

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 506**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2015 PCT/EP2015/076252**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16075163**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2015 E 15791649 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3157967**

54 Título: **Resina de polietileno catalizado con metaloceno**

30 Prioridad:

**13.11.2014 EP 14193018**

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

**28.05.2018**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**VANTOMME, AURÉLIEN;  
MAZIERS, ERIC y  
WILLOCQ, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 669 506 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Resina de polietileno catalizado con metaloceno

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una resina de polietileno catalizado con metaloceno, y artículos que comprenden dicha resina de polietileno catalizado con metaloceno.

**Antecedentes de la invención**

El polietileno se ha usado en la producción de diversos productos, tales como tanques y envasado. Algunos ejemplos de tales productos incluyen botellas, tambores, recipientes, y similares.

10 Los tambores y los tanques de polietileno se pueden fabricar fácilmente mediante rotomoldeo. A menudo, estos tambores y tanques se exponen a numerosas tensiones durante su vida útil, y esta exposición puede dar como resultado grietas o rupturas.

15 El ajuste a medida de las propiedades de las poliolefinas, tales como polietileno, para adecuarlas a una aplicabilidad deseada está por lo tanto constantemente en desarrollo. En este caso particularmente, el objeto es desarrollar resina de polietileno que imparta alta rigidez y/o alta resistencia al agrietamiento por tensión medioambiental a artículos fabricados a partir de la misma, en particular artículos rotomoldeados.

**Sumario de la invención**

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metaloceno, en la que la resina de polietileno comprende:

20 de al menos un 25 % a como máximo un 55 % en peso de la fracción A de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 40 g/10 min a como máximo 100 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una densidad de al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno; y  
 25 en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup> según se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a 23 °C; un índice de fluidez MI2 de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 25,0 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 2,6 a como máximo 4,2, siendo M<sub>w</sub> el peso molecular promedio en peso y siendo M<sub>n</sub> el peso molecular promedio en número.

30 De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen características particulares y preferentes de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con las características de las reivindicaciones independientes u otras reivindicaciones dependientes según sea apropiado.

35 La presente invención se describirá adicionalmente a continuación. En los siguientes pasajes, se definen diferentes aspectos de la invención con más detalle. Cada aspecto así definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier aspecto indicado como preferente o ventajoso puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos indicados como preferentes o ventajosos.

**Breve descripción de las figuras**

40 La Figura 1 representa un gráfico que representa un perfil de TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura) (dW/dT (%/°C)) en función de la temperatura para la resina 1 de polietileno de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 2 representa un gráfico que representa un perfil de TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura) (dW/dT (%/°C)) en función de la temperatura para la resina 2 de polietileno de acuerdo con una realización de la presente invención.

45 La Figura 3 representa un gráfico de análisis dinámico reométrico ("RDA") que representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación en cizalla para cuatro resinas de polietileno diferentes de acuerdo con realizaciones de la presente invención, y un ejemplo comparativo.

50 La Figura 4 representa un gráfico de análisis dinámico reométrico ("RDA") que representa el módulo de almacenamiento (G') en función de la velocidad de deformación en cizalla para cuatro resinas de polietileno diferentes de acuerdo con realizaciones de la presente invención, y un ejemplo comparativo.

La Figura 5 representa un gráfico que representa el porcentaje de área de imagen total (Aa, en %) en función de la temperatura infrarroja de la muestra (Tir, en °C) para artículos rotomoldeados preparados con una resina de polietileno de acuerdo con realizaciones de la presente invención, y un ejemplo comparativo.

5 La Figura 6 representa un gráfico que representa el % de contracción 3D de botellas rotomoldeadas que comprenden resinas de polietileno de acuerdo con realizaciones de la invención o una resina comparativa.

La Figura 7 representa un gráfico que representa el nivel de contracción de botellas rotomoldeadas que comprenden resinas de polietileno de acuerdo con realizaciones de la invención o una resina comparativa.

10 La Figura 8 representa un gráfico que representa la energía de ruptura (J) y la energía total (J) a -20 °C y -40 °C, de botellas rotomoldeadas que comprenden resinas de polietileno de acuerdo con realizaciones de la invención o una resina comparativa.

La Figura 9 representa un gráfico que representa la tensión máxima de Von Mises (MPa) en la superficie externa del tanque en función del espesor del tanque; para un tanque que comprende una resina de polietileno de acuerdo con la invención, o resinas comparativas. Las líneas discontinuas horizontales representan el umbral para cada resina.

15 La Figura 10 representa un gráfico que representa la tensión máxima de Von Mises (MPa) en la superficie interna del tanque en función del espesor del tanque; para un tanque que comprende una resina de polietileno de acuerdo con la invención, o resinas comparativas. Las líneas discontinuas horizontales representan el umbral para cada resina.

20 La Figura 11 representa un gráfico que representa el desplazamiento radial máximo (MPa) del tanque en función del espesor del tanque; para un tanque que comprende una resina de polietileno de acuerdo con la invención, o resinas comparativas.

### **Descripción detallada de la invención**

Cuando se describe la invención, los términos usados deben interpretarse de acuerdo con las siguientes definiciones, salvo que el contexto indique otra cosa.

25 Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "uno" y "el" y "la" incluyen tanto referencias en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A modo de ejemplo, "una resina" significa una resina o más de una resina.

30 Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto/a de", tal como se usa en el presente documento, son sinónimos con "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o de extremo abierto y no excluyen miembros adicionales, no citados, elementos o etapas del procedimiento. Se apreciará que la expresión "que comprende", el término "comprende" y la expresión "comprendido por", tal y como se usan en el presente documento comprenden la expresión "que consiste en", el término "consiste" y la expresión "consiste en".

35 La cita de los intervalos numéricos por criterios de valoración incluye todos los números enteros y, cuando sea adecuado, fracciones subsumidas en este intervalo (por ejemplo de 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se refiere a, por ejemplo, un número de elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando hace referencia a, por ejemplo, mediciones). La cita de los criterios de valoración también incluye los propios valores del criterio de valoración (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Se pretende que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento incluya todos los subintervalos subsumidos en el mismo.

40 Todas las referencias citadas en la presente memoria descriptiva se incorporan por la presente por referencia en su totalidad. En particular, las enseñanzas de todas las referencias del presente documento a las que se hace referencia específicamente se incorporan por referencia.

45 A lo largo de la presente memoria descriptiva se hace referencia a "una realización" o "la realización" que significa que un rasgo, estructura o característica concreta descrita junto con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. De ese modo, las apariciones de las expresiones "en una realización" o "en la realización" en diferentes puntos a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refieren necesariamente, todas ellas, a la misma realización, aunque puede ser. Además, los rasgos particulares, estructuras o características pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como será evidente para un experto en la materia a partir de la presente divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos pero no otros rasgos incluidos en otras realizaciones, las combinaciones de rasgos de diferentes realizaciones están comprendidas en el ámbito de la invención, y constituyen diferentes realizaciones, como entenderán los expertos en la materia. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las reivindicaciones puede usarse en cualquier combinación.

50 Las declaraciones (rasgos) y realizaciones preferentes de los artículos, resinas y usos de la presente invención se exponen a continuación en el presente documento. Cada una de las declaraciones y realizaciones de la invención

así definida se puede combinar con cualquier otra declaración y/o realizaciones salvo que se indique claramente otra cosa. En particular, cualquier rasgo que se indica que es preferente o ventajoso se puede combinar con cualquier otro rasgo o rasgos o declaraciones que se indica que son preferentes o ventajosos. En el presente documento, la presente invención está capturada en particular por una cualquiera o cualquier combinación de uno o más de los aspectos y realizaciones 1 a 29 numerados a continuación, con cualquier otra declaración y/o realizaciones.

1. Una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metaloceno, en la que la resina de polietileno catalizado con metaloceno comprende:

de al menos un 25 % a como máximo un 55 % en peso de la fracción A de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 40 g/10 min a como máximo 100 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una densidad al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno; y

en la que la resina de polietileno catalizado con metalocenos tiene una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup> según se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a 23 °C; un índice de fluidez MI2 de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 25,0 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg; en la que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de al menos 2,6 a como máximo 4,2, preferentemente de al menos 2,6 a como máximo 4,0, preferentemente de al menos 2,7 a como máximo 3,9, preferentemente de al menos 2,9 a como máximo 3,8, preferentemente de al menos 3,0 a como máximo 3,6, siendo  $M_w$  el peso molecular promedio en peso y siendo  $M_n$  el peso molecular promedio en número.

2. Una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metaloceno, en la que la resina de polietileno catalizado con metaloceno comprende:

de al menos un 45 % a como máximo un 75 % en peso de la fracción B de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, en el que la fracción B tiene una densidad al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la resina de polietileno; y en la que la resina de polietileno catalizado con metaloceno tiene una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup> según se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a 23 °C; un índice de fluidez MI2 de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 25,0 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de al menos 2,6 a como máximo 4,2, preferentemente de al menos 2,6 a como máximo 4,0, preferentemente de al menos 2,7 a como máximo 3,9, preferentemente de al menos 2,9 a como máximo 3,8, preferentemente de al menos 3,0 a como máximo 3,6, siendo  $M_w$  el peso molecular promedio en peso y siendo  $M_n$  el peso molecular promedio en número.

3. Una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metaloceno, en la que la resina de polietileno comprende:

de al menos un 25 % a como máximo un 55 % en peso de la fracción A de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 40 g/10 min a como máximo 100 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una densidad al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno; y

en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup> según se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a 23 °C; un índice de fluidez MI2 de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 25,0 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de al menos 2,6 a como máximo 4,2, siendo  $M_w$  el peso molecular promedio en peso y siendo  $M_n$  el peso molecular promedio en número.

4. Una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metaloceno, en la que la resina de polietileno comprende:

de al menos un 25 % a como máximo un 55 % en peso de la fracción A de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 40 g/10 min a como máximo 100 g/10 min determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una densidad al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno;

en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup> según se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a 23 °C; un índice de fluidez MI2 de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 25,0 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de al menos 2,6 a como máximo 4,2, siendo  $M_w$  el peso molecular promedio en peso y siendo  $M_n$  el peso molecular promedio en número; y

en la que cada fracción se prepara en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie.

5. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 4, en la que la curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de dicha resina comprende al menos un pico que aparece a una temperatura de al menos 97 °C a como máximo 105 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 5,0 % a como máximo un 25,0 %; según se determina usando una velocidad de cristalización de -0,5 °C/min de 95 °C a 35 °C, y un volumen de carga de columna de 1,90 ml, preferentemente según se determina usando las condiciones enumeradas en la Tabla 2.
6. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la declaración 5, en la que la curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de dicha resina comprende dos picos más que tienen los siguientes rasgos:
- un pico 1 que aparece a una temperatura de al menos 87,0 °C a como máximo 93,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 25,0 % a como máximo un 50,0 %;
- un pico 2 que aparece a una temperatura de al menos 94,0 °C a como máximo 98,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 35,0 % a como máximo un 60,0 %.
7. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 5 o 6, en la que la curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de dicha resina tiene un área bajo la curva de como máximo un 5,0 % a una temperatura de 65 °C o inferior, preferentemente como máximo un 4,0 %, preferentemente como máximo un 3,0 %.
8. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 5 a 7, en la que como máximo un 5,0 % en peso de dicha resina de polietileno catalizado con metaloceno eluye en TREF a una temperatura de 65 °C o inferior, preferentemente como máximo un 4,0 % en peso, preferentemente como máximo un 3,0 % en peso calculado basándose en el peso total de las fracciones de polietileno cristalizables, según se determina usando una velocidad de cristalización de -0,5 °C/min de 95 °C a 35 °C, y un volumen de carga de columna de 1,90 ml.
9. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 8, en la que al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno tiene un HLMI de al menos 85,0 g/10 min, preferentemente de al menos 90,0 g/10 min, preferentemente de al menos 100,0 g/10 min, preferentemente de al menos 105,0 g/10 min, según se mide de acuerdo con la norma ISO 1133:1997 condición G 190 °C y con una carga de 21,6 kg.
10. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 9, en la que la fracción A tiene una densidad al menos 0,010 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno, preferentemente al menos 0,015 g/cm<sup>3</sup> mayor, preferentemente al menos 0,020 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno.
11. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 10, en la que la fracción A de polietileno tiene una densidad según se mide en la pelusa de al menos 0,950 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,955 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,958 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,960 g/cm<sup>3</sup>.
12. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1, 2, 4 a 11, en la que la fracción A de polietileno tiene un índice de fluidez MI2 según se mide en la pelusa de al menos 40,0 g/10 min, preferentemente de al menos 45,0 g/10 min.
13. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 12, que comprende de un 45,0 % a como máximo un 75,0 % en peso de la fracción B de polietileno basado en el peso total de la al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno, preferentemente de un 50,0 % a como máximo un 75,0 % en peso, preferentemente de un 55,0 % a como máximo un 70,0 % en peso, preferentemente de un 56,0 % a como máximo un 65,0 % en peso, preferentemente de un 58,0 % a como máximo un 60,0 % en peso.
14. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 13, en la que la fracción B tiene una densidad de al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la resina de polietileno, preferentemente al menos 0,010 g/cm<sup>3</sup> menor, preferentemente al menos 0,014 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno.
15. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 14, en la que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,935 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente como máximo 0,933 g/cm<sup>3</sup>.
16. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 15, en la que la fracción B tiene una densidad de al menos 0,915 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente al menos 0,918 g/cm<sup>3</sup>, al menos 0,920 g/cm<sup>3</sup>, al menos 0,925 g/cm<sup>3</sup>.
17. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 16, que tiene una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,939 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,940 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,949 g/cm<sup>3</sup>.
18. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 17, que tiene un índice de fluidez MI2 preferentemente de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 20,0 g/10 min, preferentemente de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 15,0 g/10 min, preferentemente de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 11,0 g/10 min, preferentemente de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 10,0 g/10 min, preferentemente de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 8,0 g/10 min, preferentemente de al menos 2,5 g/10

min a como máximo 6,0 g/10 min.

19. La resina de polietileno catalizado con metalloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 18, que tiene un índice reológico de ramificación de cadena larga  $g_{reo}$  de como máximo 0,99, por ejemplo como máximo 0,98, por ejemplo como máximo 0,97, por ejemplo como máximo 0,96.

20. La resina de polietileno catalizado con metalloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 19, que tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente que tiene una distribución de peso molecular bimodal.

21. La resina de polietileno catalizado con metalloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 20, en la que cada fracción se prepara en reactores diferentes de al menos dos reactores conectados en serie, preferentemente al menos dos reactores de bucle conectados en serie,

22. La resina de polietileno catalizado con metalloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 21, en la que cada fracción se prepara en reactores diferentes de al menos dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie.

23. La resina de polietileno catalizado con metalloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 22, en la que dicha resina de polietileno catalizado con metalloceno se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:

(a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metalloceno, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina en al menos un primer reactor del bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno, y los opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia del catalizador de metalloceno, e hidrógeno opcional, en dicho primer reactor de bucle de suspensión para producir una primera fracción A de polietileno; y

(b) alimentar la primera fracción A de polietileno a un segundo reactor de bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de bucle de suspensión, y en el segundo reactor de bucle de suspensión polimerizar etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno, y opcionalmente hidrógeno, produciendo de ese modo la resina de polietileno catalizado con metalloceno.

