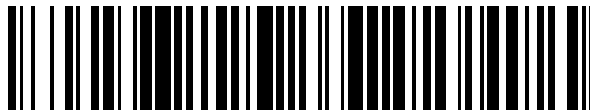


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 405**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

B65D 41/00 (2006.01)

B29C 43/00 (2006.01)

B29C 45/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2016 PCT/IB2016/054689**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2017 WO17029571**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2016 E 16756808 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3337853**

54 Título: **Composiciones de polietileno, procesos y cierres**

30 Prioridad:

19.08.2015 US 201514829998

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

04.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, XIAOCHUAN y
SALOMONS, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 791 405 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polietileno, procesos y cierres

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a composiciones de polietileno que son útiles en la fabricación de artículos moldeados, tales como, por ejemplo, cierres para recipientes o botellas.

10 **Antecedentes de la técnica**

Se conocen composiciones poliméricas útiles para aplicaciones de moldeo, tales como tapas y cierres para botellas. Los cierres de una sola pieza, tales como tapones de rosca, se han fabricado con resinas de polietileno de alta densidad. El uso de resina de polietileno de alta densidad es necesario para impartir suficiente rigidez a los cierres, aunque también son deseables las distribuciones de peso molecular más amplias con el fin de proporcionar buenas propiedades de flujo y de mejorar la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR).

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

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

A diferencia de los catalizadores tradicionales, el uso de los denominados catalizadores de sitio único (tales como catalizadores de "metaloceno" y "geometría restringida") proporciona resina que tiene residuos de catalizador más bajos y propiedades organolépticas mejoradas según lo enseñado por la patente de Estados Unidos n.º 6.806.338. Las resinas desveladas son adecuadas para su uso en artículos moldeados. Se describen resinas adicionales que comprenden componentes catalizados con metaloceno y que son útiles para aplicaciones de moldeo en las patentes de Estados Unidos n.º 7.022.770; 7,307,126; 7,396,878 y 7,396,881 y 7,700,708.

la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0165357A1 desvela una mezcla de resinas catalizadas con metaloceno que es adecuada para su uso en aplicaciones de tuberías resistentes a la presión.

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

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

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

Las mezclas de polietileno de peso molecular estrecho que comprenden un componente de polietileno producido con metaloceno y un componente de polietileno producido con Ziegler-Natta o metaloceno se notifican en la patente de Estados Unidos n.º 7,250,474. Las mezclas se pueden usar en aplicaciones de moldeo por soplado y moldeo por inyección, tales como, por ejemplo, botellas de leche y tapas de botellas, respectivamente.

En la patente de Estados Unidos n.º 8,022,143, los presentes inventores desvelaron una composición de resina que tiene un buen equilibrio de tenacidad, ESCR, procesabilidad y propiedades organolépticas para su uso en la fabricación de tapas y cierres. Las resinas se prepararon usando un sistema catalítico de sitio único en un proceso en solución de doble reactor, para proporcionar composiciones de polietileno bimodal en las que el comonomero estaba presente tanto en un componente de alto peso molecular como en uno de bajo peso molecular. Las resinas desveladas tenían una distribución de comonomero normal en que el componente de bajo peso molecular tenía una cantidad de comonomero mayor que el componente de alto peso molecular. En la patente de Estados Unidos n.º

8,962,755, los presentes inventores desvelaron que al añadir más comonomero al componente de alto peso molecular de estas resinas, se pueden mejorar las propiedades de ESCR.

5 El documento WO 2014/089670 A1 describe una composición de reactor doble catalizada en un sitio único que tienen una estabilidad dimensional elevada y una excelente procesabilidad.

Ahora, los presentes inventores informan sobre una nueva composición de polietileno que es adecuada para aplicaciones de moldeo, con un buen equilibrio de ESCR y procesabilidad, y que tiene una resistencia en fusión mejorada.

10

Sumario de la divulgación

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

15

Una realización de la divulgación es un cierre, comprendiendo el cierre una composición de polietileno bimodal que comprende: (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de menos de 0,4 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm³; y (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 250 a 20.000 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,965 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,035 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en el que la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 5,0 a 13,0, una densidad de 0,949 a 0,958 g/cm³, un exponente de tensión de menos de 1,53, un índice de fusión (I_2) de 0,3 a 3,0 g/10 min, y que satisface lo siguiente: $400.000 \leq M_z \leq 500.000$.

30 Una realización de la divulgación es un proceso para preparar una composición de polietileno, comprendiendo la composición de polietileno: (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de menos de 0,4 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm³; y (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 250 a 20.000 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,965 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,035 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en el que la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 5,0 a 13,0, una densidad de 0,949 a 0,958 g/cm³, un exponente de tensión de menos de 1,53, un índice de fusión (I_2) de 0,3 a 3,0 g/10 min, un factor de amplitud definida como $(M_w/M_n)/(M_z/M_w)$ de $\leq 2,75$, y que satisface lo siguiente: $400.000 \leq M_z \leq 500.000$; comprendiendo el proceso poner en contacto al menos un sistema de catalizador de polimerización de sitio único con etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

45 Una realización de la divulgación es una composición de polietileno bimodal que comprende: (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de menos de 0,4 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm³; y (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 250 a 20.000 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,965 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,035 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en el que la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 5,0 a 13,0, una densidad de 0,949 a 0,958 g/cm³, un exponente de tensión de menos de 1,53, un índice de fusión (I_2) de 0,3 a 3,0 g/10 min, y que satisface lo siguiente: $400.000 \leq M_z \leq 500.000$.

60 Una realización de la divulgación es una composición de polietileno bimodal que comprende: (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de menos de 0,4 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad de 0,920 a 0,940 g/cm³; y (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 , de 1.000 a 20.000 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,965 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,035 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en el que la

65

composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 6,0 a 12,0, una densidad de 0,949 a 0,957 g/cm³, un exponente de tensión de menos de 1,50, un índice de fusión (I_2) de 0,3 a 2,0 g/10 min, un índice de fusión de Rosand de al menos 3,0 cN, y que satisface lo siguiente: $400.000 \leq M_z \leq 500.000$.

5 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno bimodal tiene una Condición B de ESCR (10 % IGEPAL) de al menos 150 horas.

En una realización de la divulgación, dicha composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n , de 6,0 a 11,0.

10 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno bimodal tiene índice de fusión I_2 , de 0,3 a menos de 1,0 g/10 min.

15 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno bimodal tiene una densidad de 0,951 a 0,955 g/cm³.

En una realización de la divulgación, la composición de polietileno bimodal tiene un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI₂₅) de más del 55 % en peso.

20 En una realización de la divulgación, comprendiendo la composición de polietileno bimodal: de 30 a 60 % en peso de dicho primer copolímero de etileno; y de 70 a 40 % en peso del segundo copolímero de etileno.

En una realización de la divulgación, la composición de polietileno bimodal tiene una resistencia a la fusión de Rosand de al menos 3,0 cN.

25 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno bimodal tiene un factor de amplitud definido como $(M_w/M_n)/(M_z/M_w)$ de $\leq 2,75$.

30 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno bimodal tiene una relación de viscosidad al corte de ≥ 15 .

En una realización de la divulgación, la composición de polietileno bimodal comprende además un agente de nucleación o una mezcla de agentes de nucleación.

35 En una realización de la divulgación, el cierre se fabrica mediante moldeo por compresión o moldeo por inyección.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 muestra un gráfico de la ESCR en horas (la ESCR B10 para una placa moldeada) frente al módulo elástico secante del 2 % (MPa) para determinadas composiciones de polietileno de ejemplos comparativos y de la invención.

La figura 2 muestra un gráfico de la "relación de la viscosidad al corte" (η_{10}/η_{1000} a 240 °C) frente a la ESCR en horas (la ESCR B10 para una placa moldeada) para determinados ejemplos de polietileno comparativos y de la invención.

45 La figura 3 muestra un gráfico de la "relación de la viscosidad al corte" (η_{10}/η_{1000} a 240 °C) frente a la resistencia a la fusión de Rosand (cN) para determinados ejemplos de polietileno comparativos y de la invención.

La figura 4 muestra una cromatografía de permeación en gel (GPC) para los ejemplos de polietileno de la invención n.º 1, 2 y 3.

50 La figura 5 muestra la relación entre el índice de adelgazamiento por cizalladura $SHI_{(1,100)}$ y el índice de fusión, I_2 de las composiciones de polietileno de la presente divulgación.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

55 La presente divulgación se refiere a partes moldeadas, tales como botellas/recipientes y la composición de polietileno usadas para fabricarlos. Las composiciones de polietileno están compuestas por al menos dos componentes de copolímero de etileno: un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno.

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

60 Los términos "tapa" y "cierre" se usan indistintamente en la presente divulgación y ambos connotan cualquier artículo moldeado de forma adecuada para encerrar, sellado, cerrar o cubrir etc., una abertura conformada adecuadamente, una abertura moldeada adecuadamente, una estructura de cuello abierto o similar usadas en combinación con un recipiente, un frasco, un bote y similares.

65 Los términos "homogéneo" o "polímero homogéneamente ramificado", tal como se usan en el presente documento,

definen polietileno ramificado homogéneamente que tiene una distribución de composición relativamente estrecha, como indica un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI₅₀) relativamente alto. Esto es, el comonomero se distribuye aleatoriamente dentro de una cadena de polímero dada y una porción sustancial de las cadenas de polímero tienen la misma proporción de etileno/comonomero. Es bien sabido que los catalizadores de metaloceno y otros llamados "catalizadores de sitio único" incorporan comonomero más uniformemente que los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales cuando se usan para la copolimerización de etileno catalítico con alfa olefinas. Este hecho se demuestra a menudo midiendo el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI₅₀) para copolímeros de etileno correspondientes. La distribución de la composición de un polímero se puede caracterizar por el índice de distribución de cadena corta (SCDI) o el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI₅₀). La definición del índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI₅₀) puede encontrarse en la publicación de PCT WO 93/03093 y en la patente de Estados Unidos n.º 5,206,075. El CDBI₅₀ se determina convenientemente usando técnicas que aíslan fracciones de polímero basadas en su solubilidad (y, por lo tanto, su contenido en comonomeros). Por ejemplo, se puede usar el fraccionamiento de elución de aumento de temperatura (TREF) según lo descrito por Wild et al. J. Poly. Sci., Poli Phys. Ed. Vol. 20, p441, 1982 o en la patente de Estados Unidos n.º 4,798,081. A partir de la curva de la fracción en peso frente a la distribución de la composición, el CDBI₅₀ se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonomero en cada lado de la mediana. De manera general, los catalizadores de Ziegler-Natta producen copolímeros de etileno con un CDBI₅₀ de menos de aproximadamente 50 % en peso o menos de aproximadamente 55 % en peso, consistente con un copolímero ramificado de forma heterogénea. Por el contrario, los metalocenos y otros catalizadores de sitio único producirán la mayoría de las veces copolímeros de etileno que tengan un CDBI₅₀ mayor que aproximadamente un 55 % o mayor que aproximadamente un 60 % en peso, consistente con un copolímero ramificado de forma homogénea.

