min) + 9}$$

que es una propiedad de las mezclas enseñadas en el documento WO 2006/048254.

Aplicabilidad industrial

Se describen composiciones poliméricas que son adecuadas para uso en aplicaciones de moldeo por compresión o moldeo por inyección. Las composiciones poliméricas son especialmente adecuadas para su uso en la fabricación de tapas y cierres para botellas, que incluyen cierres de tapas de rosca para botellas de bebidas carbonatadas.

REIVINDICACIONES

1. Un cierre para botellas, comprendiendo dicho cierre una composición de polietileno bimodal que comprende:

(1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión $I_{2,}$ inferior a 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n, inferior a 3,0; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm^3; y
(2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2, de 100 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 de dicho primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,967 g/cm^3;

en donde el peso molecular promedio en peso M_w del primer copolímero de etileno es superior al peso molecular promedio en peso M_w del segundo copolímero de etileno; la densidad de dicho segundo copolímero de etileno es menos de 0,037 g/cm^3 mayor que la densidad de dicho primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 0,5; y en donde la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n, de 3 a 11; una densidad de al menos 0,949 g/cm^3; un índice de fusión I_2, de 0,4 a 5,0 g/10 min; un Mz inferior a 400.000; una condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) de al menos 20 horas, calculado de acuerdo con la norma ASTM D1693; y satisface la siguiente relación:

$$Log_{10}[I_6/I_2]/Log_{10}[6,48/2,16] < 1,50$$

en la que I_2 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 2,16 kg, e I_6 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 6,48 kg.

2. El cierre de la reivindicación 1, en el que la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho segundo copolímero de etileno (SCB2) es al menos 1,0 o es al menos 1,5.

3. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicha composición de polietileno bimodal tiene una Condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) de al menos 120 horas, calculada de acuerdo con la norma ASTM D1693.

4. El cierre de la reivindicación 1, en el que:

dicha composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n, de 4,5 a 9,5.

5. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicha composición de polietileno bimodal tiene índice de fusión I_2 de 0,4 a 3,0 g/10 min.

6. El cierre de la reivindicación 1, en el que:

dicho primer copolímero de etileno tiene una densidad de 0,925 a 0,950 g/cm^3.

7. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicho segundo copolímero de etileno tiene una densidad de menos de 0,965 g/cm^3.

8. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicha composición de polietileno bimodal tiene una densidad de 0,951 a 0,957 g/cm^3.

9. El cierre de la reivindicación 1, en el que la densidad de dicho segundo copolímero de etileno es menos de 0,031 g/cm^3 mayor que la densidad de dicho primer copolímero de etileno.

10. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicho segundo copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2 de más de aproximadamente 1500 g/10 min.

11. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicha composición de polietileno bimodal tiene un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) superior al 65 %.

12. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicha composición de polietileno bimodal comprende:

del 30 al 60 % en peso de dicho primer copolímero de etileno; y
del 70 al 40 % en peso de dicho segundo copolímero de etileno.

13. El cierre de la reivindicación 1, en el que:

la composición de polietileno bimodal comprende además un agente de nucleación.

14. El cierre de la reivindicación 1, en el que dichos primero y segundo copolímeros de etileno son copolímeros de etileno y 1-octeno.

15. El cierre de la reivindicación 1, en donde dicho cierre es una tapa de rosca.

16. Un proceso para preparar una composición de polietileno bimodal, comprendiendo dicha composición de polietileno bimodal:

(1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 inferior a 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n, inferior a 3,0; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm^3; y
(2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 de 100 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 de dicho primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,967 g/cm^3;

en donde el peso molecular promedio en peso M_w del primer copolímero de etileno es superior al peso molecular promedio en peso M_w del segundo copolímero de etileno; la densidad de dicho segundo copolímero de etileno es menos de 0,037 g/cm^3 mayor que la densidad de dicho primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 0,5. y en donde la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n, de 3 a 11; una densidad de al menos 0,949 g/cm^3; un índice de fusión I_2 de 0,4 a 5,0 g/10 min; un Mz inferior a 400.000; una condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) de al menos 20 horas, calculado de acuerdo con la norma ASTM D1693; y satisface la siguiente relación:

$$Log_{10}[I_6/I_2]/Log_{10}[6,48/2,16] < 1,50;$$

comprendiendo dicho proceso poner en contacto al menos un sistema de catalizador de polimerización de sitio único con etileno y al menos una alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización;

en donde I_2 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 2,16 kg, e I_6 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 6,48 kg.