24. La resina de polietileno catalizado con metalloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 23, en la que la resina de polietileno catalizado con metalloceno se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:

(a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metalloceno, opcionalmente hidrógeno, en al menos un primer reactor de bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno, en presencia del catalizador de metalloceno, e hidrógeno opcional, en dicho primer reactor de bucle de suspensión para producir una primera fracción A de polietileno; y

(b) alimentar la primera fracción A de polietileno a un segundo reactor de bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de bucle de suspensión, y en el segundo reactor de bucle de suspensión polimerizar etileno, y uno o más comonómeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno, y opcionalmente hidrógeno, produciendo de ese modo la resina de polietileno catalizado con metalloceno.

25. La resina de polietileno catalizado con metalloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 24, en la que la fracción A es un homopolímero de etileno y la fracción B es un copolímero de etileno.

26. Artículo que comprende la resina de polietileno catalizado con metalloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 25.

27. El artículo de acuerdo con la declaración 26, en el que el artículo se produce mediante una técnica de procesamiento de polímeros seleccionada entre el grupo que comprende rotomoldeo, moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, colada de película, impresión 3D, extrusión, y termoformación.

28. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 26 o 27, en el que dicho artículo es un artículo rotomoldeado.

29. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 26 a 28, en el que el artículo es un tanque, un bidón, un recipiente, una papelera, una cuba, un depósito, una lata, una cisterna, o botella, un barco o partes del mismo, flotadores, boyas, fibras, tapas y cierre, película colada, partes estructurales.

La presente invención se refiere a una resina de polietileno catalizado con metalloceno que comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metalloceno, en la que la resina de polietileno comprende: de al menos un 25 % a como máximo un 55 % en peso de la fracción A de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 40 g/10 min a como máximo 100 g/10 min determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una densidad al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno; en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup> según se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a 23 °C; un índice de fluidez MI2 de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 25,0 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 2,6 a como máximo 4,2, siendo Mw el peso molecular promedio en peso y siendo Mn el peso molecular promedio en número. Preferentemente, la resina de polietileno comprende: de al menos un 25 % a como máximo un 55 % en peso de la fracción A de polietileno basado en el peso total de la resina

de polietileno, en la que la fracción A tiene una densidad al menos  $0,005 \text{ g/cm}^3$  mayor que la densidad de la resina de polietileno; en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos  $0,938 \text{ g/cm}^3$  a como máximo  $0,950 \text{ g/cm}^3$  según se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ; un índice de fluidez MI2 de al menos  $2,5 \text{ g/10 min}$  a como máximo  $25,0 \text{ g/10 min}$  según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una carga de  $2,16 \text{ kg}$ , y una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de al menos  $2,6$  a como máximo  $4,2$ , siendo  $M_w$  el peso molecular promedio en peso y siendo  $M_n$  el peso molecular promedio en número. La expresión "resina de polietileno" como se usa en el presente documento se refiere a la pelusa o polvo de polietileno que se extruye, y/o funde y/o convierte en microgránulos y se puede producir a través de formación de compuesto y homogeneización de la resina de polietileno como se enseña en el presente documento, por ejemplo, con equipo de mezcla y/o extrusora.

El término "pelusa" o "polvo" como se usa en el presente documento se refiere al material de polietileno con la partícula de catalizador dura en el núcleo de cada grano y se define como el material de polímero después de que salga del reactor de polimerización (o el reactor de polimerización final en el caso de múltiples reactores conectados en serie).

En algunas realizaciones, la fracción A tiene una densidad según se mide en el material de polímero después de que salga del reactor de polimerización de al menos  $0,005 \text{ g/cm}^3$  mayor que la densidad de la resina de polietileno, preferentemente al menos  $0,010 \text{ g/cm}^3$  mayor, preferentemente al menos  $0,015 \text{ g/cm}^3$  mayor, preferentemente al menos  $0,020 \text{ g/cm}^3$  mayor que la densidad de la al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno. En algunas realizaciones, la fracción A tiene una densidad según se mide en el material de polímero después de que salga del reactor de polimerización de al menos  $0,950 \text{ g/cm}^3$ ; preferentemente de al menos  $0,955 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente de al menos  $0,958 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente de al menos  $0,960 \text{ g/cm}^3$ . En algunas realizaciones, la fracción A tiene un índice de fluidez MI2 según se mide en el material de polímero después de que salga del reactor de polimerización de al menos  $25,0 \text{ g/10 min}$ , preferentemente al menos  $30,0 \text{ g/10 min}$ , preferentemente de al menos  $35,0 \text{ g/10 min}$ , preferentemente de al menos  $40,0 \text{ g/10 min}$ , preferentemente de al menos  $45,0 \text{ g/10 min}$ .

En una realización preferente, la resina de polietileno catalizado con metaloceno tiene una distribución de peso molecular multimodal. En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno tiene una distribución de peso molecular bimodal.

Como se usa en el presente documento, la expresión "polietileno monomodal" o "polietileno con una distribución de peso molecular monomodal" se refiere a polietileno que tiene un máximo en su curva de distribución de peso molecular, que también se define como curva de distribución unimodal. Como se usa en el presente documento, la expresión "polietileno con una distribución de peso molecular bimodal" o "polietileno bimodal" significa, polietileno que tiene una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución de peso molecular unimodales, y se refiere a un producto de polietileno que tiene dos poblaciones distintas pero posiblemente solapadas de macromoléculas de polietileno que tienen cada una pesos moleculares promedio en peso diferentes. La expresión "polietilenos con una distribución de peso molecular multimodal" o "polietilenos multimodales" significa polietilenos con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente más de dos curvas de distribución unimodales, y se refiere a un producto de polietileno que tiene dos o más poblaciones distintas pero posiblemente solapadas de macromoléculas de polietileno que tienen cada una pesos moleculares promedio en peso diferentes. La resina de polietileno multimodal puede tener una distribución de peso molecular "monomodal aparente", que es una curva de distribución de peso molecular con un pico individual y ningún reborde. No obstante, la resina de polietileno aún será multimodal si comprende dos poblaciones distintas de macromoléculas de polietileno que tienen cada una pesos moleculares promedio en peso diferentes, como se ha definido anteriormente, por ejemplo cuando las dos poblaciones distintas se prepararon en diferentes reactores y/o en diferentes condiciones.

La resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente bimodal, se puede producir mediante polimerización de etileno y uno o más comonómeros opcionales, opcionalmente hidrógeno, en presencia de un sistema de catalizador de metaloceno.

Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que causa un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores apropiados para la polimerización de etileno a polietileno. La presente invención se refiere especialmente a polietileno preparado en presencia de catalizador de metaloceno. Como se usa en el presente documento, las expresiones "resina de polietileno catalizado con metaloceno", y "polietileno catalizado con metaloceno" son sinónimas y se usan de forma intercambiable y se refieren a un polietileno preparado en presencia de un catalizador de metaloceno.

La expresión "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que comprende átomos metálicos unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del Grupo IV de la tabla periódica, tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos por uno o más grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. La estructura y la geometría del metaloceno pueden variar para adaptarse a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un único sitio metálico, que permite un mayor control de la ramificación y la distribución de peso

molecular del polímero. Los monómeros se introducen entre el metal y la cadena de crecimiento de polímero.

En una realización de la presente invención, el catalizador de metaloceno es un compuesto de fórmula (I) o (II)



en la que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos sin puente y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos con puente;

en la que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes entre sí;

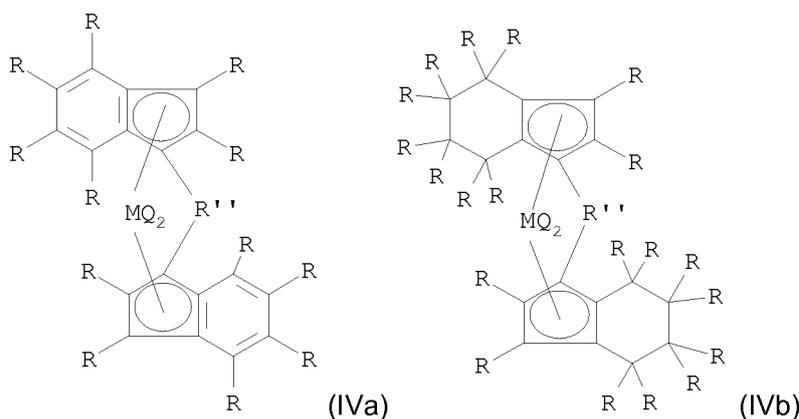
en la que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en la que cada Ar se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo (IND), tetrahidroindenilo (THI), y fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionado cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, SiR<sub>3</sub> en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl, y P;

en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, y vanadio; y preferentemente es circonio;

en la que cada Q se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl, y P; y

en la que R'' es un grupo o resto divalente que forma un puente con los dos grupos Ar seleccionado entre el grupo que consiste en alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, germanio, silicio, siloxano, alquilfosfina, y una amina, y en la que dicho R'' está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente cada uno entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, SiR<sub>3</sub> en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl, y P.

Preferentemente, el metaloceno comprende un componente de bis-indenilo con puente y/o bis-indenilo tetrahidrogenado con puente. En algunas realizaciones, el metaloceno se puede seleccionar entre una de las siguientes fórmulas (IVa) o (IVb):



en la que cada R en las fórmulas (IVa) o (IVb) es igual o diferente y se selecciona independientemente entre hidrógeno o XR<sub>v</sub>, en la que X se elige entre el grupo 14 de la tabla periódica (preferentemente carbono), oxígeno o nitrógeno y cada R' es igual o diferente y se elige entre hidrógeno o un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y v + 1 es la valencia de X, preferentemente R es un halógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, grupo terc-butilo; R'' es un puente estructural entre los dos indenilos o indenilos tetrahidrogenados que comprende un radical alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un dialquil germanio, silicio o siloxano, o un radical alquilfosfina o amina; Q es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno, preferentemente Q es F, Cl o Br; y M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica o vanadio.

Cada componente de indenilo o tetrahidroindenilo puede estar sustituido con R de forma igual o diferente entre sí en una o más posiciones de cualquiera de los anillos condensados. Cada sustituyente se elige independientemente.

Si el anillo de ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos que afecten a

la coordinación del monómero de olefina al metal M. Cualquier sustituyente  $\text{XR}'_v$  en el anillo de ciclopentadienilo es preferentemente metilo. Más preferentemente, al menos uno y lo más preferentemente los dos anillos de ciclopentadienilo están sin sustituir.

- 5 En una realización particularmente preferente, el metaloceno comprende un bis-indenilo sin sustituir con puente y/o bis-indenilo tetrahidrogenado, es decir, todos los R son hidrógenos. Más preferentemente, el metaloceno comprende un bis-indenilo tetrahidrogenado sin sustituir con puente.

10 Algunos ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero sin limitación, dicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ), dicloruro de bis(ciclopentadienil) titanio ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ), dicloruro de bis(ciclopentadienil) hafnio ( $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ ); dicloruro de bis(tetrahidroindenil) circonio, dicloruro de bis(indenil) circonio, y dicloruro de bis(n-butyl-ciclopentadienil) circonio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil) circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) circonio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) circonio, y dicloruro de dimetilmetilen [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) circonio. Lo más preferentemente el metaloceno es dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil)circonio o difluoruro de etilen-bis(tetrahidroindenil)circonio.

15 Como se usa en el presente documento, la expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  lineal o ramificado; cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ; arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ ; alquilarilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  y arilalquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ , o cualquier combinación de los mismos. Los grupos hidrocarbilo ejemplares son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo, y fenilo.

20 Como se usa en el presente documento, la expresión "hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a un resto con la fórmula hidrocarbilo-O-, en la que el hidrocarbilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se describe en el presente documento. Los grupos hidrocarbilo preferentes se seleccionan entre el grupo que comprende alquiloxi, alqueniloxi, grupos cicloalquiloxi o aralcoxi.

25 Como se usa en el presente documento, el término "alquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarburo saturado lineal o ramificado unido mediante enlaces individuales carbono-carbono que tiene 1 o más átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando se usa el subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. De ese modo, por ejemplo, alquilo  $\text{C}_{1-12}$  significa un alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, pentilo y sus isómeros de cadena, hexilo y sus isómeros de cadena, heptilo y sus isómeros de cadena, octilo y sus isómeros de cadena, nonilo y sus isómeros de cadena, decilo y sus isómeros de cadena, undecilo y sus isómeros de cadena, dodecilo y sus isómeros de cadena. Los grupos alquilo tienen la fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .

35 Como se usa en el presente documento, el término "cicloalquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo cíclico saturado o parcialmente saturado. Los grupos cicloalquilo tienen la fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ . Cuando se usa el subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. De ese modo, algunos ejemplos de cicloalquilo  $\text{C}_{3-6}$  incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, o ciclohexilo.

40 Como se usa en el presente documento, el término "arilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical obtenido partir de un anillo aromático, tal como fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidro-naftilo. Cuando se usa el subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener.

45 Como se usa en el presente documento, el término "alquilarilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo arilo como se define en el presente documento, en el que un átomo de hidrógeno está reemplazado con un alquilo como se define en el presente documento. Cuando se usa el subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo o subgrupo nombrado.

50 Como se usa en el presente documento, el término "arilalquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo alquilo como se define en el presente documento, en el que un átomo de hidrógeno está reemplazado con un arilo como se define en el presente documento. Cuando se usa el subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Algunos ejemplos de radicales aril  $\text{C}_{6-10}$ alquilo  $\text{C}_{1-6}$  incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo, y similares.

55 Como se usa en el presente documento, el término "alquileno", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a grupos alquilo que son divalentes, es decir, con dos enlaces individuales para unión a otros dos grupos. Los grupos alquileno pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos como se indica en el presente documento. Algunos ejemplos no limitantes de grupos alquileno incluyen metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), etileno ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ), metilmetileno ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ), 1-metiletileno ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$ ), n-propileno ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ), 2-metilpropileno ( $-\text{CH}_2-$

CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), 3-metilpropileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-), n-butileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2-metilbutileno (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4-metilbutileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-), pentileno y sus isómeros de cadena, hexileno y sus isómeros de cadena, heptileno y sus isómeros de cadena, octileno y sus isómeros de cadena, nonileno y sus isómeros de cadena, decileno y sus isómeros de cadena, undecileno y sus isómeros de cadena, dodecileno y sus isómeros de cadena. Cuando se usa el subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Por ejemplo, alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> se refiere a un alquileno que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono.

Los átomos de halógeno ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor y yodo, en los que son preferentes flúor y cloro.

Los catalizadores de metaloceno usados en el presente documento se proporcionan preferentemente sobre un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido orgánico o inorgánico inerte, que es no reactivo químicamente con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Los materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-óxido de magnesio y sílice-alúmina. Los materiales de soporte preferentes son sílice, alúmina y óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13. Los ejemplos preferentes de dichos óxidos mixtos son sílice-alúminas. Lo más preferente es un compuesto de sílice. En una realización preferente, el catalizador de metaloceno se proporciona sobre un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, ahumada u otra forma.

En algunas realizaciones, el soporte del catalizador de metaloceno es un soporte poroso, y preferentemente un soporte de sílice porosa que tiene un área superficial comprendida entre 200 m<sup>2</sup>/g y 900 m<sup>2</sup>/g. En otra realización, el soporte del catalizador de polimerización es un soporte poroso, y preferentemente un soporte de sílice porosa que tiene un volumen medio de poro comprendido entre 0,5 ml/g y 4 ml/g. En otra realización más, el soporte del catalizador de polimerización es un soporte poroso, y preferentemente un soporte de sílice porosa que tiene un diámetro medio de poro comprendido entre 50 Å y 300 Å, y preferentemente entre 75 Å y 220 Å.