25 El primer copolímero de etileno

En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno de la composición de polietileno de la presente invención tiene una densidad de aproximadamente 0,920 g/cm³ a aproximadamente 0,955 g/cm³; un índice de fusión, I₂, inferior a aproximadamente 0,4 g/10 min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n, inferior a aproximadamente 2,7 y un peso molecular promedio en peso, M_w, superior al M_w del segundo copolímero de etileno.

En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno es un copolímero ramificado homogéneamente.

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

En una realización de la divulgación, el contenido de comonomero (es decir, alfa-olefina) en el primer copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3,0 % en moles. El contenido de comonomero del primer polímero de etileno se puede determinar mediante métodos de desconvolución matemática tal como se aplica a una composición de polietileno bimodal (véase la sección de Ejemplos).

En realizaciones de la divulgación, el comonomero en el primer copolímero de etileno es una o más alfa-olefinas, tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares.

En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno es un copolímero de etileno y 1-octeno.

En una realización de la divulgación, la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 15 ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbono (SCB1/1.000C). En realizaciones adicionales de la divulgación, la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno puede ser de 0,5 a 15, o de 0,5 a 12, o de 0,5 a 10, o de 0,75 a 15, o de 0,75 a 12, o de 0,75 a 10, o de 1,0 a 10, o de 1,0 a 8,0, o de 1,0 a 5, o de 1,0 a 3 ramificaciones por mil átomos de carbono (SCB1/1.000 C). La ramificación de cadena corta es la ramificación debido a la presencia del comonomero de alfa-olefina en el copolímero de etileno y tendrá, por ejemplo, dos átomos de carbono para un comonomero de 1-buteno o cuatro átomos de carbono para un comonomero de 1-hexeno o seis átomos de carbono para un comonomero de 1 octeno, etc. El número de ramificaciones de cadena corta en el primer copolímero de etileno puede determinarse mediante métodos de desconvolución matemática aplicados a una composición de polietileno bimodal (véase la sección de Ejemplos).

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

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

El índice de fusión, el I₂ del primer copolímero de etileno puede, en una realización de la divulgación, estar por

encima de 0,01, pero inferior a 0,4 g/10 min. En realizaciones adicionales de la divulgación, el índice de fusión, el I_2 del primer copolímero de etileno será de 0,01 a 0,40 g/10 min o de 0,01 a 0,30 g/10 min o de 0,01 a 0,25 g/10 min o de 0,01 a 0,20 g/10 min o de 0,01 a 0,10 g/10 min.

- 5 En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 110.000 a aproximadamente 300.000 (g/mol). En otra realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 110.000 a aproximadamente 275.000. En realizaciones de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 125.000 a aproximadamente 275.000 o de aproximadamente 125.000 a aproximadamente 250.000 o de 125.000 a aproximadamente 230.000 o de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 275.000 o de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 250.000 o de aproximadamente 175.000 a aproximadamente 250.000 o de aproximadamente 180.000 a aproximadamente 230.000. En realizaciones de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un M_w mayor que 150.000 o mayor que 175.000 o mayor que 180.000 o mayor que 190.000 o mayor que 200.000. En realizaciones de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un M_w mayor que 150.000 o mayor que 175.000 o mayor que 180.000 o mayor que 190.000 o mayor que 200.000, al tiempo que es menor que 275.000 o 250.000.

- 20 En una realización de la divulgación, la densidad del primer copolímero de etileno es de 0,920 a 0,955 g/cm³, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo y todas las cifras abarcadas dentro de este intervalo. Por ejemplo, en realizaciones adicionales de la divulgación, la densidad del primer copolímero de etileno puede ser de 0,925 a 0,955 g/cm³ o de 0,925 a 0,950 g/cm³, o de 0,925 a 0,945 g/cm³ o de 0,925 a 0,940 g/cm³, o de 0,920 a 0,940 g/cm³ o de 0,922 a 0,948 g/cm³, o de 0,925 a 0,935 g/cm³ o de 0,927 a 0,945 g/cm³, o de 0,927 a 0,940 g/cm³ o de 0,927 a 0,935 g/cm³.

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

- 30 El valor de M_w/M_n del primer copolímero de etileno puede, en una realización de la divulgación, estimarse mediante una desconvolución de un perfil de GPC obtenido para una composición de polietileno bimodal de la cual el primer copolímero de etileno es un componente.

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

- 40 En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno de la composición de polietileno es un copolímero de etileno homogéneamente ramificado que tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , de al menos 175.000; una distribución del peso molecular, M_w/M_n , de menos de 2,7 y una densidad de 0,922 a 0,948 g/cm³.

- 45 En una realización de la presente divulgación, el primer copolímero de etileno es un copolímero de etileno ramificado homogéneamente y tiene un $CDBI_{50}$ de más de aproximadamente 60 % en peso. En realizaciones adicionales de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un $CDBI_{50}$ de más de aproximadamente un 65 % en peso o más de aproximadamente un 70 % en peso o más de aproximadamente un 75 % en peso o más de aproximadamente el 80 % en peso.

- 50 En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno comprende de 10 a 70 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno comprende de 20 a 60 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno comprende de 30 a 60 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno comprende de 40 a 50 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno.

55 El segundo copolímero de etileno

- 60 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno de la composición de polietileno tiene una densidad inferior a 0,965 g/cm³, pero que es mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; un índice de fusión, I_2 , de aproximadamente 250 a 20.000 g/10min; una distribución del peso molecular, M_w/M_n , inferior a aproximadamente 2,7 y un peso molecular promedio en peso M_w que es inferior al M_w del primer copolímero de etileno.

- 65 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno es un copolímero ramificado homogéneamente.

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

5 En una realización de la divulgación, el contenido de comonomero en el segundo copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3 % molar o de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 3 % molar o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 % molar medido mediante los métodos RMN¹³C o FTIR o GPC-FTIR. El contenido de comonomero del segundo polímero de etileno también se puede determinar mediante métodos de desconvolución matemática aplicados a una composición de polietileno bimodal (véase la sección de Ejemplos).

10 En una realización de la divulgación, el comonomero en el segundo copolímero de etileno es una o más alfa-olefinas, tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares.

15 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno es un copolímero de etileno y 1-octeno.

20 En una realización de la divulgación, la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 15 ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbono (SCB2/1.000 C). En realizaciones adicionales de la divulgación, la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno puede ser de 0,15 a 12, o de 0,15 a 8, o de 0,15 a 5, o de 0,15 a 3, o de 0,15 a 2 ramificaciones por cada mil átomos de carbono (SCB2/1.000 C). La ramificación de cadena corta es la ramificación debido a la presencia del comonomero de alfa-olefina en el copolímero de etileno y tendrá, por ejemplo, dos átomos de carbono para un comonomero de 1-buteno o cuatro átomos de carbono para un comonomero de 1-hexeno o seis átomos de carbono para un comonomero de 1 octeno, etc.

25 El número de ramificaciones de cadena corta en el segundo copolímero de etileno puede determinarse mediante métodos de desconvolución matemática aplicados a una composición de polietileno bimodal (véase la sección de Ejemplos).

30 En una realización de la divulgación, la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbono (SCB1/1.000 C). En realizaciones adicionales de la divulgación, la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero puede ser de 0,05 a 7,5 o de 0,05 a 5,0 o de 0,05 a 2,5 o de 0,05 a 2,5 o de 0,05 a 1,5 o de 0,1 a 12 o de 0,1 a 10 o de 0,1 a 7,5 o de 0,1 a 5,0 o de 0,1 a 2,5 o de 0,1 a 2,0 o de 0,1 a 1,0 ramificaciones por cada mil átomos de carbono (SCB1/1.000 C).

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

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

45 En una realización de la presente divulgación, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,967 g/cm³. La densidad del segundo copolímero de etileno en otra realización de la divulgación es inferior a 0,966 g/cm³. En otra realización de la divulgación, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,965 g/cm³. En otra realización de la divulgación, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,964 g/cm³. En otra realización de la divulgación, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,963 g/cm³. En otra realización de la divulgación, la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,962 g/cm³.

50 En una realización de la presente invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es mayor que la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,967 g/cm³. La densidad del segundo copolímero de etileno en otra realización de la invención es mayor que la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,966 g/cm³. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es mayor que la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,965 g/cm³. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es mayor que la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,964 g/cm³. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es mayor que la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,963 g/cm³. En otra realización de la invención, la densidad del segundo copolímero de etileno es mayor que la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,962 g/cm³.

60 En realizaciones de la divulgación, la densidad del segundo copolímero de etileno es de 0,952 a 0,966 g/cm³ incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo y todas las cifras dentro de este intervalo, tal como, por ejemplo, de 0,952 a 0,965 g/cm³ o de 0,952 a 0,964 g/cm³, o de 0,952 a 0,963 g/cm³ o de 0,954 a 0,963 g/cm³ o de 0,954 a 0,964 g/cm³ o de 0,956 a 0,963 g/cm³.

65 En realizaciones de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w

- de menos de aproximadamente 45.000 a menos de aproximadamente 40.000 o menos de aproximadamente 35.000. En otra realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 7.500 a aproximadamente 35.000. En realizaciones adicionales de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 9.000 a
- 5 aproximadamente 35.000 o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 35.000 o de 12.500 a aproximadamente 30.000 o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 25.000 o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 20.000.
- En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular de
- 10 $<3,0$, $0 \leq 2,7$, $0 <2,7$, $0 \leq 2,5$, $0 <2,5$, $0 \leq 2,3$, o de 1,8 a 2,3.
- El valor de M_w/M_n del segundo copolímero de etileno puede, en una realización de la divulgación, estimarse mediante una desconvolución de un perfil de GPC obtenido para una composición de polietileno bimodal de la cual el primer copolímero de etileno es un componente.
- 15 En una realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 50 a 20.000 g/10 min. En otra realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 250 a 20.000 g/10 min.
- 20 En otra realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 500 a 20.000 g/10 min. En otra realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 1.000 a 20.000 g/10 min. En aún otra realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 1.500 a 20.000 g/10 min. En aún otra realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 1.500 a 10.000 g/10 min. En aún otra realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser superior a 1.500, pero menor que 7.000 g/10 min. En aún otra realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser superior a 1.500, pero menor que 5.000 g/10 min. En aún otra realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno puede ser superior a 1.000, pero inferior a
- 25 3.500 g/10 min.
- 30 En una realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 200 g/10 min. En una realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 500 g/10 min. En una realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 1.000 g/10 min. En una realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 1.500 g/10 min. En una realización de la divulgación, el índice de fusión I_2 del segundo copolímero de etileno es superior a 1.750 g/10 min.
- 35 La densidad y el índice de fusión, I_2 , del segundo copolímero de etileno se puede estimar a partir de experimentos de GPC y GPC-FTIR y desconvoluciones llevadas a cabo en una composición de polietileno bimodal (véase la sección de Ejemplos a continuación).
- 40 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno de la composición de polietileno es un copolímero de etileno homogéneamente ramificado que tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , de, como máximo, 45.000; una distribución del peso molecular, M_w/M_n , de menos de 2,7 y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a $0,965 \text{ g/cm}^3$.
- 45 En una realización de la presente divulgación, el segundo copolímero de etileno es un copolímero de etileno ramificado homogéneamente y tiene un CDBI_{50} de más de aproximadamente 60 % en peso. En realizaciones adicionales de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un CDBI_{50} superior a aproximadamente 65 % en peso o superior a aproximadamente 70 % en peso o superior a aproximadamente 75 % en peso o superior a aproximadamente 80 % en peso.
- 50 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno comprende de 90 a 30 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno comprende de 80 a 40 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno comprende de 70 a 40 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno. En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno comprende de 60 a 50 % en peso del peso total del primer y segundo copolímeros de etileno.
- 55 En la presente divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menor de aproximadamente $0,037 \text{ g/cm}^3$ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno. En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menor de aproximadamente $0,035 \text{ g/cm}^3$ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno. En otra realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menor de
- 60 65

aproximadamente 0,033 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno. En otra realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menor de aproximadamente 0,032 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno. En aún otra realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menor de aproximadamente 0,031 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno. En aún otra realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad que es superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero menor de aproximadamente 0,030 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno.