17. Una composición de polietileno bimodal que comprende:

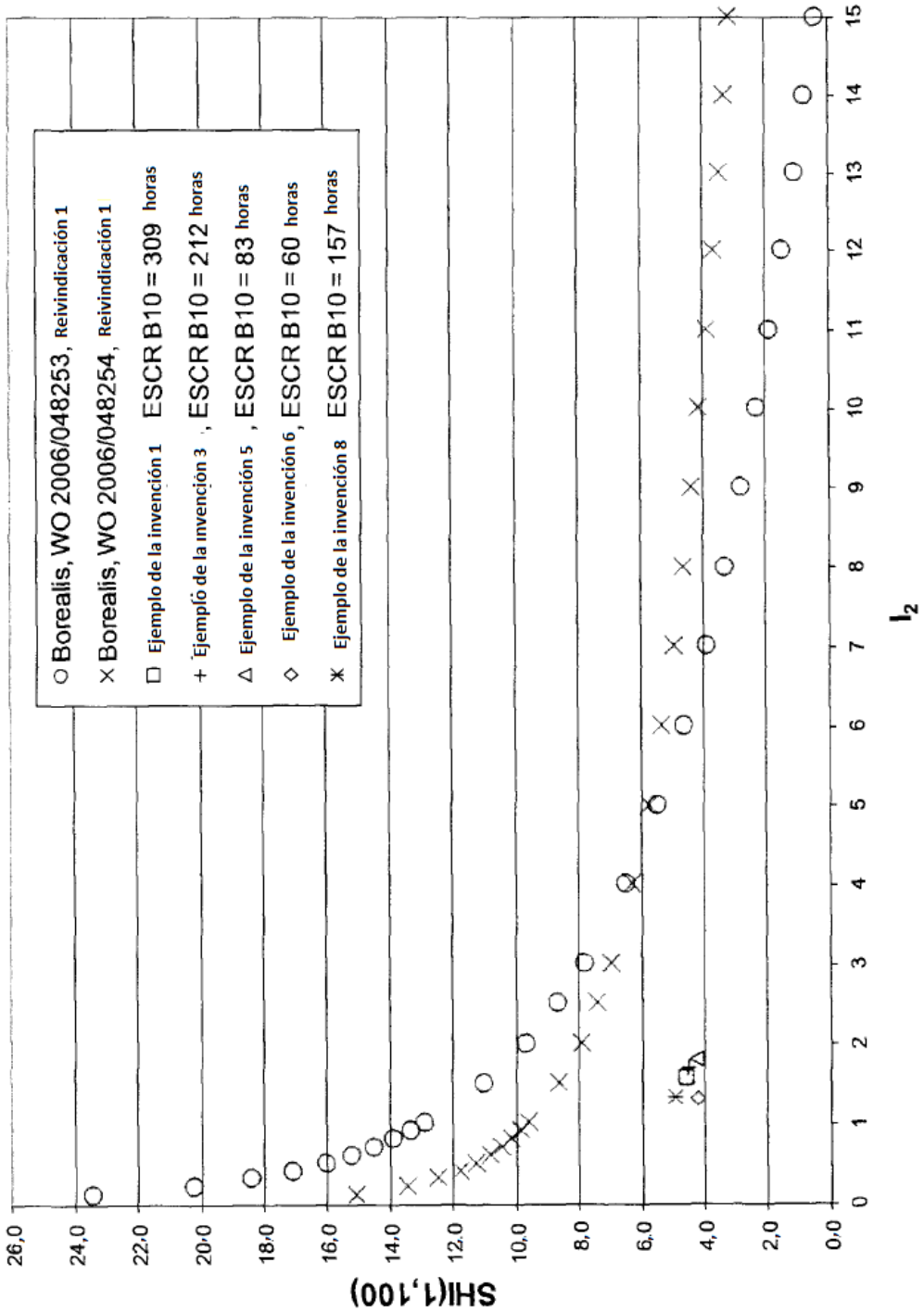
(1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 inferior a 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n, inferior a 3,0; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm^3; y
(2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 de 100 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 de dicho primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,967 g/cm^3;

en donde el peso molecular promedio en peso M_w del primer copolímero de etileno es superior al peso molecular promedio en peso M_w del segundo copolímero de etileno; la densidad de dicho segundo copolímero de etileno es menos de 0,037 g/cm^3 mayor que la densidad de dicho primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 0,5. y en donde la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n, de 3 a 11; una densidad de al menos 0,949 g/cm^3; un índice de fusión I_2 de 0,4 a 5,0 g/10 min; un Mz inferior a 400.000; una condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) de al menos 20 horas, calculado de acuerdo con la norma ASTM D1693; y satisface la siguiente relación:

$$Log_{10}[I_6/I_2]/Log_{10}[6,48/2,16] < 1,50$$

en la que I_2 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 2,16 kg, e I_6 es el índice de fusión medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 ºC usando un peso de 6,48 kg.

FIG. 1


○ Borealis, WO 2006/048253, Reivindicación 1
× Borealis, WO 2006/048254, Reivindicación 1
□ Ejemplo de la invención 1 ESCR B10 = 309 horas
+ Ejemplo de la invención 3 , ESCR B10 = 212 horas
△ Ejemplo de la invención 5 , ESCR B10 = 83 horas
◇ Ejemplo de la invención 6, ESCR B10 = 60 horas
✱ Ejemplo de la invención 8 ESCR B10 = 157 horas
SHI(1,100)
26,0
24,0
22,0
20,0
18,0
16,0
14,0
12,0
10,0
8,0
6,0
4,0
2,0
0,0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
I2