Preferentemente, el catalizador de metaloceno soportado está activado. El cocatalizador, que activa el componente de catalizador de metaloceno, puede ser cualquier cocatalizador conocido para este fin tal como un cocatalizador que contiene aluminio, un cocatalizador que contiene boro o un catalizador fluorado. El cocatalizador que contiene aluminio puede comprender un alumoxano, un alquil aluminio, un ácido de Lewis y/o un soporte catalítico fluorado.

En algunas realizaciones, se usa alumoxano como agente activante para el catalizador de metaloceno. El alumoxano se puede usar junto con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización.

Como se usa en el presente documento, los términos "alumoxano" y "aluminoxano" se usan de forma intercambiable, y se refieren a una sustancia, que es capaz de activar el catalizador de metaloceno. En algunas realizaciones, los alumoxanos comprenden alquil alumoxanos lineales y/o cíclicos oligoméricos. En una realización adicional, el alumoxano tiene una fórmula (V) o (VI)  
 $R^a-(Al(R^a)-O)_x-AlR^a_2$  (V) para alumoxanos lineales, oligoméricos; o  
 $(-Al(R^a)-O)_y$  (VI) para alumoxanos cíclicos, oligoméricos  
 en la que x es 1-40, y preferentemente 10-20;  
 en la que y es 3-40, y preferentemente 3-20; y  
 en la que cada R<sup>a</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, y es preferentemente metilo. En una realización preferente, el alumoxano es metilalumoxano (MAO).

En una realización preferente, el catalizador de metaloceno es un catalizador de metaloceno-alumoxano soportado que comprende un metaloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice porosa. Preferentemente, el catalizador de metaloceno es un catalizador de bis-indenilo con puente y/o un catalizador de bis-indenilo tetrahidrogenado con puente.

Se pueden usar uno o más aluminioalquilos representados por la fórmula  $AlR^b_x$  como cocatalizador adicional, en la que R<sup>b</sup> es igual o diferente y se selecciona entre halógenos o entre grupos alcoxi o alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y x es de 1 a 3. Algunos ejemplos no limitantes son trietilaluminio (TEAL), tri-iso-butilaluminio (TIBAL), trimetilaluminio (TMA), y metil-metiletilaluminio (MMEAL). Son especialmente adecuados los trialquilaluminios, siendo el más preferente triisobutilaluminio (TIBAL) y trietilaluminio (TEAL).

La polimerización de etileno adecuada incluye pero no se limita a homopolimerización de etileno, o copolimerización de etileno y un comonómero de 1-olefina superior.

Como se usa en el presente documento, el término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para polimerizarse con un monómero de alfa-olefina. Los comonómeros pueden comprender, pero sin limitación, alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, y 1-eicoseno. En algunas realizaciones de la presente invención, dicho comonómero es 1-hexeno.

- En una realización preferente, la fracción A es un homopolímero de etileno. En una realización preferente, la fracción B es un copolímero de etileno. La expresión "copolímero de etileno" como se usa en el presente documento pretende incluir polímeros que consisten básicamente en unidades de repetición que derivan de etileno y al menos un comonomero de alfa olefina C3-C20 distinto, preferentemente el comonomero es 1-hexeno. La expresión "homopolímero de etileno" como se usa en el presente documento pretende incluir polímeros que consisten básicamente en unidades de repetición que derivan de etileno. Los homopolímeros pueden comprender, por ejemplo, al menos un 99,8 %, preferentemente un 99,9 % en peso de unidades de repetición que derivan de etileno.
- Preferentemente, la resina de polietileno se prepara en dos o más reactores conectados en serie. En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno comprende dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metaloceno, en la que cada fracción se prepara en reactores diferentes de dos reactores conectados en serie.
- La resina de polietileno catalizado con metaloceno se obtiene preferentemente operando los al menos dos reactores en condiciones de polimerización diferentes.
- La resina de polietileno catalizado con metaloceno se puede preparar en fase gaseosa, de solución o de suspensión. Se usa preferentemente polimerización en suspensión para preparar la composición de resina de polietileno, preferentemente en un reactor de bucle de suspensión o un reactor agitado continuamente.
- Preferentemente, la resina de polietileno catalizado con metaloceno se prepara en dos o más reactores conectados en serie, que comprenden al menos un primero y al menos un segundo reactores, preferentemente reactores de bucle, más preferentemente reactores de bucle de suspensión, lo más preferentemente reactores de bucle llenos de líquido en presencia de catalizadores de metaloceno iguales o diferentes. El procedimiento de polimerización más preferente se realiza en dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie, ventajosamente reactores de bucle llenos de líquido, es decir, un reactor de bucle doble.
- Como se usa en el presente documento, las expresiones "reactor de bucle" y "reactor de bucle de suspensión" se pueden usar intercambiamente en el presente documento.
- El catalizador se añade preferentemente al reactor de bucle como suspensión de catalizador. Como se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de catalizador" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente. Las partículas sólidas pueden suspenderse en el diluyente, ya sea espontáneamente o mediante técnicas de homogenización, tales como mezclado. Las partículas sólidas pueden no estar distribuidas homogéneamente en un diluyente y formar un sedimento o depósito.
- Como se usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a cualquier diluyente orgánico, que no disuelve la poliolefina sintetizada. Como se usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en un estado líquido, líquido a temperatura ambiente y preferentemente líquido en las condiciones de presión en el reactor de bucle. Los diluyentes adecuados comprenden, pero no se limitan a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifático, cicloalifático y aromático, o versiones halogenadas de tales disolventes. Los disolventes preferentes son hidrocarburos C12 o inferior saturados, de cadena lineal o cadena ramificada, hidrocarburos C5 a C9 alicíclicos saturados o aromáticos o hidrocarburos halogenados C2 a C6. Algunos ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenceno, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano, preferentemente isobutano.
- En ciertas realizaciones, cada reactor de bucle puede comprender tubos interconectados, que definen una ruta de reactor. En ciertas realizaciones, cada reactor de bucle puede comprender al menos dos tuberías verticales, al menos un segmento superior de canalización de reactor, al menos un segmento inferior de canalización de reactor, unidos extremo a extremo mediante juntas para formar un bucle completo, una o más líneas de alimentación, uno más salidas, uno más camisas de refrigeración por tubería, y una bomba, definiendo de ese modo una ruta de flujo continuo para una suspensión de polímero. Las secciones verticales de los segmentos de tubería se proporcionan preferentemente con camisas de refrigeración. El calor de polimerización se puede extraer por medio de agua refrigerante que circula en estas camisas del reactor. El reactor de bucle opera preferentemente en modo lleno de líquido.
- En ciertas realizaciones, el primer y segundo reactores de bucle se pueden conectar a través de medios tales como una línea de transferencia o una o más patas de asiento. En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno se puede transferir desde el primer reactor de bucle al segundo reactor de bucle a través de una línea transferencia. En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno se puede descargar en lotes, secuencial o continuamente desde el primer reactor de bucle a través de una o más patas de asiento, y transferir al segundo reactor de bucle mediante una línea transferencia.
- En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:
- (a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metaloceno, opcionalmente

hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina en al menos un primer reactor del bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno, y los opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia del catalizador de metaloceno, e hidrógeno opcional, en dicho primer reactor de bucle de suspensión para producir una primera fracción de polietileno; y

- 5 (b) alimentar la primera fracción de polietileno a un segundo reactor de bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de bucle de suspensión, y en el segundo reactor de bucle suspensión polimerizar etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno, y opcionalmente hidrógeno, produciendo de ese modo la resina de polietileno catalizado con metaloceno.

- 10 Las etapas de polimerización se pueden realizar en un amplio intervalo de temperatura. En ciertas realizaciones, las etapas de polimerización se pueden realizar una temperatura de 20 °C a 125 °C, preferentemente de 60 °C a 110 °C, más preferentemente de 75 °C a 100 °C y lo más preferentemente de 78 °C a 98 °C. Preferentemente, el intervalo de temperatura puede estar en el intervalo de 75 °C a 100 °C y lo más preferentemente de 78 °C a 98 °C.

- 15 En ciertas realizaciones, las etapas de polimerización se pueden realizar a una presión de aproximadamente 20 bar aproximadamente 100 bar, preferentemente de aproximadamente 30 bar a aproximadamente 50 bar, y más preferentemente de aproximadamente 37 bar a aproximadamente 45 bar.

En algunas realizaciones, los reactivos comprenden el etileno monomérico, isobutano como diluyente de hidrocarburo, un catalizador de metaloceno soportado, y se usa opcionalmente al menos un comonómero tal como 1-hexeno.

- 20 En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno comprende dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metaloceno, y comprende:

de al menos un 35 % a como máximo un 50 % en peso de la fracción A de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene una densidad al menos 0,010 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno;

- 25 en la que la resina de polietileno catalizado con metaloceno tiene una densidad de al menos 0,938 a como máximo 0,954 g/cm<sup>3</sup> según se mide de acuerdo con ASTM D-1505 a 23 °C; un índice de fluidez MI2 de al menos 2,5 g/10 min a como máximo 25,0 g/10 min, y una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de al menos 2,6 a como máximo 4,2, siendo  $M_w$  el peso molecular promedio en peso y siendo  $M_n$  el peso molecular promedio en número. La fracción A tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 40,0 g/10 min, preferentemente de al menos 45,0 g/10 min.

- 30 En una realización preferente, la resina de polietileno catalizado con metaloceno comprende dos fracciones A y B de polietileno, teniendo la fracción B un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción A, preparándose cada fracción en reactores diferentes de dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie. El peso molecular de las fracciones preparadas en cada uno de los reactores se puede ajustar mediante técnicas conocidas tales como variando la cantidad de hidrógeno usado. La densidad de las fracciones preparadas en cada uno de los reactores se puede ajustar mediante técnicas conocidas tales como variar la cantidad de comonómero usado.

En una realización preferente, la fracción A tiene una densidad al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno, preferentemente al menos 0,010 g/cm<sup>3</sup> mayor, preferentemente al menos 0,015 g/cm<sup>3</sup> mayor, más preferentemente al menos 0,020 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno.

- 40 En una realización preferente, la fracción A de polietileno tiene una densidad según se mide en la pelusa de al menos 0,950 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,955 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,960 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

- 45 En una realización, la fracción A está presente en una cantidad que varía de al menos un 25 % a como máximo un 55 % en peso basado en el peso total de la resina de polietileno; que varía preferentemente de un 30 % a un 50 %, por ejemplo de un 35 % a un 45 %, preferentemente de un 38 % a un 42 %, en peso basado en el peso total de la resina de polietileno.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención de una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,954 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,938 a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,939 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,940 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,949 g/cm<sup>3</sup>.

- 50 En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 3,0 g/10 min a como máximo 20,0 g/10 min, preferentemente la resina de polietileno tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 3,5 g/10 min a como máximo 15,0 g/10 min, preferentemente de al menos 3,5 g/10 min a como máximo 11,0 g/10 min, preferentemente de al menos 3,5 g/10 min a como máximo 10,0 g/10 min, preferentemente de al menos 3,5 g/10 min a como máximo 8,0 g/10 min, preferentemente de al menos 3,5 g/10 min a como máximo 6,0 g/10 min. En las condiciones de producción normales en una planta de producción se espera que el índice de fluidez MI2 sea mayor para la pelusa.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene un HLMI de al menos 85,0 g/10 min a como máximo 200,0 g/10 min según se mide de acuerdo con ISO 1133:1997 condición G a 190 °C y con una carga de 21,6 kg. Preferentemente la resina de polietileno tiene un HLMI de al menos 90,0 g/10 min a como máximo 180,0 g/10 min, preferentemente de al menos 95,0 g/10 min a como máximo 180,0 g/10 min, preferentemente de al menos 100 g/10 min a como máximo 170,0 g/10 min, preferentemente de al menos 100 g/10 min a como máximo 160,0 g/10 min, preferentemente de al menos 100,0 g/10 min a como máximo 150,0 g/10 min.

La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de al menos 2,6 a como máximo 4,2. Preferentemente la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de al menos 2,7 a como máximo 4,0, preferentemente de al menos 2,8 a como máximo 3,8, preferentemente de al menos 2,9 a como máximo 3,5.

Como se usa en el presente documento, el peso molecular ( $M_n$  (peso molecular promedio en número),  $M_w$  (peso molecular promedio en peso) y las distribuciones de peso molecular  $D$  ( $M_w/M_n$ ), y  $D'$  ( $M_z/M_w$ ) se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y en particular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene un índice reológico de ramificación de cadena larga  $g_{reo}$  de como máximo 0,99, por ejemplo como máximo 0,98, por ejemplo como máximo 0,97, por ejemplo como máximo 0,96. Como se usa en el presente documento, el índice  $g_{reo}$  de ramificación de cadena larga (LCB) se puede obtener por reología de acuerdo con la fórmula, como se describe en la sección de ejemplos.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene un índice reológico de ramificación de cadena larga  $g_{reo}$  de al menos 0,70, por ejemplo al menos 0,74, por ejemplo al menos 0,78, por ejemplo al menos 0,80, por ejemplo al menos 0,84, por ejemplo al menos 0,88, por ejemplo al menos 0,90.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene un índice reológico de ramificación de cadena larga  $g_{reo}$  de al menos 0,70 a como máximo 0,99. Preferentemente la resina de polietileno tiene un índice reológico de ramificación de cadena larga  $g_{reo}$  de al menos 0,74 a como máximo 0,98; preferentemente de al menos 0,78 a como máximo 0,97; preferentemente de al menos 0,80 a como máximo 0,96, preferentemente de al menos 0,85 a como máximo 0,92.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención comprende de al menos un 45 % a como máximo un 75 % en peso de la fracción B de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno. Preferentemente, la resina de polietileno catalizado con metaloceno comprende de al menos un 50 % como máximo un 75 % en peso de la fracción B de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, preferentemente de al menos un 55 % a como máximo un 70 %, preferentemente de al menos un 56 % a como máximo un 65 %, preferentemente de al menos un 58 % a como máximo un 62 %.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de la presente invención tiene una curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de la resina que comprende al menos un pico que aparece a una temperatura de al menos 97,0 °C a como máximo 105,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 5,0 % a como máximo un 25,0 %; según se determina usando una velocidad de cristalización de -0,5 °C/min de 95 °C a 35 °C, y un volumen de carga de columna de 1,90 ml. Preferentemente, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de la presente invención tiene una curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de la resina que comprende al menos un pico que aparece a una temperatura de al menos 99,0 °C a como máximo 103,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 5,0 % a como máximo un 25,0 %; según se determina usando una velocidad de cristalización de -0,5 °C/min de 95 °C a 35 °C, y un volumen de carga de columna de 1,90 ml. Preferentemente, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de la presente invención tiene una curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de la resina que comprende al menos un pico que aparece a una temperatura de al menos 100,0 °C a como máximo 102,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 5,0 % a como máximo un 25,0 %; según se determina usando una velocidad de cristalización de -0,5 °C/min de 95 °C a 35 °C, y un volumen de carga de columna de 1,90 ml.