- 5
- 10 En realizaciones de la divulgación, el I₂ del segundo copolímero de etileno es al menos 100 veces o al menos 1.000 veces o al menos 10.000 veces o al menos 50.000 veces el I₂ del primer copolímero de etileno.

La composición de polietileno

- 15 Mínimamente, la composición de polietileno contendrá un primer copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente) y un segundo copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente) que son de diferente peso molecular promedio en peso (M_w) y/o índice de fusión, I₂.

20 En realizaciones de la divulgación, la composición de polietileno tiene una amplia distribución bimodal o multimodal del peso molecular.

25 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno comprenderá, mínimamente, un primer copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente) y un segundo copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente) y la relación (SCB1/SCB2) entre el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en el primer copolímero de etileno (es decir, SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (es decir, SCB2) será mayor que 1,0 (es decir, SCB1/SCB2 > 1,0).

30 En una realización de la divulgación, la relación entre la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es de al menos 1,0. En aún otra realización de la divulgación, la relación entre la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es de al menos 1,25. En otra realización de la divulgación, la relación entre la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es de al menos 1,5. En otra realización de la divulgación, la relación entre la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es de al menos 1,75 o 2,0 o 2,5.

40 En una realización de la divulgación, la relación entre la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) será de superior a 1,0 a aproximadamente 5,0 o de superior a 1,0 a aproximadamente 4,0 o de superior a 1,0 a aproximadamente 3,5.

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

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

60 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad mayor o igual a 0,949 g/cm³, medido de acuerdo con la norma ASTM D792; un índice de fusión, I₂, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4,0 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, usando un peso de 2,16 kg); una distribución del peso molecular, M_w/M_n, o de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 13,0, un peso molecular promedio en Z, M_z de 400.000 a 520.000, un exponente de tensión de menos de 1,53 y una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental, la condición B de ESCR al 10 % de al menos 120 horas.

65 En realizaciones de la divulgación, la composición de polietileno tiene un contenido de comonomero de menos de 0,75 % en moles o menos de 0,70 % en moles, o menos de 0,65 % en moles, o menos de 0,60 % en moles, o menos de 0,55 %, medido mediante métodos FTIR o RMN ¹³C, donde el comonomero es una o más alfa-olefinas

ES 2 791 405 T3

adecuadas tales como, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un contenido de comonomero de 0,1 a 0,75 % en moles, o de 0,20 a 0,55 % en moles, o de 0,25 a 0,50 % en moles.

- 5 En realizaciones de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad de al menos 0,949 g/cm³. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad de > 0,949 g/cm³ o $\geq 0,950$ g/cm³, o > 0,950 g/cm³.
- 10 En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,960 g/cm³.
- En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,959 g/cm³.
- 15 En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,958 g/cm³.
- En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,957 g/cm³.
- 20 En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,956 g/cm³.
- En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,949 a 0,955 g/cm³.
- 25 En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,951 a 0,957 g/cm³.
- En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,951 a 0,955 g/cm³.
- 30 En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,951 a 0,955 g/cm³.
- En una realización de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,951 a 0,955 g/cm³.
- 35 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fusión, I₂, de 0,1 a 5,0 g/10 min de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, usando un peso de 2,16 kg) incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo y todas las cifras dentro de este intervalo. Por ejemplo, en realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fusión, I₂, o de 0,3 a 4,0 g/10 min, o de 0,4 a 3,5 g/10 min, o de 0,4 a 3,0 g/10 min, o de 0,3 a 3,5 g/10 min, o de 0,3 a 3,0 g/10 min, o de 0,3 a 2,5 g/10 min, o de 0,1 a 4,0 g/10 min, o de 0,1 a 3,5 g/10 min, o de 0,1 a 3,0 g/10 min, o de 0,1 a 2,5 g/10 min, o de 0,1 a 2,0 g/10 min, o de 0,1 a 1,5 g/10 min, o de 0,25 a 1,5 g/10 min, o de 0,3 a 2,0 g/10 min, o de 0,3 a 1,5 g/10 min, o inferior a 1,0 g/10 min o de inferior a 0,1 a inferior a 1,0 g/10 min o de inferior a 0,2 a inferior a 1,0 g/10 min o de superior a 0,3 a inferior a 1,0 g/10 min.
- 40 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I₅ de al menos 1,0 g/10 min según la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, usando un peso de 5 kg). En otra realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fusión, I₅, de más de aproximadamente 1,1 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, usando un peso de 5 kg). En aún otras realizaciones de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fusión I₅ de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0 g/10 min, o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,0 g/10 min, o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 5,0 g/10 min, o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,5 g/10 min.
- 45 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fusión en carga alta, I₂₁, de al menos 25 g/10 min según la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, usando un peso de 21 kg). En otra realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fusión en carga alta, I₂₁, de más de aproximadamente 50 g/10 min. En aún otra realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fusión en carga alta, I₂₁, de más de aproximadamente 65 g/10 min.
- 50 En una realización de la divulgación, la relación del índice, I₂, del segundo copolímero de etileno y el índice de fusión, I₅, de la composición de polietileno es de 200 a 2.000. En otra realización de la divulgación, la relación del índice, I₂, del segundo copolímero de etileno y el índice de fusión, I₅, de la composición de polietileno es de 400 a 1.300. En aún otra realización de la divulgación, la relación del índice, I₂, del segundo copolímero de etileno y el índice de fusión, I₅, de la composición de polietileno es de 600 a 1.200.
- 55 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene una viscosidad compleja, η^* a una tensión
- 60
- 65

de cizalladura (G^*) en cualquier lugar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 kPa, que está entre 1.000 y 25.000 Pa.s. En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene una viscosidad compleja, η^* a una tensión de cizalladura (G^*) en cualquier lugar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 kPa, que está entre 1.000 y 15.000 o de 5.000 a 15.000.

5 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número, M_n , de menos de aproximadamente 30.000. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número, M_n , de menor que aproximadamente 20.000 o menor que aproximadamente 17.500. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número, M_n , de aproximadamente 9.000 a 28.000 o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 25.000 o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 20.000.

15 En realizaciones de la divulgación, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , de aproximadamente 65.000 a aproximadamente 200.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo y las cifras dentro de este intervalo. Por ejemplo, en realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , de aproximadamente 75.000 a aproximadamente 175.000 o de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 140.000.

20 En realizaciones de la divulgación, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número z, M_z , de 400.000 a 520.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo y las cifras dentro de este intervalo. Por ejemplo, en realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número z, M_z , de 400.000 a 510.000 o de 400.000 a 500.000 o de 400.000 a 490.000 o de 410.000 a 480.000.

25 En realizaciones de la divulgación, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número z, M_z que satisface: $400.000 < M_z < 500.000$ o $400.000 \leq M_z \leq 500.000$.

30 En realizaciones de la presente divulgación, la composición de polietileno tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n de 3,0, a 13,0, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo y todas las cifras dentro de este intervalo. Por ejemplo, en realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene una M_w/M_n de 5,0 a 13,0, o de 4,0 a 12,0 o de 5,0 a 12,0 o de 6,0 a 12,0, o de 6,0 a 11,0 o de 5,0 a 12,0 o de 5,0 a 10,0 o de 6,0 a 10,0 o de 6,0 a 11,0 o de 7,0 a 11,0 o de mayor que 7,0 a 11,0 o de 7,0 a 10,0 o de mayor que 7,0 a 12,0.

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

40 En una realización de la invención, la composición de polietileno tiene un factor de amplitud definido como $(M_w/M_n)/(M_z/M_w)$ inferior a 3,00 o inferior a 2,95 o inferior a 2,90 o inferior a 2,85 o inferior a 2,80 o inferior a 2,75 o inferior a 2,70 o inferior a 2,65 o inferior a 2,60 o inferior a 2,55 o inferior a 2,50 o inferior a 2,45 o inferior a 2,40 o inferior a 2,35 o $2,35 \leq 2,75$ o $2,70 \leq 2,65$ o $2,60 \leq 2,55$ o $2,50 \leq 2,45$ o $2,40 \leq 2,35$.

45 En realizaciones de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez definido como I_{21}/I_2 de >40 , o ≥ 45 , o ≥ 50 , o ≥ 55 , o ≥ 60 o ≥ 65 o ≥ 70 . En una realización más de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez I_{21}/I_2 de aproximadamente 40 a aproximadamente 120, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo y todas las cifras dentro de este intervalo. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez I_{21}/I_2 de aproximadamente 50 a aproximadamente 120 o de aproximadamente 40 a aproximadamente 110 o de aproximadamente 45 a aproximadamente 100 o de aproximadamente 50 a aproximadamente 110 o de aproximadamente 55 a aproximadamente 95.

55 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez definido como I_{21}/I_5 de menos de 35. En otra realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez definido como I_{21}/I_5 de menos de 30.

60 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene una viscosidad de cizalladura de aproximadamente 10^5s^{-1} (240 °C) de menos de aproximadamente 10 (Pa.s). En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene una viscosidad de cizalladura a 10^5s^{-1} (240 °C) inferior a 7,5 Pa.s o inferior a 7,0 Pa.s o inferior a 6,5 Pa.s.

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

En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene al menos un tipo de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono y su contenido es menor que 0,75 % en moles determinado mediante RMN ^{13}C . En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene al menos un tipo de alfa-olefina que tiene al menos

4 átomos de carbono y su contenido es menor que 0,65 % en moles determinado mediante RMN ¹³C. En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene al menos un tipo de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono y su contenido es menor que 0,55 % en moles determinado mediante RMN ¹³C.

5 En una realización de la divulgación, la relación de viscosidad de cizalladura, $SVR_{(10,1000)}$ a 240 °C de la composición de polietileno puede ser de aproximadamente 10 a 30 o de 12 a 27 o de 12,5 a 25 o de 15 a 25 o de 17,5 a 23,0. La relación de viscosidad de cizalladura $SVR_{(10,1000)}$ se determina tomando la relación de la viscosidad de cizalladura a una velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ y la viscosidad de cizalladura a una velocidad de cizalladura de 1.000 s⁻¹ medida con un reómetro capilar a temperatura constante (por ejemplo, 240 °C), y una matriz con una relación L/D de 20 y un diámetro de 0,06". Sin desear quedar ligados a teoría alguna, cuanto mayor sea la relación de viscosidad de cizalladura, más fácil se procesará la composición de polietileno en equipos de conversión para tapas y cierres. La "relación de viscosidad de cizalladura" se usa en el presente documento como medio para describir la procesabilidad relativa de una composición de polietileno.

15 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene una relación de viscosidad de cizalladura (η_{10}/η_{1000} a 240 °C) de $\geq 12,0$, $\geq 12,5$ o $\geq 13,0$ o $\geq 13,5$ o $\geq 14,0$ o $\geq 14,5$ o $\geq 15,0$ o $\geq 17,5$ o $\geq 20,0$.

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

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

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

30 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene una resistencia a la fusión de Rosand en centiNewtons (cN) de al menos 2,0 o al menos 2,25 o al menos 2,5 o al menos 2,75 o al menos 3,0 o al menos 3,25 o al menos 3,5 o al menos 3,75 o de 2,5 a 6,0 o de 2,75 a 6,0 o de 2,75 a 5,5 o de 3,0 a 6,0 o de 3,0 a 5,5 o de 3,25 a 6,0 o de 3,5 a 6,0 o de 3,25 a 5,5.

35 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de al menos 50 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de IGEPAL y 50 °C en la condición B).

40 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de al menos 100 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de IGEPAL y 50 °C en la condición B).

45 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de al menos 150 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de IGEPAL y 50 °C en la condición B).

50 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de al menos 200 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de IGEPAL y 50 °C en la condición B).

55 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de 50 a 600 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de IGEPAL y 50 °C en la condición B).

60 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental al 10 % de 100 a 500 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de IGEPAL y 50 °C en la condición B).

65 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una condición B de ESCR de resistencia al agrietamiento por tensión

ES 2 791 405 T3

ambiental al 10 % de 150 a 500 horas, medida según la norma ASTM D1693 (al 10 % de IGEPAL y 50 °C en la condición B).

5 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno o un artículo (o placa) moldeado hecho de la composición de polietileno tiene una resistencia al impacto izod con entalla de al menos 60 J/m o al menos 80 J/m medida conforme a la norma ASTM D256.

10 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno de la presente divulgación tiene una densidad de 0,949 a 0,957 g/cm³; un índice de fusión, I₂, de 0,3 a 2,0 g/ 10 min; una distribución del peso molecular de 6,0 a 12,0; un peso molecular promedio en número, M_n, inferior a 30.000; una viscosidad de cizalladura a 10⁵s⁻¹ (240 °C) de menos de 10 (Pa.s), una cantidad de extraíbles en hexano de menos de 0,55 %, una resistencia al impacto Izod con entalla de más de 60 J/m y una ESCR B al 10 % de al menos 150 horas.

15 En realizaciones de la divulgación, la composición de polietileno tiene un módulo elástico secante al 2 % en megapascales (MPa) superior a aproximadamente 750 o superior a aproximadamente 850 o superior a aproximadamente 1.000 o de aproximadamente 750 a aproximadamente 1.600 o de aproximadamente 750 a aproximadamente 1.250 o de aproximadamente 850 a aproximadamente 1.150. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende además un agente de nucleación que aumenta el módulo elástico secante al 2 % en megapascales (MPa) a por encima de estos intervalos a, por ejemplo, de más de aproximadamente 1.000 y hasta aproximadamente 1.600. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, el módulo elástico secante al 2 % es una medida de la rigidez del polímero. Cuanto más alto es el módulo elástico secante al 2 %, mayor es la rigidez del polímero.

25 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un exponente de tensión, definido como el $\text{Log}_{10}[I_6/I_2]/\text{Log}_{10}[6,48/2,16]$, que es $\leq 1,53$. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tiene un exponente de tensión, $\text{Log}_{10}[I_6/I_2]/\text{Log}_{10}[6,48/2,16]$ de menos de 1,50, o menos de 1,48, o menos de 1,45.

30 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI₅₀) determinado mediante fraccionamiento por elución mediante temperatura (TREF), de ≥ 60 % en peso. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tendrá un CDBI₅₀ de más de 65 % en peso o más de 70 % en peso o más de 75 % en peso o más de 80 % en peso.

35 En una realización de la divulgación, la composición de polietileno tiene un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI₂₅) determinado mediante fraccionamiento por elución mediante temperatura (TREF), de ≥ 50 % en peso. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tendrá un CDBI₂₅ de más de 55 % en peso o más de 60 % en peso o más de 65 % en peso o más de 70 % en peso.

40 La composición de polietileno de la presente divulgación se puede preparar usando cualquier método de mezcla convencional tal como, pero sin limitación, mezcla física y mezcla *in situ* mediante polimerización en sistemas de múltiples reactores. Por ejemplo, es posible realizar la mezcla del primer copolímero de etileno con el segundo copolímero de etileno por mezcla fundida de los dos polímeros preformados. Se prefieren los procesos en los que el primer y el segundo copolímeros de etileno se preparan en al menos dos etapas de polimerización secuenciales, sin embargo, se contemplan procesos en reactor doble tanto en serie como en paralelo para su uso en la presente divulgación. Si los al menos dos reactores están configurados en paralelo, la adición de comonómero a cada reactor hace un copolímero de etileno en cada reactor. Si los al menos dos reactores están configurados en serie, el comonómero puede añadirse al menos al primer reactor y el comonómero sin reaccionar puede fluir en los reactores posteriores para hacer un copolímero de etileno en cada reactor. Como alternativa, si los al menos dos reactores están configurados en serie, el comonómero puede añadirse a cada reactor, para hacer un copolímero de etileno en cada reactor. Se pueden usar sistemas de reactor de fase gaseosa, de fase de suspensión o de fase de solución, siendo preferentes los sistemas en reactor en fase de solución.

55 En una realización de la presente divulgación, se usa un proceso de solución de doble reactor como se ha descrito en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 6.372.864 y la solicitud de patente de Estados Unidos N.º 20060247373A1.

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

composición (CDBI₅₀) mayor que aproximadamente 50 % en peso.

En una realización de la presente divulgación, se preparan polímeros de etileno ramificados homogéneamente usando un complejo organometálico de un metal del grupo 3, 4 o 5 que además se caracteriza por tener un ligando de fosfinimina. Tales catalizadores se conocen generalmente como catalizadores de fosfinimina. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de fosfinimina se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 6.342.463; 6,235,672; 6,372,864; 6,984,695; 6,063,879; 6.777.509 y 6.277.931.

Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de metaloceno se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 4.808.561; 4,701,432; 4,937,301; 5,324,800; 5,633,394; 4,935,397; 6.002.033 y 6.489.413. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de geometría constreñida se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 5.057.475; 5,096,867; 5,064,802; 5,132,380; 5.703.187 y 6.034.021.

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

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

En una realización de la divulgación, la composición de polietileno (definida como anteriormente) se prepara poniendo en contacto etileno y al menos una alfa-olefina con un catalizador de la polimerización en condiciones de polimerización en fase de solución en al menos dos reactores de polimerización (para un ejemplo de las condiciones de polimerización en fase de solución véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 6,372,864; 6,984,695 y la solicitud de Estados Unidos N.º 20060247373A1).

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

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

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

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

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

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

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

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

En una realización de la divulgación, un proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno comprende poner en contacto al menos un sistema de catalizador de polimerización de sitio único con etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en un primer reactor y un segundo reactor configurados en serie, alimentándose el al menos un comonomero de alfa-olefina exclusivamente en el primer reactor.

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

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

Opcionalmente, se pueden agregar aditivos a la composición de polietileno. Se pueden añadir aditivos a la composición de polietileno durante una etapa de extrusión o combinación, pero otros métodos conocidos adecuados serán evidentes para una persona experta en la materia. Los aditivos se pueden agregar tal como están o como parte de un componente de polímero separado (es decir, no el primer o el segundo polímero de etileno descrito anteriormente) añadidos durante una etapa de extrusión o combinación. Los aditivos adecuados se conocen en la materia e incluyen, aunque sin limitación, antioxidantes, fosfitos y fosfonitos, nitronas, antiácidos, estabilizadores de luz UV, absorbentes de UV, desactivadores de metales, colorantes, cargas y agentes de refuerzo, materiales orgánicos o inorgánicos a nanoescala, agentes antiestáticos, agentes lubricantes, tales como estearatos de calcio, aditivos de deslizamiento, tales como erucimida y agentes de nucleación (que incluyen nucleadores, pigmentos o cualquier otro producto químico que pueda proporcionar un efecto de nucleación a la composición de polietileno). Los aditivos que se pueden agregar opcionalmente se agregan normalmente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso (% en peso).

Se pueden introducir uno o más agentes de nucleación en la composición de polietileno amasando una mezcla del polímero, generalmente en forma de polvo o gránulos, con el agente de nucleación, que puede utilizarse solo o en forma de un concentrado que contiene aditivos adicionales tales como estabilizantes, pigmentos, antiestáticos, estabilizantes de UV y cargas. Debe ser un material que está humedecido o absorbido por el polímero, que es insoluble en el polímero y tiene un punto de fusión más alto que el del polímero, y debe ser dispersable homogéneamente en la masa fundida del polímero en la forma más fina posible (de 1 a 10 μm). Los compuestos que se sabe que tienen una capacidad de nucleación para poliolefinas incluyen sales de ácidos alifáticos monobásicos o dibásicos o ácidos arilalquilo, tales como succinato de sodio o fenilacetato de aluminio; y sales de metal alcalino o de aluminio de ácidos carboxílicos aromáticos o alicíclicos, tales como β -naftoato de sodio o benzoato de sodio.