Preferentemente, la curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de la resina comprende además dos picos más que tienen las siguientes características:

un pico 1 que aparece a una temperatura de al menos 87,0 °C a como máximo 93,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 25,0 % a como máximo un 50,0 %;

un pico 2 que aparece una temperatura de al menos 94,0 °C a como máximo 98,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 35,0 % a como máximo un 60,0 %.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene una curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) caracterizada por tres picos que tienen las siguientes características:

- 5 a) un pico 1 que aparece a una temperatura de al menos 87,0 °C a como máximo 93,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 25,0 % a como máximo un 50,0 %;
- b) un pico 2 que aparece una temperatura de al menos 94,0 °C a como máximo 98,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 35,0 % a como máximo un 60,0 %;
- c) un pico 3 que aparece una temperatura de al menos 99,0 °C a como máximo 103,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 5,0 % a como máximo un 25,0 %.

10 En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención tiene una curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) caracterizada por tres picos que tienen las siguientes características:

- a) un pico 1 que aparece a una temperatura de al menos 87,0 °C a como máximo 93,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 25,0 % a como máximo un 50,0 %;
- 15 b) un pico 2 que aparece una temperatura de al menos 94,0 °C a como máximo 98,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 35,0 % a como máximo un 60,0 %;
- c) un pico 3 que aparece una temperatura de al menos 100,0 °C a como máximo 102,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 5,0 % a como máximo un 25,0 %.

20 Para una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende dos fracciones A y B, en la que la fracción B se prepara en el segundo reactor, la densidad de la fracción B está relacionada con la densidad de la fracción A mediante la siguiente expresión:

$$d = W_A * d_A + (1 - W_A) * d_B$$

25 en la que d es la densidad de la pelusa de polietileno final,  $W_A$  es la fracción en peso de la fracción A,  $d_A$  es la densidad de la fracción A,  $d_B$  es la densidad de la fracción B, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ( $W_A+W_B$ ) es 1. Se puede expresar una fórmula similar para cualquier resina de polietileno que comprenda más de dos fracciones.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención comprende una fracción B de polietileno que tiene una densidad de al menos 0,915 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

30 Para una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende dos fracciones A y B, el HLMI de la fracción B está relacionado con el HLMI de la fracción A mediante la siguiente expresión:

$$\text{LogHLMI}^{\text{final}} = W_A \times \text{LogHLMI}_A + W_B \times \text{LogHLMI}_B$$

35 en la que  $\text{LogHLMI}^{\text{final}}$  es LogHLMI de la pelusa de polietileno final,  $W_A$  es la fracción en peso de la fracción A,  $\text{LogHLMI}_A$  es Log HLMI de la fracción A,  $\text{LogHLMI}_B$  es LogHLMI de la fracción B, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ( $W_A+W_B$ ) es 1. Se puede expresar una fórmula similar para cualquier resina de polietileno que comprenda más de dos fracciones.

Para una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende dos fracciones A y B, el MI2 de la fracción B está relacionado con el MI2 de la fracción A mediante la siguiente expresión:

$$\text{LogMI2}^{\text{final}} = W_A \times \text{LogMI2}_A + W_B \times \text{LogMI2}_B$$

40 en la que  $\text{LogMI2}^{\text{final}}$  es LogMI2 de la pelusa de polietileno final,  $W_A$  es la fracción en peso de la fracción A,  $\text{LogMI2}_A$  es Log MI2 de la fracción A,  $\text{LogMI2}_B$  es LogMI2 de la fracción B, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ( $W_A+W_B$ ) es 1. Se puede expresar una fórmula similar para cualquier resina de polietileno multimodal que comprenda más de dos fracciones.

45 En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención comprende una fracción B que tiene un índice de fluidez MI2 de como máximo 5,0 g/10 min, preferentemente como máximo 3,0 g/10 min, preferentemente como máximo 2,5 g/10 min, preferentemente como máximo 2,0 g/10 min, preferentemente al menos 0,10 g/10 min, preferentemente al menos 0,5 g/10 min.

La al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno se puede componer con uno o más aditivos, en particular aditivos tales como, a modo de ejemplo, adyuvantes de procesamiento, agentes de liberación de molde, agentes antideslizamiento, antioxidantes primarios y secundarios, estabilizantes de luz, agentes anti-UV, secuestradores de ácido, retardantes de llama, cargas, nanomateriales compuestos, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificación, agentes antibacterianos, plastificantes, colorantes/pigmentos/tintes, resinas selladoras y mezclas de los mismos. Los pigmentos o colorantes ilustrativos incluyen dióxido de titanio, negro de carbono, óxidos de aluminio y cobalto tales como azul de cobalto y óxidos de cromo tales como verde de óxido de cromo. También son adecuados los pigmentos tales como azul ultramarino, azul de ftalocianina y rojo de óxido de hierro. Algunos ejemplos específicos de aditivos incluyen lubricantes y agentes de liberación de molde tales como estearato de calcio, estearato de cinc, SHT, antioxidantes tales como Irgafos®168, Irganox®1010, e Irganox®1076, agentes antideslizamiento tales como erucamida, estabilizantes de luz tales como Tinuvin®622, Tinuvin®326 y Cyasorb THT®4611, ionómeros, y agentes de nucleación tales como Milliken HPN20E™.

En algunas realizaciones, la al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno se puede componer con uno o más ionómeros. Los ionómeros adecuados incluyen polielectrolitos que comprenden copolímeros que contienen tanto unidades de repetición eléctricamente neutras como una fracción de unidades ionizadas o ionizables. Se unen de una forma tal que, incluso aunque estén rígidos a temperatura ambiente, los enlaces se pueden descomponer térmicamente y los nuevos enlaces harán que el material actúe como si fuera un material termoplástico.

En realizaciones particulares, el ionómero puede ser:

- un copolímero que comprende uno o más monómeros de olefina (tales como etileno, propileno, 1-buteno, etc.) o monómeros de estireno (tales como estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, etc.), y uno o más monómeros que comprenden un grupo funcional seleccionado entre el grupo que comprende carboxilato, sulfonato, y un anhídrido de ácido carboxílico; o
- una poliolefina o un poliestireno injertados que comprenden uno o más grupos funcionales seleccionados entre el grupo que comprende carboxilato, sulfonato, un anhídrido de ácido carboxílico, fosfonato, y fosfinato; preferentemente carboxilato, sulfonato, o un anhídrido de ácido carboxílico, lo más preferentemente carboxilato.

Se pueden preparar ionómeros adecuados mediante procedimientos bien conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, como se describe en las patentes de Estados Unidos 3,264,272, 3,404,134, y 3,355,319, cada una de las cuales se incorpora por la presente por referencia. Algunos ionómeros disponibles en el mercado adecuados incluyen, pero sin limitación, los conocidos con los nombres comerciales de Surlyn® (DuPont), Copolímero EEA (copolímero de etileno-acrilato de etilo), Hycar® (Goodrich), lotek® (ExxonMobil), Priex® (Solvay Engineered Polymers), AClyn® (Honeywell International), Nafion® (DuPont), y Thionic® (Uniroyal). En una realización, la al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno se compone con al menos un ionómero, preferentemente dicha al menos una resina se compone con un 0,2 % a un 10 % en peso de al menos un ionómero, más preferentemente de un 0,5 % a un 7 % en peso, preferentemente de un 0,5 % a un 5 % en peso, aún más preferentemente de un 1,0 % a un 3,0 % en peso con respecto al peso total de la resina compuesta.

La presente invención también incluye polímeros, artículos moldeados, membranas, adhesivos, espumas, selladores, películas, artículos extruidos, fibras, elastómeros, material compuesto, adhesivos, LED orgánicos, semiconductores orgánicos, y polímeros orgánicos conductores, colada de película, artículos impresos 3D, extrusión, que comprenden la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la presente invención.

La presente invención también incluye un artículo que comprende la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones descritas previamente para la presente invención.

En algunas realizaciones, dicho artículo que comprende una resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una de las realizaciones descritas previamente para la presente invención es un artículo conformado.

En algunas realizaciones, dicho artículo conformado que comprende la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones descritas previamente para la presente invención es un artículo moldeado.

En una realización, dicho artículo conformado se produce mediante técnicas de procesamiento de polímeros conocidas por el experto en la materia, tales como rotomoldeo, moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, colada de película, impresión 3D, extrusión, y termoformación. Preferentemente, el artículo conformado se produce mediante rotomoldeo, moldeo por soplado, moldeo por inyección, o moldeo por compresión. Preferentemente, el artículo es un artículo rotomoldeado.

Los artículos rotomoldeados incluyen construcciones individuales y de múltiples capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos de gran tamaño, recipientes para alimentos rígidos y juguetes, por ejemplo.

Los artículos obtenidos mediante rotomoldeo son generalmente partes huecas sin líneas de soldadura, tales como tanques, tambores, recipientes, papeleras, cubas, bidones, latas, cisternas, cajas, parachoques, muebles (bañeras),

señales y balizas, macetas, toboganes de parques infantiles, partes de automóvil tales como puertas, carrocerías de automóvil y asientos de automóvil, partes de aviones, equipamiento náutico y acuático, boyas, flotadores, paneles, tableros y juntas, un barco o partes del mismo, fibras, tapas y cierre, película colada, partes estructurales. En algunas realizaciones, el artículo rotomoldeado se selecciona entre el grupo que comprende botellas, tanques, 5 tambores, recipientes, papeleras, cubas, bidones, latas y cisternas, un barco o partes del mismo, flotadores, boyas, fibras, tapas y cierre, película colada, partes estructurales.

La presente invención también incluye un procedimiento de rotomoldeo para preparar un artículo rotomoldeado de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de a) proporcionar al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno como se describe en el presente documento; y b) rotomoldear dicha resina de polietileno 10 en un artículo. El artículo puede ser un artículo monocapa que solo tiene una capa, o puede tener múltiples capas tal como un artículo rotomoldeado de dos capas o tres capas.

El moldeo rotacional es un procedimiento bien conocido por el experto en la materia. Los diversos procedimientos del moldeo rotacional comprenden habitualmente las etapas de (a) carga del molde; b) rotación del molde; c) calentamiento del molde; d) enfriamiento; y e) liberación del molde.

15 El molde se puede fabricar de cualquier material conocido en la técnica para tal fin. Por ejemplo, el molde puede ser un molde de aluminio o un molde de Teflón. Los moldes de Teflón son preferentes para evitar cualquier adherencia al molde debido a la disminución de contracción y el alabeo del artículo de acuerdo con la invención. Después se puede cargar el molde con polvo y/o microgránulos que comprenden la al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno como se describe en el presente documento. La cantidad de polvo y/o de microgránulos introducida 20 en el molde depende del tamaño del artículo y del espesor de pared deseado. En algunas realizaciones, el espesor de pared del artículo es de al menos 2 mm a como máximo 25 mm cuando el artículo comprende una o más capas, o de al menos 500 µm a como máximo 25 mm cuando comprende una monocapa (capa individual).

La rotación del molde se puede realizar generalmente alrededor de dos ejes perpendiculares. La etapa de calentamiento (c) del molde se produce simultáneamente con la rotación del molde en la etapa (b). En algunas 25 realizaciones, la etapa de calentamiento se puede realizar en un horno o mediante elementos de calentamiento eléctrico. En algunas otras realizaciones preferentes, el calentamiento se puede realizar con un molde calentado mediante una camisa de calentamiento llena de aceite, como por ejemplo en, la máquina de rotomoldeo Leonardo® de Persico®. La temperatura de calentamiento del horno, los elementos de calentamiento eléctrico o el aceite puede variar de 150 °C a 350 °C, mientras que la temperatura del aire en el interior del molde de soplado (temperatura de 30 pico del aire interno) puede variar de 205 °C a 215 °C. Generalmente, se usa una temperatura al menos 10 °C mayor, preferentemente al menos 20 °C mayor, más preferentemente al menos 30 °C mayor en comparación con el punto de fusión de la capa que se desea moldear. En otra realización, el calentamiento también se puede realizar por medio de microondas.

La duración del moldeo varía según las dimensiones y el espesor del artículo rotomoldeado; puede variar de 5 35 minutos a 600 minutos.

La duración y el tiempo de la etapa de enfriamiento depende de la instalación, de las dimensiones del artículo que se moldea y del tipo de artículo que se desea obtener. Como se ha mencionado previamente, es posible enfriar el 40 molde y/o el artículo contenido en el molde. Para enfriar el molde desde el exterior, se puede usar aire a temperatura ambiente, agua entre 5 °C y 25 °C o aceite entre 5 °C y 80 °C. Para enfriar el artículo desde el interior del molde, se puede inyectar aire y/o un gas inerte tal como nitrógeno y/o pulverizar agua (como una neblina) en el interior del molde, por ejemplo a una temperatura de 25 °C. El tiempo de enfriamiento varía generalmente entre 5 minutos y 500 minutos dependiendo del espesor del artículo rotomoldeado y del procedimiento usado para enfriar. Cuando el artículo tiene un espesor de más de 10 mm, el molde se puede enfriar preferentemente tanto desde el interior del 45 molde como desde el exterior, preferentemente usando Ar o un gas inerte tal como nitrógeno o una pulverización de agua (niebla). De acuerdo con un modo de realización, el enfriamiento del molde y/o el artículo obtenido se puede realizar en solo una etapa hasta que se obtenga una temperatura que varíe entre la temperatura ambiente y una temperatura inferior a 100 °C.

A continuación, el artículo se puede liberar del molde. La liberación del artículo del molde se puede realizar generalmente cuando el artículo tiene suficiente rigidez. La liberación del molde se puede realizar generalmente a 50 una temperatura inferior a 100 °C.

De acuerdo con otro modo de realización, el enfriamiento del molde y/o el artículo obtenido se puede realizar en solo una etapa hasta que se obtenga una temperatura que varíe entre la temperatura ambiente y una temperatura inferior a 100 °C.

De acuerdo con otro modo de realización, el enfriamiento del molde y/o el artículo comprende las siguientes etapas:

- 55 i. enfriamiento hasta que se alcance una temperatura que varíe entre 100 °C y 150 °C, preferentemente entre 100 °C y 130 °C,
- ii. mantener esta temperatura durante 1 minuto a 60 minutos,
- ii. enfriar de nuevo hasta que se alcance una temperatura que varíe entre la temperatura ambiente y una

temperatura inferior a 100 °C.

A continuación, el artículo se puede liberar del molde. La liberación del artículo del molde se puede realizar generalmente cuando el artículo tiene suficiente rigidez.

5 El moldeo rotacional se puede realizar en una atmósfera de gas inerte en ausencia de oxígeno. Para ello, por ejemplo, se puede añadir al molde un compuesto que libere dióxido de carbono, tal como hielo seco. Esto puede ser, por ejemplo, junto con el polvo o los microgránulos de los diferentes componentes. El hielo seco genera dióxido de carbono durante las etapas de calentamiento y rotación del procedimiento de rotomoldeo. También se puede purgar el molde con un gas inerte, tal como nitrógeno, inyectando nitrógeno después de cerrar el molde.

10 Las paredes de los artículos pueden comprender una o más capas sucesivas, al menos una de las cuales comprende una resina de polietileno catalizado con metaloceno como se describe en el presente documento. De ese modo, es posible fabricar artículos con paredes que comprenden, por ejemplo, dos o más capas.

15 Existen varios procedimientos conocidos para fabricar artículos rotomoldeados de múltiples capas: mediante introducción manual de material durante el ciclo de rotomoldeo, o mediante el uso de una caja superpuesta, o mediante un sistema en un solo paso en el que cada capa tiene una temperatura de fusión diferente y se introducen en el molde conjuntamente.

En algunas realizaciones, la adición manual implica mover el molde del horno, retirar el tapón o tubo de purga que crea una abertura en la parte y añadir más material usando un embudo o varita. Esta operación se puede repetir para cada capa adicional.