Ejemplos de agentes de nucleación que están disponibles comercialmente y que pueden añadirse a la composición de polietileno son ésteres de sorbital de dibencilideno (tales como los productos vendidos con la marca MILLAD® 3988 por Milliken Chemical e IRGACLEAR® por Ciba Specialty Chemicals). Otros ejemplos de agentes de nucleación que se pueden añadir a la composición de polietileno incluyen las estructuras orgánicas cíclicas desveladas en la patente de Estados Unidos n.º 5,981,636 (y sales de las mismas, tales como dicarboxilato de disodio biciclo [2.2.1] hepteno); las versiones saturadas de las estructuras desveladas en la patente de Estados Unidos n.º 5,981,636 (como se desvela en la patente de Estados Unidos n.º 6,465,551; Zhao et al., de Milliken); las sales de ciertos ácidos dicarboxílicos cíclicos que tienen una estructura de ácido hexahidroftálico (o estructura de "HHPA") como se desvela en la patente de Estados Unidos n.º 6,599,971 (Dotson et al., to Milliken); y ésteres de fosfato, tales como los desvelados en la patente de Estados Unidos N.º 5,342,868 y los comercializados con las marcas NA-11 y NA-21 de Asahi Denka Kogyo, dicarboxilatos cíclicos y las sales de los mismos, tales como sales metaloides o de metales divalentes, (particularmente, sales de calcio) de las estructuras de HHPA desveladas en la patente de Estados Unidos n.º 6,599,971. Para mayor claridad, la estructura de HHPA generalmente comprende una estructura de anillo con seis átomos de carbono en el anillo y dos grupos de ácido carboxílico que son sustituyentes en los átomos adyacentes de la estructura de anillo. Los otros cuatro átomos de carbono en el anillo pueden estar sustituidos, como se desvela en la patente de Estados Unidos n.º 6,599,971. Un ejemplo es ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, sales de calcio (número de registro CAS 491589-22-1). Aún otros ejemplos de agentes de nucleación que se pueden añadir a la composición de polietileno incluyen los desvelados en los documentos WO2015042561, WO2015042563, WO2015042562 y WO2011050042.

Muchos de los agentes de nucleación descritos anteriormente pueden ser difíciles de mezclar con la composición de polietileno que se está nucleando y se conoce el uso de auxiliares de dispersión, tal como, por ejemplo, estearato de cinc, para mitigar este problema.

En una realización de la divulgación, los agentes de nucleación están bien dispersados en la composición de polietileno.

En una realización de la divulgación, la cantidad del agente de nucleación usado es comparativamente pequeña, de 100 a 3.000 partes por millón por peso (en función del peso de la composición de polietileno), por lo que los expertos en la técnica, apreciarán que se deben tomar precauciones para garantizar que los agente de nucleación están bien

- dispersados. En una realización de la divulgación, el agente de nucleación se añade en forma finamente dividida (menos de 50 micrómetros, especialmente menos de 10 micrómetros) a la composición de polietileno para facilitar la mezcla. Este tipo de "mezcla física" (es decir, una mezcla del agente de nucleación y la resina en forma sólida) es, generalmente, preferible al uso de un "lote maestro" del nucleador (donde el término "lote maestro" hace referencia a la práctica de la primera mezcla en fusión del aditivo-nucleador, en este caso, con una cantidad pequeña de la resina de composición de polietileno, después se mezcla en fusión el "lote maestro" con el grueso restante de la resina de composición de polietileno).
- En una realización de la divulgación, se puede añadir un aditivo, tal como un agente de nucleación, a la composición de polietileno mediante un "lote maestro", donde el término "lote maestro" hace referencia a la práctica de la primera mezcla en fusión el aditivo (por ejemplo, un nucleador) con una cantidad pequeña de la composición de polietileno, seguido de mezcla en fusión del "lote maestro" con el grueso restante de la composición de polietileno.
- En una realización de la divulgación, la composición de polietileno comprende además un agente de nucleación o una mezcla de agentes de nucleación.
- En una realización de la divulgación, las composiciones de polímero descritas anteriormente se usan en la formación de artículos moldeados. Por ejemplo, se contemplan artículos formados por moldeo por compresión y moldeo por inyección. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, tapas, tapas de rosca y cierres para botellas y/o recipientes. Sin embargo, un experto en la materia apreciará fácilmente que las composiciones descritas anteriormente también pueden usarse para otras aplicaciones, tales como, aunque sin limitaciones, aplicaciones de película, moldeo por soplado e inyección, moldeo por soplado y extrusión de lámina.
- En una realización de la divulgación, las composiciones de polietileno descritas anteriormente se usan en la formación de un cierre para botellas, recipientes, bolsas y similares. Por ejemplo, se contemplan cierres para botellas formados mediante moldeo por compresión o moldeo por inyección. Dichos cierres incluyen, por ejemplo, tapas articuladas, tapas de rosca articuladas, tapas de encaje a presión articuladas y cierres articulados para botellas, recipientes, bolsas y similares.
- En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es una tapa de rosca para una botella, recipiente, bolsas y similares.
- En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es un cierre a presión para una botella, recipiente, bolsas y similares.
- En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) comprende una bisagra hecha del mismo material que el resto del cierre (o tapa).
- En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es cierre articulado.
- En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es un cierre articulado para botellas, recipientes, bolsas y similares.
- En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es cierre articulado abatible, tal como un cierre articulado abatible para su uso en una botella de ketchup de plástico o recipientes similares que contienen alimentos.
- Cuando un cierre es un cierre articulado, comprende un componente articulado y generalmente consiste en al menos dos cuerpos que están conectados por una sección más fina que actúa como una bisagra que permite los al menos dos cuerpos para doblarse desde una posición moldeada inicialmente. La sección más fina puede ser continua o de tipo red, ancha o estrecha.
- Un cierre útil (para botellas, recipientes y similares) es un cierre articulado y puede consistir en dos cuerpos unidos entre sí por al menos una porción flexible más fina (por ejemplo, los dos cuerpos se pueden unir mediante una única porción de puente, o más de una porción de puente) o mediante una porción en red, etc.). Un primer cuerpo puede contener un agujero de dispensación y que puede encajar o enroscarse en un recipiente para cubrir una abertura del recipiente (por ejemplo, una abertura de una botella), mientras que un segundo cuerpo puede servir como na tapa de encaje a presión que puede encajar con el primer cuerpo.
- Las tapas y cierres, de los que las tapas y cierres articulados y tapas de rosca etc., son un subconjunto, pueden hacerse de acuerdo con cualquier método conocido, incluyendo, por ejemplo, técnicas de moldeo por inyección y moldeo por compresión que son bien conocidas por los expertos en la materia. Por lo tanto, en una realización de la invención, se prepara un cierre (o tapa) que comprende la composición de polietileno (definida anteriormente) con un proceso que comprende al menos una etapa de moldeo por compresión y/o al menos una etapa de moldeo por inyección.
- En una realización, las tapas y cierre (que incluyen variantes de pieza única o de múltiples piezas o variantes

articuladas) comprenden la composición de polietileno descrita anteriormente y tienen buenas propiedades organolépticas, buena tenacidad, así como buenos valores de ESCR. Por lo tanto, los cierres y tapas de la presente realización son muy adecuados para sellar botellas, recipientes y similares, por ejemplo, botellas que pueden contener agua potable y otros alimentos, incluidos, aunque sin limitaciones, líquidos que están bajo una presión apropiada (es decir, bebidas carbonatadas o líquidos bebibles a presión apropiados).

Los cierres y tapas también se pueden usar para sellar botellas que contienen agua potable o bebidas no carbonatadas (por ejemplo, zumo). Otras aplicaciones incluyen tapas y cierres para botellas, recipientes y bolsas que contienen alimentos, tales como, por ejemplo, botellas de ketchup y similares.

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

Ejemplos

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

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

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

El contenido de comonomeros también se puede medir usando técnicas de RMN de ^{13}C como se discutió en Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), pág. 285; la patente de Estados Unidos n.º 5,292,845 y el documento WO 2005/121239.

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

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

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

La relación de viscosidad de cizalladura tal como se usa el término en la presente divulgación se define como: η_{10}/η_{1000} a 240 °C. La η_{10} es la viscosidad de cizalladura en fusión a la velocidad de cizalladura de 10 s^{-1} y la η_{1000} es la viscosidad de cizalladura a la velocidad de cizalladura de 1000 s^{-1} medida a 240 °C.

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

5 La resistencia a la fusión de "Rosand" de la composición de polietileno se midió en un reómetro capilar Rosand RH-7 (diámetro del barril = 15 mm) con un molde plano de 2 mm de diámetro, relación L/D 10:1 a 190 °C. Transductor de presión: 10.000 psi (68,95 MPa). Velocidad del pistón: 5,33 mm/min. Ángulo de arrastre: 52°. Velocidad incremental de arrastre: 50 - 80 m/min² o 65 ± 15 m/min². Una masa fundida de polímero se extruye a través de un molde capilar a una velocidad constante y, después, la hebra de polímero es estirada a una velocidad de arrastre creciente hasta que se rompe. El valor estacionario máximo de la fuerza en la región de meseta de una curva de fuerza frente al tiempo se define como la resistencia a la fusión del polímero.

15 Para determinar el CDBI(50), se genera primero una curva de distribución de la solubilidad para la composición de polietileno. Esto se logra utilizando datos adquiridos de la técnica TREF. Esta curva de distribución de la solubilidad es una gráfica de la fracción en peso del copolímero que se solubiliza en función de la temperatura. Esto se convierte en una curva de distribución acumulativa de la fracción de peso frente al contenido de comonomero, a partir del que se determina el CDBI(50) estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonomero a cada lado de la mediana (véase, el documento WO 93/03093 y la patente de Estados Unidos n.º 5,376,439). El CDBI(25) se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 25 % de la mediana del contenido de comonomero en cada lado de la mediana.

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

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

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

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

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

$$50 \quad \text{Log}_{10}(I_2) = 22,326528 + 0,003467 * [\text{Log}_{10}(M_n)]^3 - 4,322582 * \text{Log}_{10}(M_w) - 0,180061 * [\text{Log}_{10}(M_z)]^2 + 0,026478 * [\text{Log}_{10}(M_z)]^3$$

55 en las que el índice de fusión, global medido experimentalmente, I_2 , se usó en el lado izquierdo de la ecuación, mientras que M_n de cada componente ($M_w = 2 * M_n$ y $M_z = 1,5 * M_w$ para cada componente) se ajustó para cambiar los M_n , M_w y M_z globales calculados de la composición hasta que se cumplieron los criterios de ajuste. Durante la desconvolución, los M_n , M_w y M_z globales se calculan con las relaciones siguientes: $M_n = 1 / \text{Suma}(w_i / M_n(i))$, $M_w = \text{Suma}(w_i * M_w(i))$, $M_z = \text{Suma}(w_i * M_z(i)^2)$, donde i representa el i -en las que i representa el componente número i y w_i representa la fracción en peso relativa del componente número i en la composición.

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

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

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

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

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

Las placas moldeadas a partir de las composiciones de polietileno se probaron de acuerdo con los siguientes métodos de ASTM: Bent Strip resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) en la condición B al 10 % IGEPAL a 50 °C, norma ASTM D1693; propiedades de impacto Izod con entalla, norma ASTM D256; Propiedades de flexión, ASTM D 790; Propiedades de tracción, norma ASTM D 638; Punto de ablandamiento Vicat, norma ASTM D 1525; Temperatura de deflexión térmica, ASTM D 648.

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

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

En los ejemplos de la presente invención, aunque ningún comonómero se alimenta directamente al segundo reactor aguas abajo, no obstante, se forma un copolímero de etileno en el segundo reactor debido a la presencia significativa de 1-octeno sin reaccionar que fluye desde el primer reactor al segundo reactor donde se copolimeriza con etileno. Cada reactor está suficientemente agitado para proporcionar condiciones en las que los componentes están bien mezclados. El volumen del primer reactor fue de 12 litros y el volumen del segundo reactor fue de 22 litros. Opcionalmente, también está presente una sección de reactor tubular que recibe la descarga del segundo reactor como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 8,101,693. Estas son las escalas de planta piloto. El primer reactor se accionó a una presión de 6.000 a 35.000 kPa y el segundo reactor se hizo funcionar a una presión más baja para facilitar el flujo continuo desde el primer reactor hasta el segundo. El disolvente empleado fue metilpentano. El proceso funciona usando flujos de alimentación continuos. El catalizador empleado en los experimentos del proceso de solución de doble reactor era un complejo de titanio que tenía un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienuro y dos ligandos activables, tales como, pero sin limitación, ligandos de cloruro. Se usó un cocatalizador a base de boro en cantidades aproximadamente estequiométricas con respecto al complejo de titanio. El metilaluminóxano (MAO) disponible comercialmente se incluyó como secuestrante a una Al:Ti de aproximadamente 40:1. Además, se añadió 2,6-di-*terc*-butilhidroxi-4-etilbenceno para eliminar el trimetilaluminio libre dentro de la MAO en una relación de Al:OH de aproximadamente 0,5:1.

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

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

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

La composición de polietileno comparativa 1 se realizó usando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso de solución en reactor dual y tiene una ESCR en la condición B10 (a 50 °C, 10 % IGEPAL) de menos de 24

horas, una relación SCB1/SCB2 de 0,50 o menos y un Mz de menos de 400.000.

Las composiciones de polietileno comparativas 2 y 3 se realizaron usando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso de solución en reactor dual y tiene una ESCR en la condición B10 (a 50 °C, 10 % IGEPAL) de 309 horas y 86 horas, respectivamente, una relación SCB1/SCB2 de más de 1,0 y un Mz de menos de 400.000.

La composición de polietileno comparativa 4 es una resina de polietileno bimodal de alta densidad disponible comercialmente de Dow Chemical, DMDA-1250 NT 7 que tiene una ESCR en la condición B-10 (a 50 °C, 10 % IGEPAL) de más de 150 horas, una resistencia a la fusión de menos de 3,0 cN y un Mz de más de 500.000. También tiene un valor del exponente al estrés de 1,58.

La composición de polietileno comparativa 5 es una resina de polietileno de alta densidad disponible comercialmente de Dow Chemical, DMDC-1270 NT 7 que tiene una ESCR en la condición B-10 (a 50 °C, 10 % IGEPAL) de menos de 100 horas, una resistencia a la fusión de Rosand de menos de 2,0 cN y un Mz de más de 450.000. También tiene un valor del exponente al estrés de 1,53.

Las composiciones de polietileno de la invención (ejemplos 1-3 de la invención) se realizan usando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso de solución en reactor dual y tiene una ESCR en la condición B10 (a 50 °C, 10 % IGEPAL) de más de 100 horas y una relación SCB1/SCB2 de más de 1,0. Estos ejemplos de la invención tienen también cada uno un valor de Mz de entre 400.000 y 500.000 y un exponente de la tensión de menos de 1,53.

Tal como se muestra en la Figura 1, las composiciones de polietileno 1-3 de la invención proporcionan un equilibrio mejorado de ESCR y rigidez (como se indica mediante el módulo floral secante al 2 %) en comparación con las composiciones de polietileno comparativos 4 y 5.

Tal como se muestra en la figura 2, las composiciones de polietileno 1-3 de la invención proporcionan un equilibrio mejorado de la procesabilidad (como se indica mediante la "relación de viscosidad de cizalladura") y la ESCR en comparación con las composiciones de polietileno comparativos 2, 4 y 5.

La figura 3 muestra que las composiciones de polietileno 1-3 de la invención tienen un equilibrio mejorado de la procesabilidad (como se indica mediante la "relación de viscosidad de cizalladura") y la resistencia a la fusión (resistencia a la fusión de Rosand") en comparación con las composiciones de polietileno comparativos 2, 4 y 5.

La figura 4 muestra a naturaleza bimodal de las composiciones de polietileno 1-3 de la invención. Cada componente de copolímero de etileno tiene un valor de M_w/M_n inferior a 2,5.

Tal como se muestra en la figura 5, las composiciones de polietileno 1-3 de la invención no satisfacen la ecuación $SHI_{(1,100)} \geq -10,58 (\log I_2 \text{ de la composición de polietileno en g/10 min}) / (g/10 \text{ min}) + 12,94$, que es una propiedad de las mezclas enseñadas en el documento WO 2006/048253. Tal como se muestra en la figura 5, las composiciones de polietileno 1-3 de la invención no satisfacen la ecuación: $SHI_{(1,100)} < -5,5 (\log I_2 \text{ de la composición de polietileno en g/10min}) / (g/10\text{min}) + 9,66$, que es una propiedad de las mezclas enseñadas en el documento WO 2006/048254.

TABLA 1

Condiciones del reactor de los ejemplos de la invención			
N.º de ejemplo	1 de la invención	2 de la invención	3 de la invención
Reactor 1			
Etileno (kg/h)	35,4	34,9	36,4
1-Octeno (kg/h)	3,4	4,5	3,6
Hidrógeno (g/h)	0,3	0,4	0,5
Disolvente (kg/h)	353,4	321,8	341
Temperatura de entrada de alimentación en el reactor (°C)	35	35,1	30
Temperatura del reactor (°C)	140	140,7	140
Catalizador de titanio al reactor (ppm)	0,093	0,052	0,070
Reactor 2			
Etileno (kg/h)	43,3	42,7	44,5
1-Octeno (kg/h)	0	0	0
Hidrógeno (g/h)	15	17	16
Disolvente (kg/h)	104,4	136,2	114,2
Temperatura de entrada de alimentación en el reactor (°C)	36,8	36,3	30,3
Temperatura del reactor (°C)	199,9	198,3	201
Catalizador de titanio al reactor (ppm)	0,40	0,42	0,52

TABLA 2

Propiedades de la resina

N.º de ejemplo	1 de la invención	2 de la invención	3 de la invención
Densidad (g/cm ³)	0,9523	0,953	0,9539
Propiedades de reología/flujo			
Índice de fluidez I ₂ (g/10 min)	0,73	0,77	0,75
Índice de fluidez (I ₂₁ /I ₂)	66	85	80,4
I ₂₁	47,9	65	60
I ₅			2,46
I ₂₁ /I ₅			24,39
Exponente de tensión	1,41	1,46	1,46
Viscosidad de cizalladura a 10 ⁵ s ⁻¹ (240 °C, Pa-s)	6,1	5,6	5,2
relación de la viscosidad de cizalladura $\eta(10s^{-1})/\eta(1000s^{-1})$ a 240 °C	19,9	19,44	20,9
Resistencia a la fusión de Rosand (190 °C, cN)	3,77	3,32	3,32
GPC - Convencional			
M _n	15401	13272	13077
M _w	122538	122190	117899
M _z	419614	471630	439444
Índice de polidispersidad (M _w /M _n)	7,96	9,21	9,02
M _z /M _w	3,42	3,86	3,73
Factor de amplitud (M _w /M _n)/(M _z /M _w)	2,33	2,39	2,42
Frecuencia de ramificación - FTIR (sin corregir para el extremo de cadena -CH₃)			
SCB sin corregir/1.000 C	2,3	2,4	2,3
Contenido en comonomeros sin corregir (% mol)	0,5	0,5	0,5
Insaturación interna (/1000C)	0,05	0,04	0,05
Insaturación en cadenas laterales (/1000C)	0	0	0
Insaturación terminal (/1000C)	0,10	0,09	0,14
ID del comonomero	1-octeno	1-octeno	1-octeno
% mol del comonomero medido mediante RMN ¹³C			
Octeno o hexeno, % en moles			
CDBI ₅₀ (% en peso)	75,4	71,9	72,2
CDBI ₂₅ (% en peso)	65,4	61,8	61,8
DSC			
Pico de fusión primario (°C)	128,76	128,63	129,23
Calor de fusión (J/g)	215,3	217,8	220,4
Cristalinidad (%)	74,23	75,11	76
Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (placas)			
Cond. de ESCR B al 10 % (horas)	365	310	227
Propiedades de flexión (placas)			
Modulo elástico secante 1 % (MPa)	1264	1281	1303
Módulo elástico secante 1 % (MPa) Dev.	20	12	32
Modulo elástico secante 2 % (MPa)	1054	1075	1090
Módulo elástico secante 2 % (MPa) Dev.	14	16	24
Resistencia a la flexión (MPa)	36,6	37,4	37,6
Dev. resistencia a la flexión (MPa)	0,4	0,5	0,5
Propiedades de tensión (placas)			
Alargamiento elástico (%)	10	9	9
Dev. del alargamiento elástico (%)	1	1	0
Límite elástico (MPa)	26,1	26,9	26,9

ES 2 791 405 T3

(continuación)

N.º de ejemplo	1 de la invención	2 de la invención	3 de la invención
Propiedades de tensión (placas)			
Desv. límite elástico (MPa)	0,4	0,5	0,6
Alarg. final (%)	781	710	877
Desv. alarg. final (%)	77	45	106
Resistencia final (MPa)	29,7	19,3	28,6
Desv. resistencia final (MPa)	7	3,8	5,6
Mod. sec. al 1 % (MPa)	1380	1672	1470
Mod. sec. 1 % (MPa) Desv.	294	322	177
Mod. sec. al 2 % (MPa)	913	1034	978
Mod. sec. 2 % (MPa) Desv.	80	95	64
Propiedades de impacto (placas)			
Impacto Izod (J/m)	106,8	80,0	85,4
IZOD DV (J/m)	0,0	5,3	0,0
Otras propiedades			
Extraíbles en hexano (%)	0,38	0,38	0,39
Abl. VICAT Pt. (°C) - Placa	126,2	126,5	126,5
Temperatura de deflexión térmica [°C] a 66 PSI	65,5	72,7	69,3

TABLA 2 CONTINUACIÓN

Propiedades de la resina

N.º de ejemplo	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3	Comparativo 4	Comparativo 5
Densidad (g/cm ³)	0,9534	0,9529	0,9523	0,955	0,955
Propiedades de reología/flujo					
Índice de fluidez I ₂ (g/10 min)	1,88	1,57	1,5	1,5	2,5
Índice de fluidez (I ₂₁ /I ₂)	56,9	58	54,8	66	51
I ₂₁		90	82,3	99	113
I ₅		4,72	4,5	5,31	7,8
I ₂₁ /I ₅		19,07	18,29	18,64	14,49
Exponente de tensión	1,41	1,38	1,4	1,58	1,53
Viscosidad de cizalladura a 10 ⁵ s ⁻¹ (240 °C, Pa-s)		5,1		6,2	6,63
relación de la viscosidad de cizalladura $\eta(10s^{-1})/\eta(1000s^{-1})$ a 240 °C		13,5		11,3	9,48
Resistencia a la fusión de Rosand (190 °C, cN)		2,12		2,56	1,79
GPC - Convencional					
M _n	14393	10524	13309	10240	17100
M _w	91663	83712	88295	106992	102000
M _z	245479	256210	278141	533971	470400
Índice de polidispersidad (M _w /M _n)	6,37	7,95	6,63	10,45	5,96
M _z /M _w	2,68	3,06	3,15	4,99	4,61
Factor de amplitud (M _w /M _n)/(M _z /M _w)	2,8	2,60	2,11	2,09	1,20
Frecuencia de ramificación - FTIR (sin corregir para el extremo de cadena -CH₃)					
SCB sin corregir/1.000 C	2,2	3	2,1	2,3	2,5
Contenido en comonomeros sin corregir (% mol)	0,4	0,6	0,4	0,5	0,5
Insaturación interna (/1000C)				0	0
Insaturación en cadenas laterales (/1000C)				0,09	0
Insaturación terminal (/1000C)				0,13	0,17
ID del comonomero	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-hexeno	1-hexeno