20 En algunas realizaciones, una caja superpuesta comprende por lo general el material para una capa particular y está en un recipiente aislado que alberga el material hasta que se libera en el momento apropiado durante el ciclo. La señal para la liberación del material se puede transmitir habitualmente como un pulso de presión mediante la línea aérea a través del brazo de la máquina. El aislamiento se puede mantener frío para evitar que se funda el material del interior de la caja.

25 La presente invención también desvela un procedimiento para rotomoldear los artículos de acuerdo con la invención para una o más capas que comprende las etapas de (en ningún orden particular) según el procedimiento conocido por el experto en la materia:

- a) alimentar al menos una resina de polietileno catalizado con metaloceno como se describe en el presente documento para una primera capa en un molde;
- b) colocar el molde relleno en un horno de precalentamiento;
- 30 c) hacer girar el molde relleno alrededor de dos ejes perpendiculares;
- d) opcionalmente alimentar una composición para una segunda capa;
- e) opcionalmente alimentar una composición para una tercera capa, seguido de la repetición de las etapas (b) y (c);
- 35 f) opcionalmente alimentar las capas adicionales deseadas, cada adición seguida de la repetición de las etapas (b) y (c).
- g) enfriar y recuperar el artículo rotomoldeado

Preferentemente, el procedimiento se realiza en el orden descrito.

40 Los artículos obtenidos mediante el procedimiento de rotomoldeo de acuerdo con la invención no tienen ningún punto de debilidad. Muestran características homogéneas, tales como, por ejemplo, un espesor uniforme de las paredes así como muy buenos aspectos superficiales tanto interna como externamente, sin presentar ninguna deformación, burbujas u otros defectos. Además, la resina para su uso en el procedimiento presenta poco o ningún comportamiento de hundimiento durante el procedimiento de rotomoldeo. En particular, los artículos obtenidos de acuerdo con la presente invención presentan un bajo alabeo, bajo hundimiento y baja de formación. También se benefician de una mejora de dureza y rigidez; así como buenas propiedades de tracción.

45 A continuación, la invención se ilustrará mediante las siguientes ilustraciones no limitantes de realizaciones particulares de la invención.

### **Ejemplos**

#### **Procedimientos de ensayo:**

La densidad se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.

50 El índice de fluidez MI2 se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133:1997, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg.

El índice de fluidez de carga alta HLMI se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133:1997, condición G, a 190 °C y con una carga de 21,6 kg.

El índice de fluidez MI5 se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133:1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg.

5 El peso molecular ( $M_n$  (peso molecular promedio en número),  $M_w$  (peso molecular promedio en peso) y las distribuciones de peso molecular  $d$  ( $M_w/M_n$ ), y  $d'$  ( $M_z/M_w$ ) se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y en particular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En resumen, se usó GPC-IR5 de Polymer Char: se disolvió una muestra de polietileno de 10 mg a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno durante 1 hora. Volumen de inyección: aproximadamente 400  $\mu$ l, preparación de muestra automática y temperatura de inyección: 160 °C. Temperatura de la columna: 145 °C. Temperatura del detector: 160 °C. Se usaron dos columnas Shodex AT-806MS (Showa Denko) y una columna Styragel HT6E (Waters) con un caudal de 1 ml/min. Detector: detector infrarrojo (2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ). Calibración: patrones reducidos de poliestireno (PS) (disponibles en el mercado). El cálculo del peso molecular  $M_i$  de cada fracción  $i$  de polietileno eluido se basa en la relación de Mark-Houwink ( $\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 \times \log_{10}(M_{PS}) - 0,28264$ ) (corte en el extremo de bajo peso molecular a  $M_{PE} = 1000$ ).

15 Los promedios de peso molecular usados en el establecimiento de peso molecular/relaciones de propiedad son el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), promedio en peso ( $M_w$ ) y promedio  $z$  ( $M_z$ ). Estos promedios se definen mediante las siguientes expresiones y se determinan a partir del  $M_i$  calculado:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

20 Aquí  $N_i$  y  $W_i$  son el número y el peso, respectivamente, de moléculas que tienen el peso molecular  $M_i$ . La tercera representación en cada caso (más a la derecha) define cómo se obtienen estos promedios a partir de cromatogramas SEC.  $h_i$  es la altura (desde la línea base) de la curva SEC en la fracción de elución  $i$ ésima y  $M_i$  es el peso molecular de la especie que incluye en este incremento.

El índice  $g_{\text{reol}}(\text{PE})$  de ramificación de cadena larga se midió de acuerdo con la fórmula, como se describe en la patente WO 2008/113680:

$$g_{\text{reol}}(\text{PE}) = \frac{M_w(\text{SEC})}{M_w(\eta_0, \text{MWD}, \text{SCB})}$$

25 en la que  $M_w(\text{SEC})$  es el peso molecular promedio en peso obtenido de cromatografía de exclusión por tamaño expresado en kDa;

y en la que  $M_w(\eta_0, \text{MWD}, \text{SCB})$  se determina de acuerdo con la siguiente, también expresada en kDa:

$$M_w(\eta_0, \text{MWD}, \text{SCB}) = \exp(1,7789 + 0,199769 \ln M_n + 0,209026(\ln \eta_0) + 0,955(\ln \rho) - 0,007561(\ln M_z)(\ln \eta_0) + 0,02355(\ln M_z)^2)$$

30 en la que la viscosidad de cizalladura cero  $\eta_0$  en Pa.s se obtiene a partir de un experimento de barrido de frecuencias combinado con un experimento de deformación por fluencia lenta, con el fin de extender el intervalo de frecuencia a valores por debajo de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  o inferiores, y haciendo la su posición habitual de la equivalencia de la frecuencia angular (rad/s) y la velocidad de deformación en cizalla; en la que la viscosidad de cizalladura cero  $\eta_0$  se estima por ajuste con la curva de flujo de Carreau-Yasuda ( $\eta$ - $W$ ) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizalladura oscilatoria en un equipo ARES-G2 (fabricado por TA Instruments) en el dominio de viscoelasticidad lineal; en la que la frecuencia circular ( $W$  en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s, por lo general de 0,1 a 250 rad/s, y la tensión de cizalladura es por lo general un 10 %. En la práctica, el experimento de deformación por fluencia lenta se realiza a una temperatura de 190 °C en atmósfera de nitrógeno con un nivel de tensión de tal que después de 1200 s la tensión total sea menos de un 20 %; en la que el aparato usado es un AR-G2 fabricado por TA instruments.

40 El análisis de TREF se realizó en un instrumento modelo TREF serie 200 equipado con detector infrarrojo de

## ES 2 669 506 T3

Polymer Char. Las muestras se disolvieron en 1,2-diclorobenceno a 150 °C durante 1 h. Se usaron los siguientes parámetros que se muestran en la Tabla A.

Tabla A	
INFORMACIÓN DEL PROCEDIMIENTO	
Tasa de disolución (°C/min)	40
Tasa de estabilización (°C/min)	40
Tasa 1 de cristalización (°C/min)	0,5
Tasa de elución (°C/min)	1
Tasa de limpieza (°C/min)	30
Temperatura de disolución (°C)	150
Temperatura de estabilización (°C)	95
Temperatura de cristalización (°C)	35
Temperatura inicial de elución (°C)	35
Temperatura de elución (°C)	140
Temperatura de post elución (°C)	150
Temperatura de limpieza (°C)	150
Tiempo de disolución (min)	60
Tiempo de estabilización (min)	45
Tiempo de cristalización (min)	10
Tiempo de preinyección (min)	10
Tiempo de fracción soluble (min)	10
Tiempo de post elución (min)	10
rpm alta	200
rpm baja	100
T conexión (s)	5
T desconexión (s)	120
Agitación de disolución	Alta
Agitación de estabilización	Alta
Volumen de llenado de vasos (ml/min)	20
Velocidad de recogida de llenado de vasos (ml/min)	40
Velocidad de la bomba de llenado de vasos (ml/min)	15
Volumen de muestra descartado de análisis (ml)	2
Volumen de residuos descartado de análisis (ml)	6
Volumen de muestra de análisis (ml)	0,3
Volumen de carga de columna (ml)	1,9
Volumen de residuos de análisis (ml)	5
Volumen de retorno de análisis (ml)	1
Volumen de recogida de análisis (ml/min)	8
Volumen de dispensación de análisis (ml/min)	3
Volumen de limpieza (ml)	30
Velocidad de recogida de limpieza (ml/min)	40
Velocidad de bomba de limpieza (ml/min)	15
Temperatura del horno superior (°C)	140
Flujo de la bomba (ml/min)	0,5

Los análisis de reometría dinámica (RDA) se realizaron en un reómetro ARES de TA Instruments (Waters SA), medida en placas paralelas con un diámetro de 25 mm. La temperatura fue 190 °C, la deformación fue un 10 % y la frecuencia de barrido fue de 0,1 a 300 rad/s.

ESCR se midió de acuerdo con ASTM D 1693-procedimiento B a 50 °C usando un 10 % de Igepal CO-630 como agente químico (en la que Igepal CO-630 (Número CAS 68412-54-4) está disponible en el mercado en Rhodia), o ASTM D 1693- procedimiento A a 50 °C usando un 100 % de Igepal CO-630.

El módulo de tracción se midió de acuerdo con ISO 527-2.

- 5 Determinación de la contracción/alabeo del objeto moldeado: La medición del artículo rotomoldeado en comparación con el propio molde se realizó mediante análisis tridimensional de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional publicada WO 2008/151988. En resumen, el procedimiento comprende las etapas de: a) someter la superficie externa de la parte rotomoldeada a análisis tridimensional mediante digitalización óptica; b) someter la superficie interna del molde a análisis tridimensional mediante digitalización óptica; c) ajustar la parte  
10 moldeada en el molde; d) hacer un mapa del volumen entre el molde y la parte moldeada punto a punto; e) crear un banco de mapas usando diferentes resinas; f) crear un banco de mapas usando diferentes temperaturas de horno; g) crear un banco de mapas usando diferentes velocidades de enfriamiento; h) seleccionar los parámetros de las etapas i) y/o j) y/o k) que dan el mejor equilibrio de deformaciones. Se usa procesamiento de geometría digital para generar una imagen tridimensional del interior de un objeto a partir de una serie numerosa de imágenes bidimensionales tomadas alrededor de un eje individual de rotación. - Un punto fijo de la parte moldeada se ajusta al  
15 molde.

**Ejemplo 1:** Preparación de resinas

Resinas de polietileno: se prepararon cuatro resinas de acuerdo con la invención (Resinas 1, 2, 3, y 4) que tenían una distribución de peso molecular bimodal en dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie (reactor de bucle doble) en las condiciones dadas posteriormente en la Tabla 1. Las resinas de polietileno (Resinas 1, 2, 3, y 4) se prepararon con etilenbis(tetrahidroindenil)circonio dimetilado, catalizador soportado de metilalumoxano (MAO). El soporte de sílice se adquirió en PQ Corporation con el nombre ES70W. Tenía las siguientes especificaciones: área superficial específica = 291 m<sup>2</sup>/g; D50 = 40 µm; volumen de poro = 1,63 ml/g; y alcance = 1,62. El catalizador  
20 soportado de metaloceno-MAO comprendía un 30 % en peso de MAO (adquirido en Albemarle) y un 2 % en peso de metaloceno.

Se realizó una formación de microgránulos en una extrusora de husillo doble ZSK58.

Tabla 1: condiciones de operación y resultados analíticos para cada una de las resinas

		Resina 1	Resina 2	Resina 3	Resina 4
Primer reactor Temperatura de operación	(°C)	90	90	90	90
	etileno (kg/h)	19,0	19,0	19,0	19,0
condiciones	1-hexeno (kg/h)	0,0	0,0	0,0	0,0
	H <sub>2</sub> (NI/h)	30,0	37,1	33,3	34,0
	Isobutano (kg/h)	50	50	50	50
Primer reactor Resultados analíticos	MI2 (g/10 min)	49,1	94,8	50,2	55,9
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9664	0,9702	0,9721	0,9692
CONTRIBUCIÓN	Primer reactor (% en peso)	40,6	40,6	40,4	40,9
Segundo reactor Condiciones de operación	Temperatura (°C)	83,0	83,0	83,0	83,0
	etileno (kg/h)	27,0	27,0	27,0	27,0
	1-hexeno (Kg/h)	4,2	4,5	5,0	3,9
	H <sub>2</sub> (NI/h)	19,0	17,5	14,7	15,2
	Isobutano (kg/h)	45	45	45	45
Segundo reactor Resultados analíticos	MI2 (g/10 min)	6,3	6,8	4,6	4,8
	MI5 (g/10 min)	18,5	20,0	13,8	14,5
	HLMI (g/10 min)	165	190	111	120
	SR2	26	28	24	25
	SR5	9	10	8	8
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9449	0,9449	0,9454	0,9468

(continuación)

			Resina 1	Resina 2	Resina 3	Resina 4
Densidad: Fracción D1 fabricada en el 1° reactor	1° reactor	(g/cm <sup>3</sup> )	0,9664	0,9702	0,9721	0,9692
Densidad: pelusa final		(g/cm <sup>3</sup> )	0,9449	0,9449	0,9454	0,9468
Densidad calculada: Fracción D2 fabricada en el 2° reactor	Fracción fabricada en el 2° reactor	(g/cm <sup>3</sup> )	0,9301	0,9276	0,9273	0,9313
Delta de densidad	D1-D2	(g/cm <sup>3</sup> )	0,0215	0,0253	0,0267	0,0224
MI2 calculado	Fracción fabricada en el 2° reactor	(g/10 min)	1,56	1,13	0,91	0,88
MICROGRÁNULOS	MI2	(g/10 min)	5,15	5,09	3,99	4,03
	MI5	(g/10 min)	15,3	15,2	12,0	12,2
	HLMI	(g/10 min)	140	148	104	103
	SR2		27	29	26	26
	Densidad	(g/cm <sup>3</sup> )	0,9438	0,9435	0,9448	0,9481
GPC MICROGRÁNULOS FINALES	Mn	(Da)	17868	16943	18443	18523
	Mw	(Da)	56815	58106	59836	58616
	Mz	(Da)	117088	124796	126250	118633
	D		3,2	3,4	3,2	3,2
	D'		2,1	2,1	2,1	2,0
RDA	greo		0,91	0,92	0,87	0,87
PELUSA FINAL	SR/MWD (~ LCB)		8,2	8,2	7,6	7,8

**Ejemplo 2:** Análisis de TREF

5 Las Resinas 1 y 2 se fraccionaron de acuerdo con sus composiciones químicas mediante un procedimiento de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF). Los resultados se muestran en las Figuras 1 y 2. La Figura 1 muestra el perfil de distribución de TREF de la Resina 1, mientras que la Figura 2 muestra el perfil de distribución de TREF de la Resina 2. La Tabla 2 muestra los porcentajes de la resina 1 de polietileno, y polietileno 2 que eluye a una temperatura dada, en % en peso.

Tabla 2

Temperatura (°C)	Resina 1 (% en peso eluido)	Resina 2 (% en peso eluido)
40,00	0,90	0,43
50,00	1,75	1,09
60,00	2,82	2,15
70,00	4,29	3,71
80,00	7,69	7,50
85,00	12,21	12,45
87,00	15,42	16,72
90,00	24,80	31,11
93,00	38,56	46,40
94,00	43,47	51,01
95,00	49,48	56,52
96,00	56,94	63,31
97,00	65,27	70,67
98,00	73,45	78,09
99,00	79,98	83,55

(continuación)

Temperatura (°C)	Resina 1 (% en peso eluido)	Resina 2 (% en peso eluido)
100,00	84,30	87,32
101,00	88,40	91,11
102,00	94,00	95,81
103,00	97,84	98,42
104,00	98,85	99,03
105,00	99,12	99,22
106,00	99,22	99,30
107,00	99,28	99,35
108,00	99,33	99,39
109,00	99,39	99,42
110,00	99,43	99,45
115,00	99,57	99,61
120,00	99,71	99,79
125,00	99,87	99,97
130,00	99,94	99,99
135,00	100,00	100,00

Para cada uno de los polímeros sometidos a ensayo, la temperatura de cada uno de los picos observados en las curvas de distribución de TREF, el porcentaje del área bajo dichos picos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Temp °C	Área (%)	Temp °C	Área (%)	Temp °C	Área (%)
Resina 1	91,5	32,1	96,9	55,2	101,4	15,1
Resina 2	90,0	44,2	96,7	43,3	101,2	12,2

### 5 Ejemplo 3:

Se compusieron las resinas que se prepararon en el Ejemplo 1 en una extrusora de husillo doble (Werner & Pfeleiderer ZSK 58). El perfil de temperatura a lo largo del barril de la extrusora fue 180 °C, y la temperatura en la boquilla fue 210 °C. La velocidad del husillo fue 200 rpm, el tiempo de residencia de 0,5 min, y el número de pasadas fue 1. Las composiciones de resina compuestas se muestran en la Tabla 4, en la que Surlyn®1650E (disponible en el mercado en Du Pont) Surlyn® 1650 E es un ionómero de cinc, más particularmente un copolímero de etileno y ácido metacrílico.

Tabla 4

	P 130	P 131	P 130b	P 131b	P 132	P 133
Resina	1	2	1	2	3	4
Surlyn®1650E	/	/	1 % en peso			

Se analizaron muestras moldeadas por compresión de las resinas compuestas. Se realizaron análisis de ESCR y RDA y se compararon con los resultados obtenidos cuando se usó una resina de polietileno Lumicene® mPE M 4041 UV monomodal catalizado con metaloceno de calidad de rotomoldeo disponible en el mercado en Total Refining & Chemicals, que tiene un MI2 (ISO 1133/D 2,16 kg - 190 °C) de 4 g/10 min, y una densidad de 0,940 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183). Los resultados se muestran en la Figura 3, que representa la viscosidad (Pa·s) de cada resina en función de la velocidad de deformación en cizalla (Rad/s); y en la Figura 4, que muestra el gráfico del módulo de almacenamiento (G') de cada resina en función de la velocidad de deformación en cizalla (Rad/s), y en la Tabla 5.

20

Tabla 5

	M4041UV	P 130	P 131	P 132	P 133
ESCR 10 % de Igepal CO 630 (en horas)	<100	654	>1000	120	18
ESCR 100 % de Igepal CO 630 (en horas)	70			>1000	
Módulo de tracción (MPa)	665	821	826	782	841

**Ejemplo 4:** Botellas rotomoldeadas

Se fabricaron botellas rotomoldeadas usando los siguientes materiales, que se molieron en polvo de rotomoldeo (tamaño medio de partícula 300 µm) usando un sistema de pulverización ULTRA Dual Mill de Reduction Engineering Scheer:

- P130: preparado como se describe en el Ejemplo 3.
- P130b: preparado como se describe en el Ejemplo 3.
- P131: preparado como se describe en el Ejemplo 3.
- P131b: preparado como se describe en el Ejemplo 3.
- P132: preparado como se describe en el Ejemplo 3.
- P133: preparado como se describe en el Ejemplo 3.
- Lumicene® mPE M4043 UV de Total Refining & Chemicals disponible en forma de polvo: Este polietileno monomodal catalizado con metaloceno tiene una densidad de 0,940 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183) y un índice de fluidez MI2 de 4,0 g/10 min (ISO 1133 condición D con una carga de 2,16 kg a 190 °C). El módulo de tracción fue aproximadamente 650 MPa medido de acuerdo con ISO 527-1B.
- Lumicene® mPE M 4041 UV de Total Refining & Chemicals: Este polietileno monomodal catalizado con metaloceno tiene una densidad de 0,940 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183) y un índice de fluidez MI2 de 4,0 g/10 min (ISO 1133 condición D con una carga de 2,16 kg a 190 °C). Los polvos de polietileno se obtuvieron después de molienda de los microgránulos de polietileno. El tamaño medio de partícula del polvo después de la molienda fue de 300 µm.
- Lumicene® mPE M 3421 UV de Total Refining & Chemicals: Este polietileno catalizado con metaloceno tiene una densidad de 0,935 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183) y un índice de fluidez MI2 de 2,7 g/10 min (ISO 1133 condición D con una carga de 2,16 kg a 190 °C). El módulo de tracción fue aproximadamente 590 MPa medido de acuerdo con ISO 527-1B. Los polvos de polietileno se obtuvieron después de molienda de los microgránulos de polietileno. El tamaño medio de partícula del polvo después de la molienda fue de 300 µm.

Las muestras se evaluaron en botellas de 7 l preparadas por rotomoldeo usando un equipo de rotomoldeo comercial. La temperatura de pico del aire interno (PIAT) fue 210 °C en todos los casos.

Se usó una máquina de horno de carrusel, con moldes de aluminio revestidos con Teflón. El enfriamiento de los moldes se obtuvo solo mediante enfriamiento con aire externo. Se usó aire a temperatura ambiente (entre 20 °C y 25 °C). Para cada botella, se cargó resina en polvo en el molde, seguido de la fabricación de la botella mediante moldeo rotacional.

Los parámetros del ciclo fueron los siguientes:

- Calentamiento del horno a una temperatura de aproximadamente 310 °C;
- PIAT (temperatura de pico del aire interno): aproximadamente 210 °C;
- Espesor de las botellas: 4,5 mm;
- Retirada del horno a 200 °C (temperatura del aire interno).

Se evaluó la densificación (retirada de burbujas) durante el ciclo de rotomoldeo. La densificación y la formación de burbujas se han discutido por Kontopoulo y col. (M. Kontopoulo, E. Takacs, J. Vlachopoulos, Rotation, 28, enero de 2000). Durante la fusión quedan atrapados bolsillos o burbujas de aire, retrasando de ese modo la formación de un fundido homogéneo y afectando también a las propiedades estéticas y/o mecánicas del producto acabado.

Se usó una cámara con dispositivo acoplado de carga (CCD) para caracterizar las propiedades de la resina de polietileno durante la densificación. Se analizó la caracterización del comportamiento de procesamiento usando una CCD interlínea con barrido progresivo de megapíxeles con circuitos en el chip disponible en el mercado en Kodak. Sus características se dan en la Tabla 6.

Tabla 6

- arquitectura:	CCD interlínea, barrido progresivo, no entrelazada
- recuento de píxeles:	1000(H) x 1000(V)
- tamaño de píxel:	7,4 µm(H) x 7,4 µm(V)
- área fotosensible:	7,4 mm(H) x 7,4 mm(V)

(continuación)

- sensibilidad de salida:	12 $\mu$ V/electrón
- señal de saturación:	40.000 electrones
- ruido oscuro:	40 electrones rms
- corriente oscura (típica):	< 0,5 nA/cm <sup>2</sup>
- rango dinámico:	60 dB
- eficiencia cuántica a 500, 540, 600 nm:	36 %, 33 %, 26 %
- suspensión de deslumbramiento:	100X
- retraso de imagen:	< 10 electrones
- corrimiento:	< 0,03 %
- velocidad máxima de datos:	40 MHz/canal (2 canales)
- controladores de reloj vertical integrados	
- toma de muestras de doble correlación integrada (CDS)	
- controlador de obturador electrónico integrado	

El sensor CCD de 15 bits (16 bits menos 1 bit para control) de alto rendimiento con electrodo de puerta transparente proporcionó 32.768 niveles de gris sin signo, permitió la adquisición de aproximadamente 10.000 fotogramas/s y cubre un amplio espectro de 400 nm a 1000 nm.

- 5 La desaparición progresiva de burbujas en función del tiempo y la temperatura se siguen de forma clara e instantánea. Además del aspecto visual, el ordenador produce instantáneamente un conjunto de parámetros que resultan del análisis de la imagen y permite representar un gráfico como se muestra en la Figura 5. La Figura 5 muestra el porcentaje de área de imagen total cubierta por burbujas (Aa, en %) en función de la temperatura infrarroja de la muestra (Tir, en °C). Usando el polietileno de acuerdo con la invención, se pudieron obtener artículos rotomoldeados con un bajo número de burbujas.

- 10 Retracción 3D: La retracción 3D se evaluó siguiendo el procedimiento descrito en la patente WO 2008/151988. La retracción 3D se evaluó usando un molde de 7 l de volumen. Este molde se usó en una máquina Ferry Carousel (tipo horno convencional). Se hizo un barrido óptico 3D de la superficie interior del molde. Se hizo un barrido óptico 3D del artículo rotomoldeado y se realizó un cálculo del mejor ajuste para comparar el molde y el artículo. El artículo rotomoldeado y el molde se escanearon: Se realizaron aproximadamente 330000 puntos de comparación tanto en el artículo como en el molde. Se realiza un diseño de experimento (DOE) para obtener la correlación entre el material, las condiciones de procesamiento y las propiedades de volumen 3D de los artículos rotomoldeados. Este DOE se usó para calcular la "retracción" 3D. La desviación media 3D se usó para calcular la retracción 3D con la ecuación:

$$y(\% \text{ de retracción}) = -1,2298103 + -2,9087107 x (\text{desviación media 3D})$$

- 20 Los resultados se presentan en las figuras 6 y 7. En la Figura 7, la abscisa x muestra la diferencia en mm (desviación) entre el molde y el artículo moldeado. Cuanto más importante es la desviación, más deformado está el artículo. La ordenada se da como unidades arbitrarias (unidades arb.) y representa el número de puntos por clase de desviación.

- 25 Las propiedades de impacto de los artículos rotomoldeados se midieron usando el procedimiento del ensayo estándar ISO 6603-2 a una temperatura de -20 °C y -40 °C. Se sometieron a ensayo para impacto usando el procedimiento de ensayo estándar ISO 6603-2. Este es un ensayo de caída de peso que da la resistencia al choque. Los ensayos se realizaron respectivamente temperaturas de -20 °C y -40 °C, una velocidad de caída de masa de 4,43 m/s. Los resultados del ensayo se obtuvieron en un promedio de al menos 5 muestras. Los modos de fallo durante el ensayo de impacto entraron dentro de dos categorías: quebradizo y dúctil. Con el fallo quebradizo, se inicia una grieta y se propaga antes que cualquier fluencia de masa de la especie y por lo tanto el punto de fallo descansa en la parte creciente de la curva de carga/deformación. En el caso de fallo dúctil, tiene lugar una fluencia considerable y el fallo se produce bien después del máximo de la curva de carga/deformación. Dado que el área bajo la curva de carga/deformación es una medida de la energía de fractura, se deduce que el fallo quebradizo está asociado a una energía absorbida muy baja en comparación con el fallo dúctil. El índice de ductilidad se define como la proporción  $E_{prop}/E_{tot}$ , en % (es decir  $(E_{prop}/E_{tot}) \cdot 100$ ), en la que la energía total  $E_{tot}$  es la suma de la energía de pico  $E_{peak}$  y la energía de propagación  $E_{prop}$ . Las muestras usadas para ensayos de impacto se tomaron todas del mismo lado de cada molde de ensayo de modo que los resultados fueran comparables a las condiciones de moldeo. Se cortaron con una sierra de banda en unos cuadrados de 65 mm x 65 mm, los bordes se limpiaron de rebabas y se anotó el espesor en el centro de cada muestra. La máquina usada fue CEAST Fractovis. Los resultados de impacto registrados se informan en la Tabla 7 y la figura 8.

Tabla 7

Muestra	Temperatura °C	Energía hasta carga de pico (J)	Energía total (J)	Índice de ductilidad (%)
M4041 UV	-20	53,08	84,87	27,8
M4041 UV	-40	39,00	54,22	16,7
P130	-20	49,22	77,81	28,1
P130	-40	36,14	37,39	2,8
P130b	-20	46,27	76,28	29,8
P130b	-40	44,04	46,24	4,1
P131	-20	35,39	45,33	13,3
P131	-40	7,48	14,21	6,3
P131b	-20	50,53	83,65	32,4
P131b	-40	53,23	78,27	19,2
P133	-20	16,40	24,24	31,5
P133	-40	13,50	20,27	22,0

Las propiedades de tracción de las botellas se midieron de acuerdo con ASTM D638 a 23 °C, 40 °C y 80 °C, y una tasa de formación de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , usando un aparato de tracción de video. Se midieron las deformaciones longitudinal y transversal; cada ensayo se repitió 6 veces. La Tabla 8 representa los resultados de este ensayo.

5

Tabla 8

	M3421 UV	BOPP130				M4041 UV		
Temperatura (°C)	23	23	40	80	23	40	80	
E (MPa)	760	1305	710	240	806	369	84	
v	0,4	0,437	0,466	0,453	0,442	0,443	0,445	
Umbral (MPa)	4,00	6,45	3	1,4	4	2	1	
Tensión en la ruptura (MPa)	>50	>40	>30	>20	>50	>20	>15	
Deformación real en la ruptura (%)	>100	>100	>100	>100	>100	>60	>60	

La siguiente etapa consistió en determinar el espesor ideal, peso de material para usar un tanque de almacenamiento de líquido cilíndrico no anclado con una altura de 3677 mm y un diámetro de 2340 mm, capaz de resistir una presión hidrostática máxima de 0,0535 MPa cuando está a un 99 % de capacidad total a temperatura ambiente (23 °C). Los ensayos se realizaron usando el software Abacus®, en el que los datos de la Tabla 8 se usaron para calcular la tensión máxima de Von Mises y el desplazamiento máximo de la base de un tanque (asentamiento) para evaluar la posibilidad de deformación irreversible (deformación plástica) del tanque. El moldeo se realizó en  $\frac{1}{4}$  del tanque, dado que se consideró que el tanque era simétrico en los ejes tanto x como y. El desplazamiento máximo fue en las superficies tanto externa (radial) como interna (axial) del tanque; mientras que la tensión de Von Mises se calculó en las superficies tanto interna como externa del tanque.

10

15

Los resultados de los cálculos realizados con P 130 se representan en la Tabla 9. Los resultados de los cálculos realizados con M4041UV se representan en la Tabla 10. Los resultados de los cálculos realizados con M3421 UV se representan en la Tabla 11.

Tabla 9

Dimensiones del tanque		Desplazamiento máximo (mm)		Tensión máxima de Von Mises ( $\sigma_{VM}$ ) (MPa)	
Espesor (mm)	Peso (Kg)	Radial	Axial	Superficie interna	Superficie externa
10	324,31	-5,67	-16,97	6,42p	6,37
12	389,18	-4,67	-13,01	5,68	5,22
14	454,04	-3,97	-10,24	4,79	4,40
16	518,90	-3,45	-8,30	4,12	3,82
18	583,76	-3,05	-6,91	3,62	3,38

<sup>p</sup> Deformación plástica.