(continuación)

N.º de ejemplo	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3	Comparativo 4	Comparativo 5
% mol del comonomero medido mediante RMN ¹³C					
Octeno o hexeno, % en moles			0,3		0,68
CDBI ₅₀ (% en peso)	36,7	81,8	76,5	63,4	67,3
CDBI ₂₅ (% en peso)	17,6			39	49,8
DSC					
Pico de fusión primaria (°C)	128,3	127,3	129	130,06	131,24
Calor de fusión (J/g)	204,7	203,8	209,00	217,4	217,6
Cristalinidad (%)	70,58	70,27	72,08	74,98	75,04
Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (placa)					
Cond. de ESCR B al 10 % (horas)	< 24	309	86	196	78
Propiedades de flexión (placas)					
Modulo elástico secante 1 % (MPa)	1035	1274	1295	1372	1304
Módulo elástico secante 1 % (MPa) Desv.	25	39	23	87	46
Modulo elástico secante 2 % (MPa)	877	1064	1085	1167	1102
Módulo elástico secante 2 % (MPa) Desv.	19	29	21	45	41
Resistencia a la flexión (MPa)	31,5	37,5	37,3	40,4	38,3
Desv. resistencia a la flexión (MPa)	0,6	0,8	0,4	1	0,6
Propiedades de tensión (placas)					
Alargamiento elástico (%)	10,2	9	10	9	9
Desv. del alargamiento elástico (%)	0,8	1	0	1	1
Límite elástico (MPa)	26,6	26	26,3	28,5	26,4
Desv. límite elástico (MPa)	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
Alarg. final (%)	920	701	891	870	1055
Alarg. final Desv. (%)	94,6	106	23	69	42
Resistencia final (MPa)	21,5	21,8	33,3	26,8	31,6
Desv. resistencia final (MPa)	4,1	6,8	2	5,5	1
Mod. sec. al 1 % (MPa)	1374	1483	1230	1696	1545
Mod. sec. 1 % (MPa) Desv.	276,4	121	90	279	231
Mod. sec. al 2 % (MPa)	937	973	913	1118	993
Mod. sec. 2 % (MPa) Desv.	71	33	34	90	91
Propiedades de impacto (placas)					
Impacto Izod (J/m)	76,0	74,7	80,1	80,1	80,0
IZOD DV (J/m)	7,0	0,0	2,7	5,3	
Otras propiedades					
Extraíbles en hexano (%)	0,44	0,36	0,25	0,36	0,48
Abl. VICAT Pt. (°C) - Placa	126	125,2	126,4	126,8	126,6
Temperatura de deflexión térmica [°C] a 66 PSI	72	68	67,3	73	76,4

Tabla 3

Propiedades del componente de polietileno					
N.º de ejemplo	Comparativo 1	Comparativo 3	1 de la invención	2 de la invención	3 de la invención
Densidad (g/cm ³)	0,9534	0,9523	0,9523	0,953	0,9539
I ₂ (g/10 min)	1,88	1,5	0,73	0,77	0,75
Exponente de tensión	1,41	1,4	1,41	1,46	1,46
MFR (I ₂₁ /I ₂)	56,9	54,8	66	85	80,4
M _n	14393	13309	15401	13272	13077

(continuación)

Propiedades del componente de polietileno					
N.º de ejemplo	Comparativo 1	Comparativo 3	1 de la invención	2 de la invención	3 de la invención
M _w	91663	88295	122538	122190	117899
M _z	245479	278141	419614	471630	439444
400.000 ≤ M _z ≤ 520.000	no	no	sí	sí	sí
M _w /M _n	6,37	6,63	7,96	9,21	9,02
M _z /M _w	2,68	3,15	3,42	3,86	3,73
Primer copolímero de etileno					
% en peso	0,43	0,454	0,447	0,419	0,421
M _w	162400	168100	209700	221100	221400
I ₂ (g/10 min)	0,13	0,12	0,05	0,04	0,04
Densidad 1, d ₁ (g/cm ³)	0,9389	0,9302	0,9332	0,9333	0,9339
SCB1 por 1.000 C	0,15	2,24	0,6	0,45	0,34
Segundo copolímero de etileno					
% en peso	0,57	0,546	0,553	0,581	0,579
M _w	18500	14900	14600	13600	13800
I ₂ (g/10 min)	736	1817	1981	2696	2515
Densidad 2, d ₂ (g/cm ³)	0,9559	0,9555	0,9618	0,9626	0,9622
SCB1 por 1.000 C	1,06	1,64	0,2	0,17	0,2
Estimado (d ₂ -d ₁), g/cm ³	0,017	0,0253	0,0286	0,0293	0,0283
Estimado (SCB2 - SCB1)	0,91	-0,6	-0,4	-0,28	-0,14
SCB1/SCB2	0,16	1,37	3,00	2,65	1,70

Aplicabilidad industrial

5 Se desvelan composiciones poliméricas que son adecuadas para su uso en aplicaciones de moldeo por compresión o moldeo por inyección. Las composiciones poliméricas son adecuadas para su uso en la fabricación de tapas y cierres para botellas

REIVINDICACIONES

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

- 5 (1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 2,16 kg), de menos de 0,4 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm³; y
 10 (2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 2,16 kg), de 250 a 20.000 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad superior a la densidad de dicho primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,965 g/cm³;

en el que la densidad de dicho segundo copolímero de etileno es menos de 0,035 g/cm³ mayor que la densidad de dicho primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0; y en donde dicha composición de polietileno bimodal satisface la relación siguiente (midiéndose el I_6 conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 6,48 kg):

$$20 \quad \text{Log}_{10}[I_6/I_2]/\text{Log}_{10}[6,48/2,16] < 1,53$$

y tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 5,0 a 13,0, una densidad de 0,949 a 0,958 g/cm³, un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 2,16 kg) de 0,3 to 3,0 g/10 min, y satisface lo siguiente: 400.000 ≤ Mz ≤ 500.000.

25 2. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicha composición de polietileno bimodal tiene una condición B de la ESCR (10 % IGEPAL a 50 °C) (medida conforme a la norma ASTM 1693) de al menos 150 horas.

30 3. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicha composición de polietileno bimodal tiene

- (a) una distribución del peso molecular, M_w/M_n , de 6,0 a 12,0; o
 (b) un índice de fusión I_2 , de 0,3 a 1,0 g/ 10min; o
 (c) una densidad de 0,951 a 0,957 g/cm³.

35 4. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicho segundo copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2 , de más de 500 g/10 min.

5. El cierre de la reivindicación 1, en el que dichos primero y segundo copolímeros de etileno tienen una M_w/M_n inferior a 2,5.

40 6. El cierre de la reivindicación 1, en el que dicha composición de polietileno bimodal tiene

- (a) un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI₂₅) de más del 55 % en peso; o
 (b) una resistencia a la fusión de Rosand (medida como se desvela en la descripción) de al menos 3,0 cN; o
 45 (c) un factor de amplitud definido como $(M_w/M_n)/(M_z/M_w)$ de ≤ 2,75; o (d) una relación de viscosidad de cizalladura (determinada como se define en la descripción) superior o igual a 15.

50 7. El cierre de la reivindicación 1, en el que la composición de polietileno bimodal comprende además un agente de nucleación o una mezcla de agentes de nucleación.

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

- (1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 2,16 kg) de menos de 0,4 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm³; y
 55 (2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 2,16 kg) de 250 a 20.000 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad superior a la densidad de dicho primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,965 g/cm³;

60 en donde la densidad de dicho segundo copolímero de etileno es menos de 0,035 g/cm³ mayor que la densidad de dicho primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0;

65 y en donde dicha composición de polietileno bimodal satisface la relación siguiente (midiéndose el I_6 conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 6,48 kg):

ES 2 791 405 T3

$$\text{Log}_{10}[I_6/I_2]/\text{Log}_{10}[6,48/2,16] < 1,53$$

5 y tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 5,0 a 13,0, una densidad de 0,949 a 0,958 g/cm³, un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 2,16 kg) de 0,3 a 3,0 g/10 min, un factor de amplitud definido como $(M_w/M_n)/(M_z/M_w)$ de $\leq 2,75$, y satisface lo siguiente: $400.000 \leq M_z \leq 500.000$; comprendiendo dicho proceso poner en contacto al menos un sistema de catalizador de polimerización de sitio único con etileno y al menos una alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

10 9. El proceso de la reivindicación 8, en el que dicho al menos dos reactores de polimerización comprenden un primer reactor y un segundo reactor configurados en serie.

15 10. El proceso de la reivindicación 8, en el que dicho al menos dos reactores de polimerización comprenden un primer reactor y un segundo reactor configurados en paralelo.

11. El proceso de la reivindicación 9, en el que dicha al menos una alfa-olefina se alimenta exclusivamente a dicho primer reactor.

20 12. Una composición de polietileno bimodal que comprende:

(1) del 10 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 2,16 kg) de menos de 0,4 g/10min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad de 0,920 a 0,955 g/cm³; y

25 (2) del 90 al 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 2,16 kg) de 250 a 20.000 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 2,7; y una densidad superior a la densidad de dicho primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,965 g/cm³;

30 en donde la densidad de dicho segundo copolímero de etileno es menos de 0,035 g/cm³ mayor que la densidad de dicho primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) y el número de ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono en dicho segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 1,0;

35 y en el que dicha composición de polietileno bimodal satisface la relación siguiente (midiéndose el I_6 conforme a la norma ASTM D1238; 190 °C, 6,48 kg):

$$\text{Log}_{10}[I_6/I_2]/\text{Log}_{10}[6,48/2,16] < 1,53$$

40 y tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 5,0 a 13,0, una densidad de 0,949 a 0,958 g/cm³, un índice de fusión I_2 (medido conforme a la norma ASTM 1238; 190 °C, 2,16 kg) de 0,3 to 3,0 g/10 min, y satisface lo siguiente: $400.000 \leq M_z \leq 500.000$.