Tabla 10

Dimensiones del tanque		Desplazamiento máximo (mm)		Tensión máxima de Von Mises ( $\sigma_{VM}$ ) (MPa)	
Espesor (mm)	Peso (Kg)	Radial	Axial	Superficie interna	Superficie externa
12	387,53	-7,6	-20,61	5,67 <sup>P</sup>	5,26 <sup>P</sup>
14	452,12	-6,46	-16,53	4,83	4,42
16	516,70	-5,60	-13,49	4,16	3,83
18	581,29	-4,95	-11,25	3,65	3,39
20	645,88	-4,42	-9,57	3,25	3,03
22	710,47	-4,00	-8,28	2,92	2,74

<sup>P</sup> Deformación plástica.

Tabla 11

Dimensiones del tanque		Desplazamiento máximo (mm)		Tensión máxima de Von Mises ( $\sigma_{VM}$ ) (MPa)	
Espesor (mm)	Peso (Kg)	Radial	Axial	Superficie interna	Superficie externa
14	449,23	-7,17	-17,23	4,54 <sup>P</sup>	4,35 <sup>P</sup>
16	513,40	-5,95	-14,01	4,05 <sup>P</sup>	3,82
18	577,58	-5,26	-11,66	3,58	3,37
20	641,76	-4,69	-9,90	3,19	3,01
22	705,93	-4,25	-8,55	2,86	2,73

<sup>P</sup> Deformación plástica.

La tensión máxima de Von Mises calculada se representó después en función del espesor del tanque, para las superficies tanto interna (Figura 9) como externa (Figura 10) del tanque. Las líneas punteadas de las Figuras 9 y 10 indican el umbral para cada uno de los materiales poliméricos. Estas figuras muestran que un tanque que comprende una resina de polietileno de acuerdo con la invención tiene el mayor umbral.

5

El desplazamiento máximo radial calculado también se representó en función del espesor del tanque (Figura 11). A partir de la figura es posible determinar que el tanque que comprende una resina de polietileno de acuerdo con la invención es el menos rígido. La Tabla 13 muestra el desplazamiento máximo y la tensión máxima de Von Mises para cada una de las muestras ensayadas.

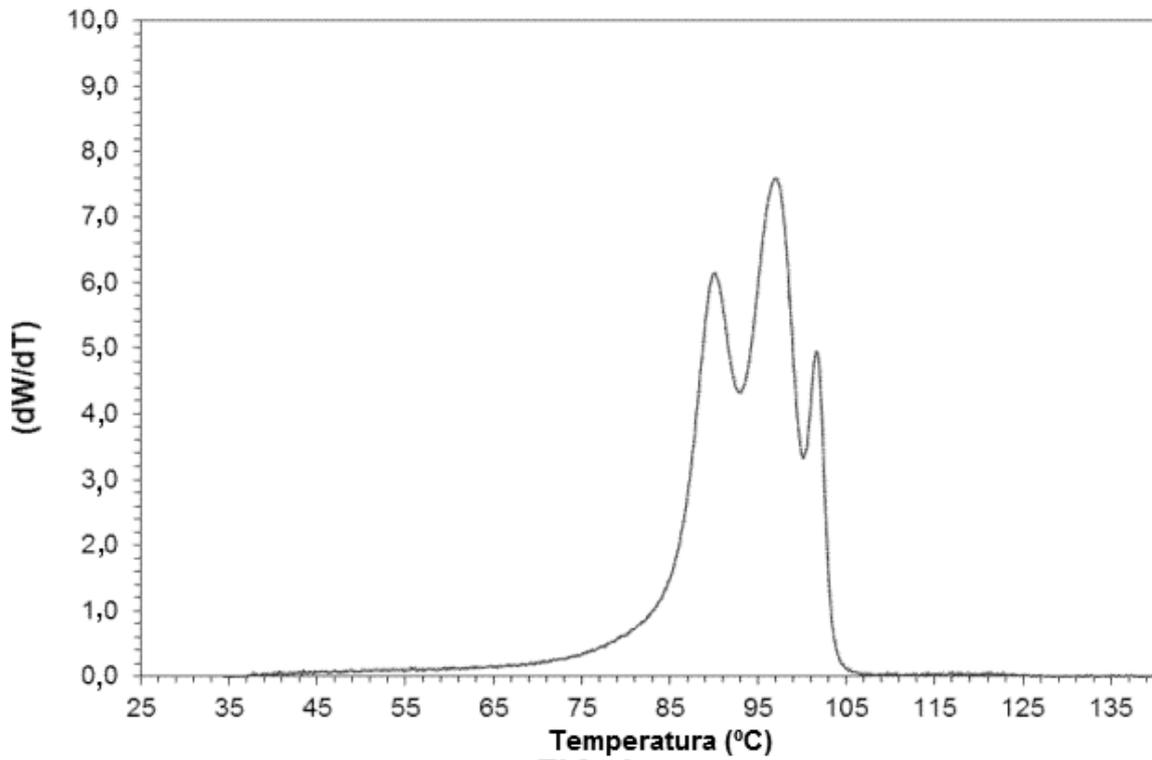
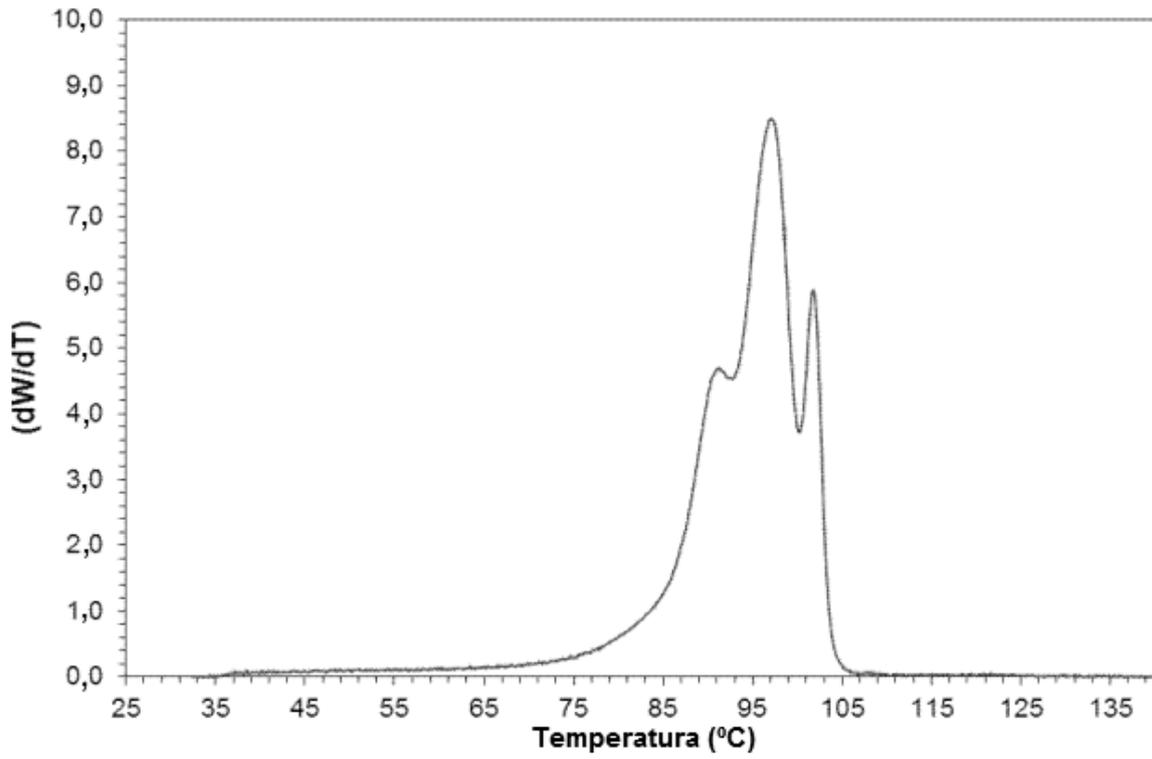
10

Tabla 13

Muestra	dimensiones del recipiente		Desplazamiento máximo (mm)		Tensión máxima de Von Mises ( $\sigma_{VM}$ ) (MPa)	
	Espesor (mm)	Peso (Kg)	Radial	Axial	Superficie interna	Superficie externa
BOPP130	11	356,74	-5,11	-14,82	6,25	5,80
M4041 UV	14	452,12	-6,46	-16,53	4,83	4,42
M3421 UV	17	516,70	-5,59	-12,75	3,82	3,58

## REIVINDICACIONES

1. Una resina de polietileno catalizado con metaloceno que comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado con metaloceno, en la que la resina de polietileno comprende:
- 5 de al menos un 25 % a como máximo un 55 % en peso de la fracción A de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fluidez MI2 de al menos 40 g/10 min a como máximo 100 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una densidad al menos 0,005 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno; y en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,938 g/cm<sup>3</sup> a como máximo 0,950 g/cm<sup>3</sup> según se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a 23 °C; un índice de fluidez MI2 de al menos 2,5 g/10 min a
- 10 como máximo 25,0 g/10 min según se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg, y una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 2,6 a como máximo 4,2, siendo M<sub>w</sub> el peso molecular promedio en peso y siendo M<sub>n</sub> el peso molecular promedio en número.
2. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de la resina comprende al menos un pico que aparece a una temperatura de al menos 97 °C a como máximo 105 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 5,0 % a como máximo un 25,0 %; según se determina usando una velocidad de cristalización de -0,5 °C/min de 95 °C a 35 °C, y un volumen de carga de columna de 1,90 ml.
3. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) de la resina comprende además dos picos más que tienen las siguientes características:
- 20 un pico 1 que aparece a una temperatura de al menos 87,0 °C a como máximo 93,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 25,0 % a como máximo un 50,0 %;  
un pico 2 que aparece a una temperatura de al menos 94,0 °C a como máximo 98,0 °C y que tiene un área bajo la curva de al menos un 35,0 % a como máximo un 60,0 %.
4. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en la que la curva de distribución de fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF) tiene un área bajo la curva de como máximo un 5,0 % a una temperatura de 65 °C o inferior.
5. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una
- 30 distribución de peso molecular bimodal.
6. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la fracción A tiene una densidad al menos 0,010 g/cm<sup>3</sup> mayor que la densidad de la resina de polietileno.
7. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la fracción A de polietileno tiene una densidad según se mide en la pelusa de al menos 0,950 g/cm<sup>3</sup>.
8. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende de un 45 % a como máximo un 75 % en peso de fracción B de polietileno basado en el peso total de la resina de polietileno.
9. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que cada fracción se prepara en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie.
10. La resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que cada fracción se prepara en reactores diferentes de al menos dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie.
11. Artículo que comprende la resina de polietileno catalizado con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el artículo se produce mediante una técnica de procesamiento de polímeros seleccionada entre el grupo que comprende rotomoldeo, moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, colada de película, impresión 3D, extrusión, y termoformación.
13. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12 en el que el artículo es un tanque, un bidón, un recipiente, una papelera, una cuba, un depósito, una lata, una cisterna, una botella, un barco o partes del mismo, flotadores, boyas, fibras, tapas y cierre, película colada, partes estructurales.
- 50