45 13. La composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en la que dicha composición de polietileno bimodal tiene una condición B de la ESCR (10 % de IGEPAL a 50 °C) (medida conforme a la norma ASTM 1693) de al menos 150 horas.

14. La composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en la que dicha composición de polietileno bimodal tiene

50 (a) una distribución del peso molecular, M_w/M_n , de 6,0 a 12; o
(b) un índice de fusión I_2 , de 0,3 a menos de 1,0 g/10 min; o
(c) una densidad de 0,951 a 0,957 g/cm³.

55 15. La composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en la que dicho segundo copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2 , de más de 500 g/10 min.

16. La composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en la que dichos primero y segundo copolímeros de etileno tienen una M_w/M_n inferior a 2,5.

60 17. La composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en la que dicha composición de polietileno bimodal tiene

65 (a) un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI₂₅) de más del 55 % en peso; o
(b) una resistencia a la fusión de Rosand (medida como se desvela en la descripción) de al menos 3,0 cN; o
(c) un factor de amplitud definido como $(M_w/M_n)/(M_z/M_w)$ de $\leq 2,75$; o (d) una relación de viscosidad de cizalladura (determinada como se desvela en la descripción) de ≥ 15 .

ES 2 791 405 T3

18. El cierre de la reivindicación 1, el proceso de la reivindicación 9 o la composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en el que dichos primero y segundo copolímeros de etileno son copolímeros de etileno y 1-octeno.
- 5 19. El cierre de la reivindicación 1, el proceso de la reivindicación 9 o la composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en el que la relación entre la ramificación de cadena corta en el primer copolímero de etileno (SCB1) y la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a de 1,0 a 4,0.
- 10 20. El cierre de la reivindicación 1, el proceso de la reivindicación 9 o la composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en el que la composición de polietileno bimodal tiene una condición B del ESCR (10 % IGEPAL a 50 °C), medida conforme a la norma ASTM D1693, de 150 a 500 horas.
- 15 21. El cierre de la reivindicación 1, el proceso de la reivindicación 9 o la composición de polietileno bimodal de la reivindicación 12, en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es menos de $0,031 \text{ g/cm}^3$ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno.

FIGURA 1

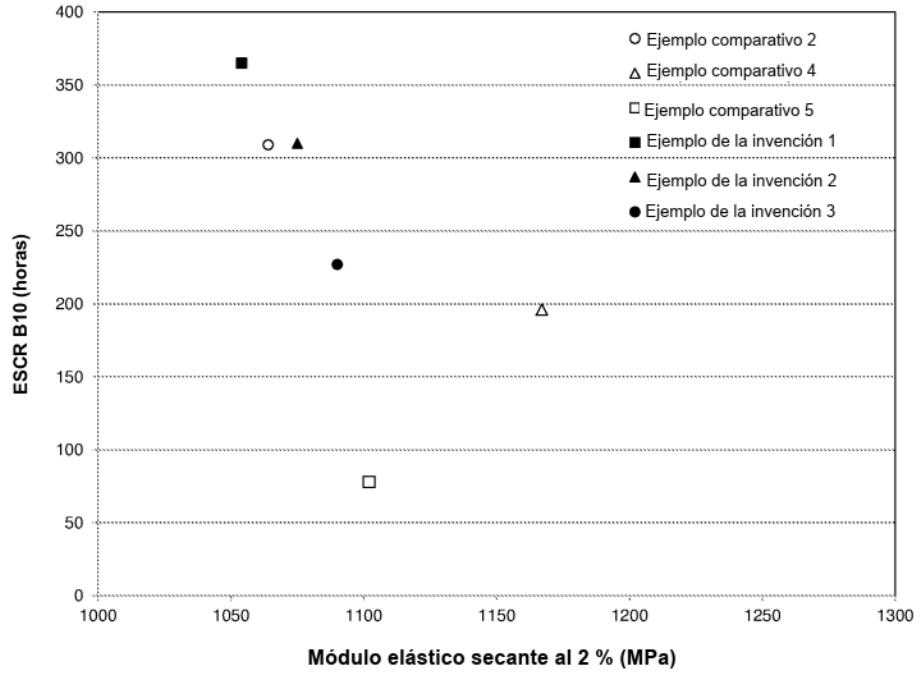


FIGURA 2

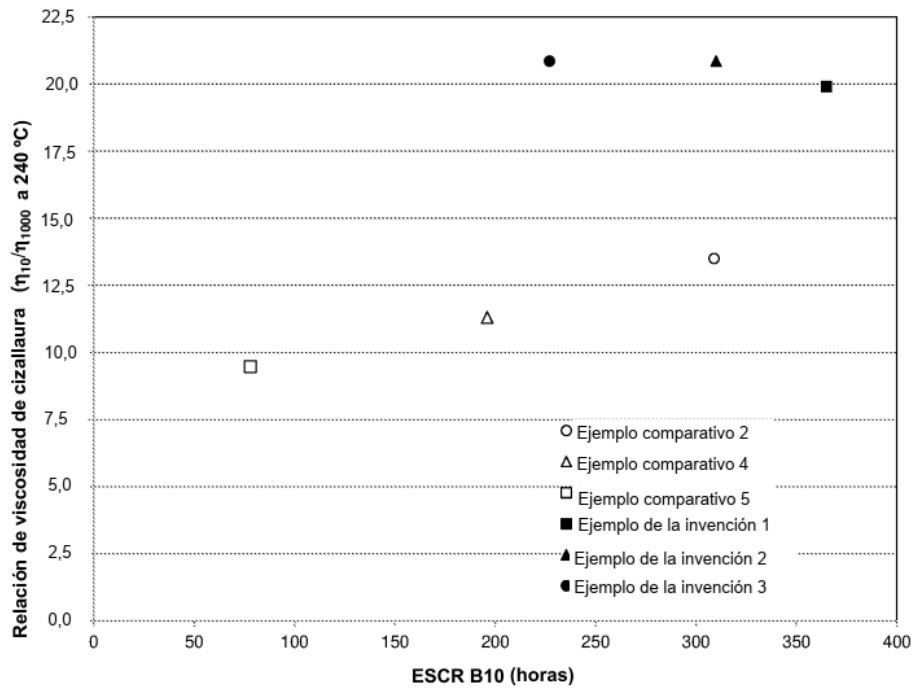


FIGURA 3

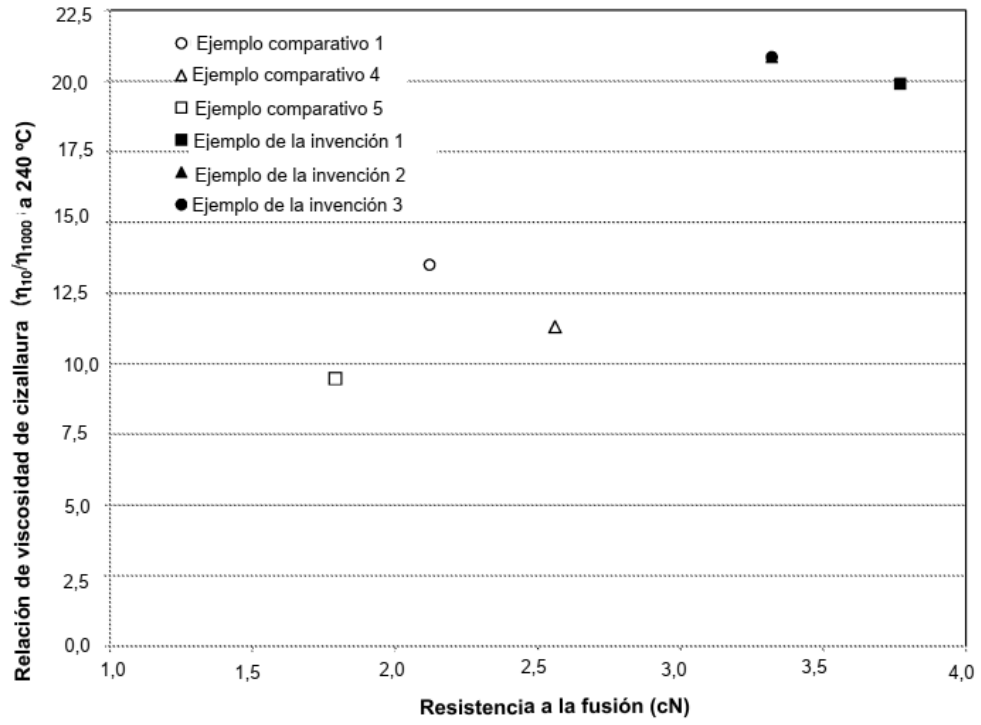


FIGURA 4

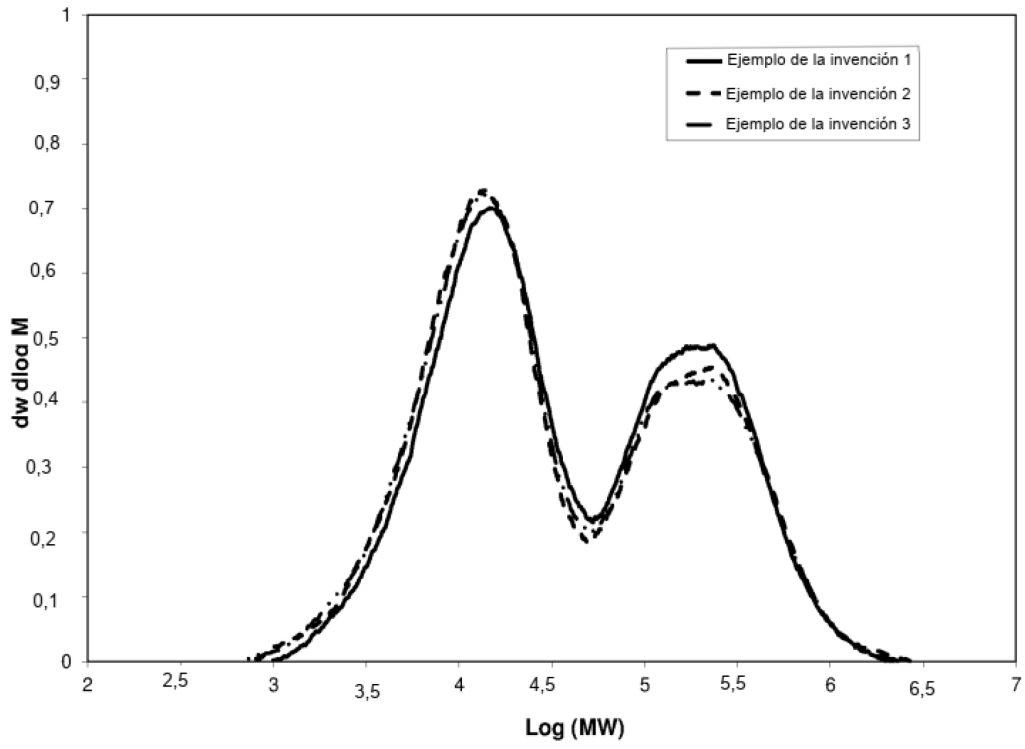


FIGURA 5