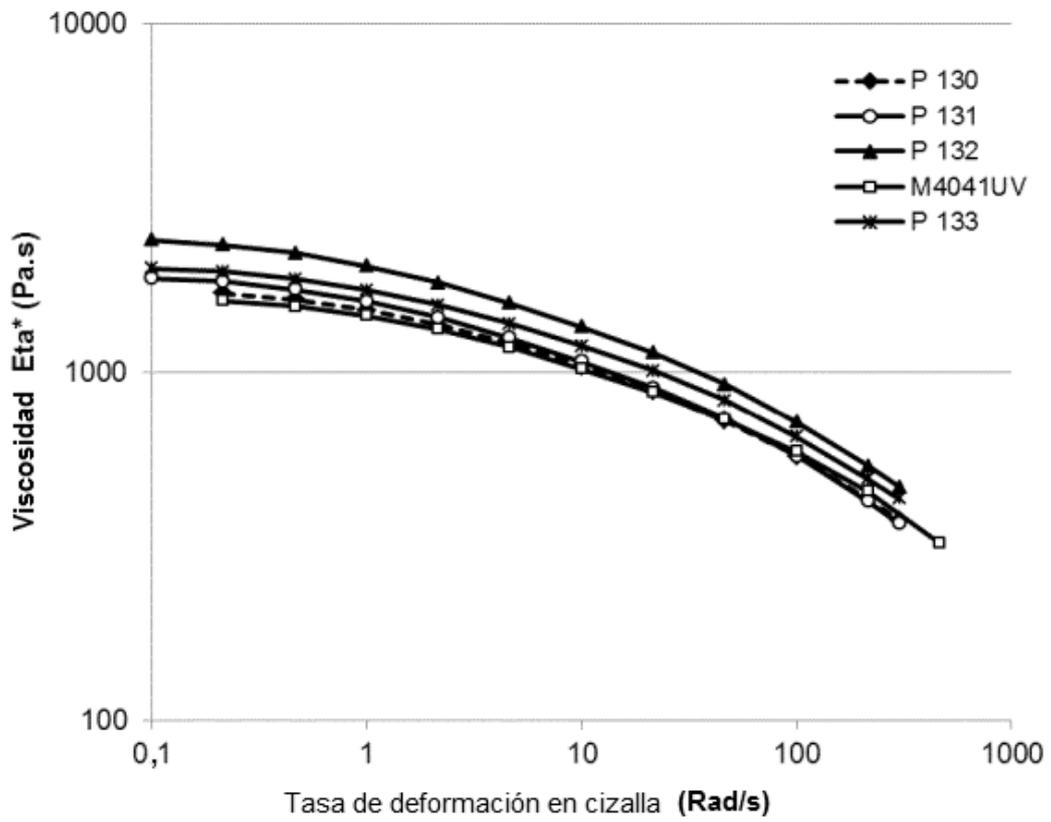


FIG. 3

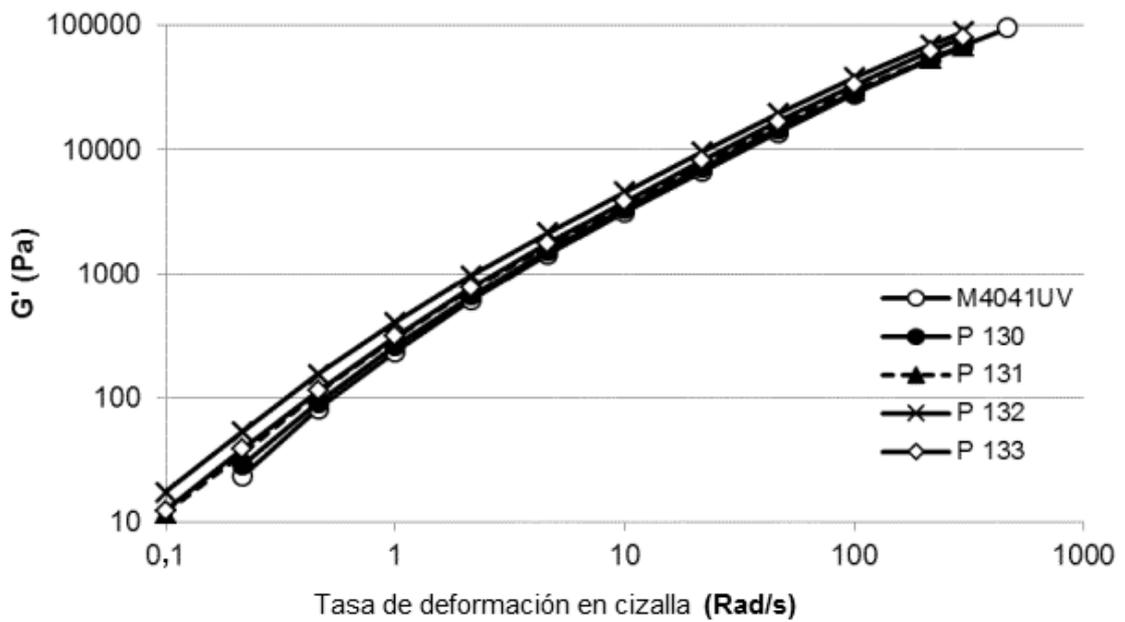


FIG. 4

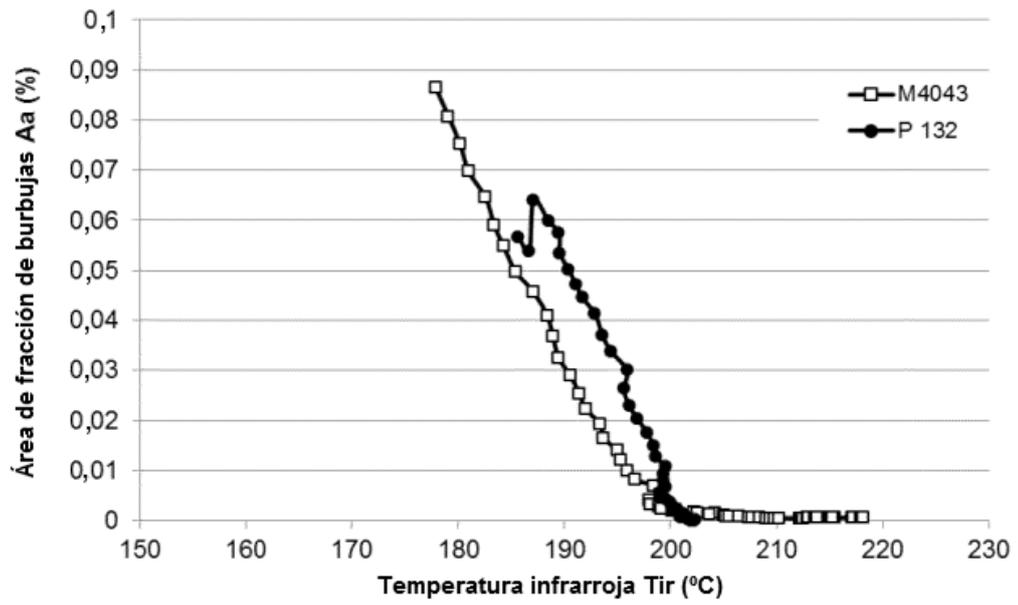


FIG. 5

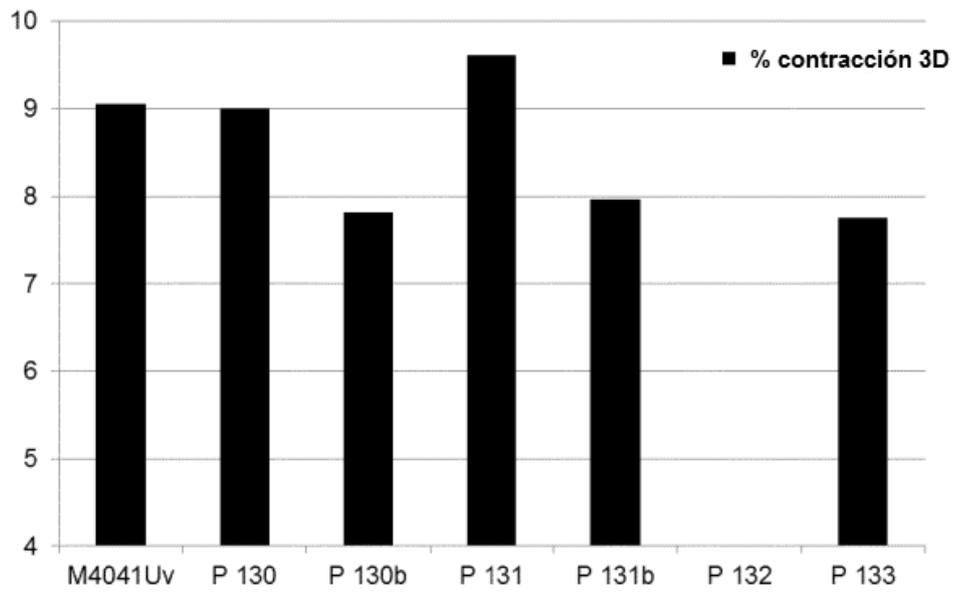


FIG. 6

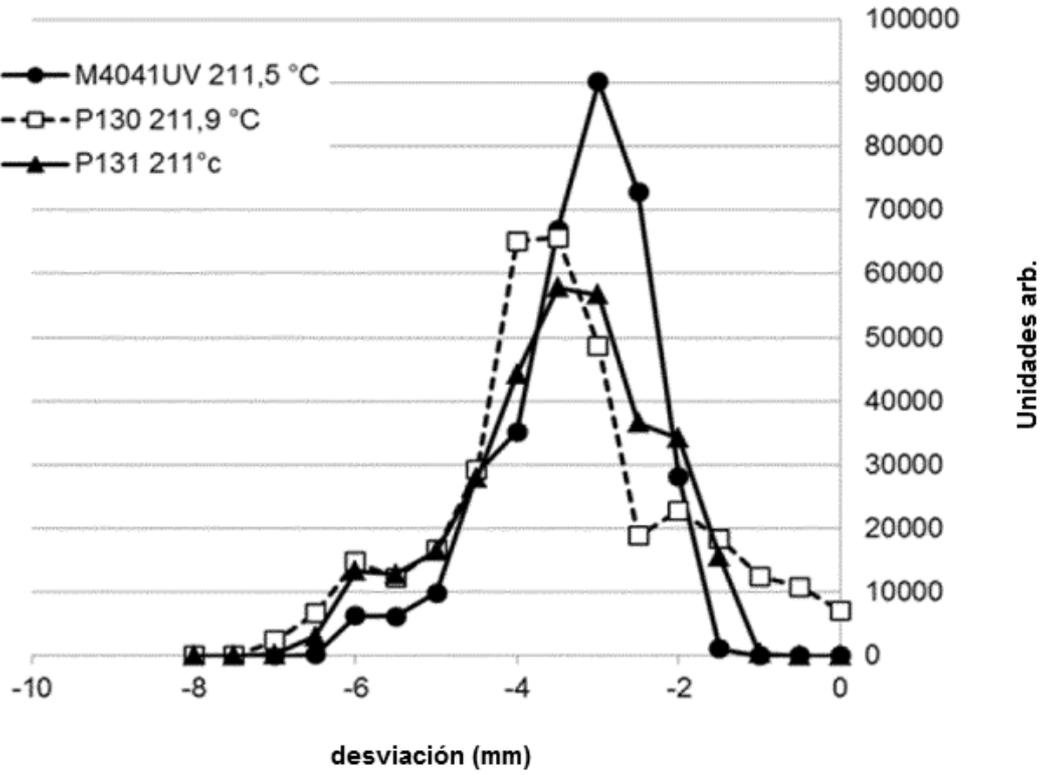


FIG. 7

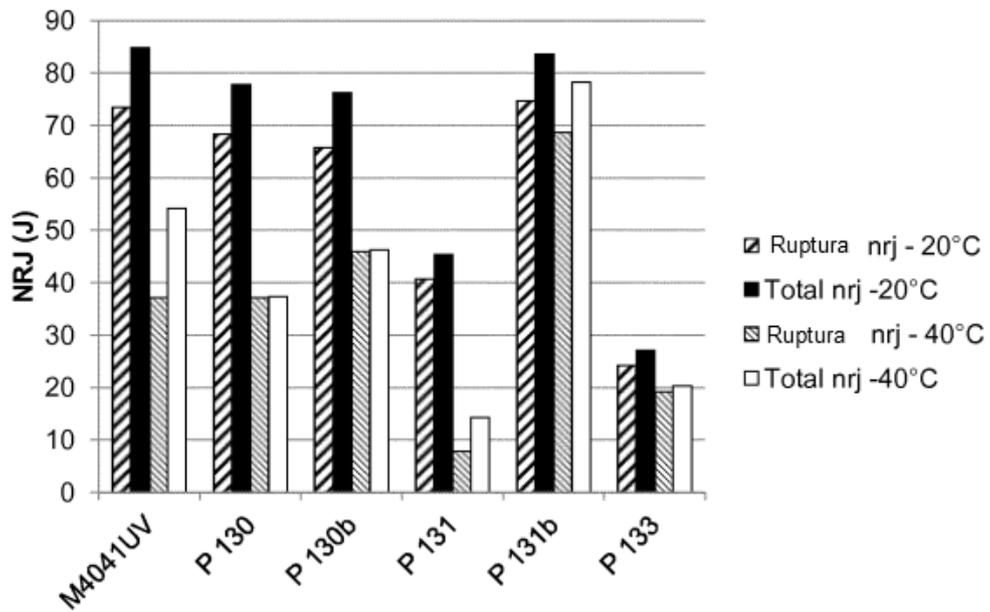


FIG. 8

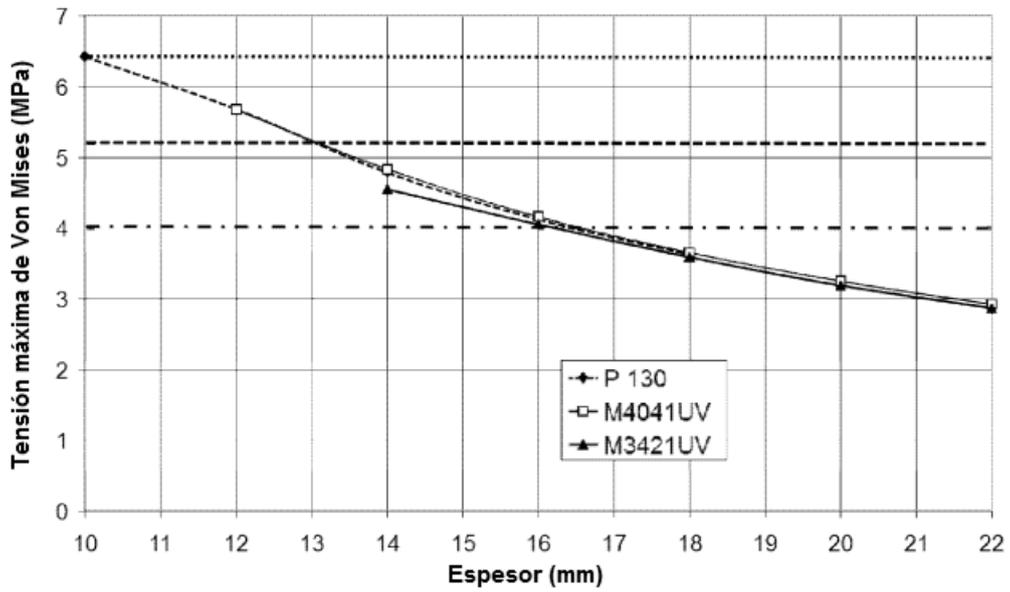


FIG. 9

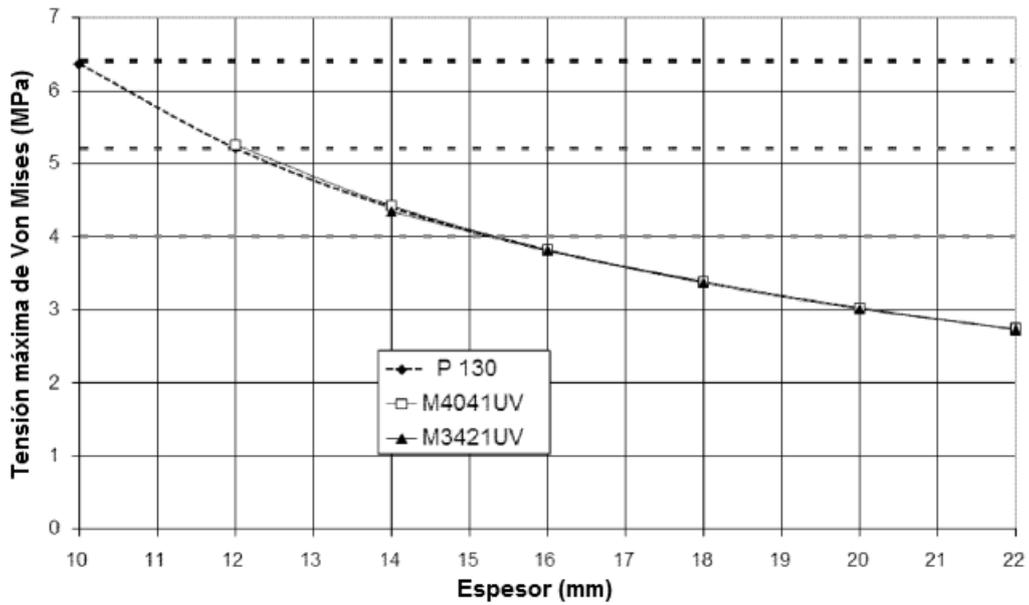


FIG. 10

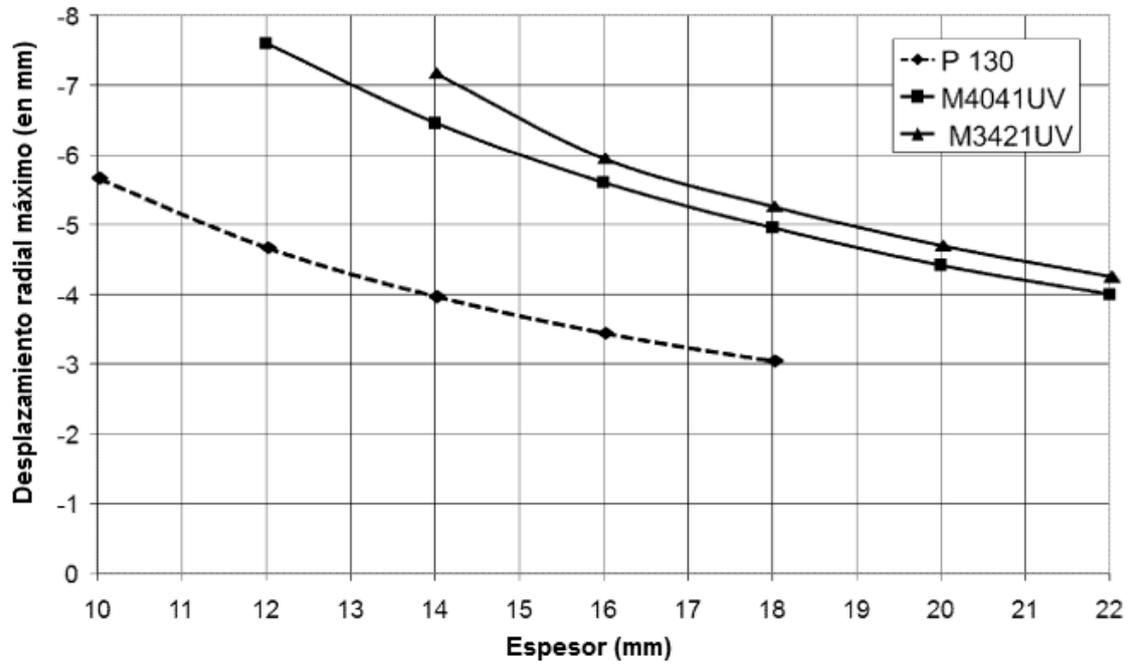


FIG. 11