

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 499**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2019 PCT/IB2019/060781**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20128753**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2019 E 19832449 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2023 EP 3898828**

54 Título: **Composiciones de copolímeros de polietileno y sus propiedades de barrera**

30 Prioridad:

20.12.2018 CA 3028157

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

22.04.2024

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 2 966 499 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 copolímeros de polietileno y sus propiedades de barrera

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a composiciones de polietileno que son útiles en la fabricación de películas o artículos moldeados que tienen buenas propiedades de barrera. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, cierres moldeados por inyección o de película fundida para botellas.

10

Antecedentes de la técnica

Se ha trabajado para desarrollar composiciones de polietileno que comprenden dos componentes de homopolímero de etileno donde los componentes elegidos son de peso molecular relativamente bajo y relativamente alto. Estas composiciones de homopolímero de etileno, que pueden tener un perfil de distribución de peso molecular bimodal, se han aplicado de forma útil en la formación de películas que tienen buenas propiedades de barrera (véase, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. n.º 7.737.220 y 9.587.093, y las solicitudes de patente de EE.UU. n.º 2008/0118749, 2009/0029182 y 2011/0143155).

15

20

La sabiduría convencional sugiere que las propiedades de barrera (por ejemplo, tasas de permeación de gas o vapor de agua) de un polietileno que tiene una densidad dada deberían ser superiores para una composición de homopolímero de polietileno con respecto a una composición de copolímero de polietileno. De hecho, aunque las composiciones de polietileno que comprenden un primer y un segundo copolímero de etileno de diferentes pesos moleculares relativos y densidad han encontrado aplicación en aplicaciones de moldeo tales como cierres (véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n.º 9.758.653; 9.074.082; 9.475.927; 9.783.663; 9.783.664; 8.962.755; 9.221.966; 9.371.442 y 8.022.143), hasta ahora se ha puesto menos énfasis en las propiedades de barrera de tales resinas (véase, por ejemplo, el documento WO 2016/135590).

25

Sumario de la invención

30

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que cuando las composiciones de copolímero de polietileno se diseñan adecuadamente, pueden tener propiedades de barrera que se aproximan a las de composiciones de homopolímeros de polietileno comparables. Las nuevas composiciones de copolímero de polietileno tienen buenas propiedades de barrera cuando se convierten en, por ejemplo, un cierre de película moldeada por compresión o moldeado por inyección.

35

Una realización de la divulgación es una composición de copolímero de polietileno que comprende: (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^1 , de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^2 , de menos de 50 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,970 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,031 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; el índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno es menor que el índice de fusión, I_2^2 del segundo 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 2,0; y en donde la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 1,8 a 7,0; una densidad de al menos 0,949 g/cm³; un índice de fusión de carga alto I_2^1 , de al menos 200 g/10 min; un peso molecular promedio en Z M_z , de menos de 200.000; un índice de fluidez I_{21}/I_2 , de menos de 40; un exponente de tensión de menos de 1,40.

50

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

55

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno comprende un agente de nucleación que es una sal de un compuesto de ácido dicarboxílico.

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno comprende de 20 a 4000 ppm de un agente de nucleación o una mezcla de agentes de nucleación.

60

Una realización de la divulgación es un artículo moldeado por inyección que comprende la composición de copolímero de polietileno.

Una realización de la divulgación es un artículo moldeado por compresión que comprende la composición de copolímero de polietileno.

65

Una realización de la divulgación es un cierre (por ejemplo, un cierre para botellas) que comprende la composición de

copolímero de polietileno.

Una realización de la divulgación es una película que comprende la composición de copolímero de polietileno.

- 5 Una realización de la divulgación es una película moldeada que comprende la composición de copolímero de polietileno.

Una realización de la divulgación es una composición de copolímero de polietileno que comprende: (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^1 , de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^2 , de menos de 50 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,970 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,031 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; el índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno es menor que el índice de fusión, I_2^2 del segundo 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 2,0; y en donde la composición de copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 1,8 a 7,0; una densidad de al menos 0,949 g/cm³; un índice de fusión de carga alto I_2^1 , de al menos 200 g/10 min; un peso molecular promedio en Z Mz, de menos de 200.000; un índice de fluidez I_{21}/I_2 , de menos de 40; un exponente de tensión de menos de 1,40; en donde la composición de copolímero de polietileno se elabora mediante un proceso que comprende poner en contacto al menos un sistema catalizador de polimerización de sitio único con etileno en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

- 25 Una realización de la divulgación es un proceso para preparar una composición de copolímero de polietileno, comprendiendo la composición de copolímero de polietileno: (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^1 , de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^2 , de menos de 50 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,970 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,031 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; el índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno es menor que el índice de fusión, I_2^2 del segundo 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 2,0; y en donde la composición de copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 1,8 a 7,0; una densidad de al menos 0,949 g/cm³; un índice de fusión de carga alto I_2^1 , de al menos 200 g/10 min; un peso molecular promedio en Z Mz, de menos de 200.000; un índice de fluidez I_{21}/I_2 , de menos de 40; un exponente de tensión de menos de 1,40; en donde el proceso 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, los al menos dos reactores de polimerización comprenden un primer reactor y un segundo reactor configurados en serie.

- 45 Una realización de la divulgación es una composición polimérica que comprende de 1 a 100 por ciento en peso de una composición de copolímero de polietileno, comprendiendo la composición de copolímero de polietileno: (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^1 , de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^2 , de menos de 50 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,970 g/cm³; en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,031 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; el índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno es menor que el índice de fusión, I_2^2 del segundo 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 2,0; y en donde la composición de copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 1,8 a 7,0; una densidad de al menos 0,949 g/cm³; un índice de fusión de carga alto I_2^1 , de al menos 200 g/10 min; un peso molecular promedio en Z Mz, de menos de 200.000; un índice de fluidez I_{21}/I_2 , de menos de 40; un exponente de tensión de menos de 1,40.

Breve descripción de los dibujos

- 65 La figura 1 muestra las cromatografías de permeación en gel (GPC) con detección de índice de refracción de composiciones de polietileno (Ejemplos 1-3) realizadas según la presente divulgación.
La figura 2 muestra las tasas de transmisión de oxígeno (OTR) de películas moldeadas por compresión hechas a

partir de composiciones de polietileno nucleado (Ejemplos 1*-3*) según la presente divulgación frente a la densidad de las composiciones de polietileno nucleado (Ejemplos 1*-3*). La figura 2 también muestra las tasas de transmisión de oxígeno (OTR) de películas moldeadas por compresión hechas a partir de composiciones comparativas de polietileno nucleado (Ejemplos 4*, 5*, 6* así como 7 y 8) frente a la densidad de las composiciones comparativas de polietileno nucleado (Ejemplos 4*, 5*, 6* así como 7 y 8).

La figura 3 muestra las tasas de transmisión de vapor de agua (WVTR) de películas moldeadas por compresión hechas a partir de composiciones de polietileno nucleado (Ejemplos 1*-3*) según la presente divulgación frente a la densidad de las composiciones de polietileno nucleado (Ejemplos 1*-3*). La Figura 3 también muestra las tasas de transmisión de vapor de agua (WVTR) de películas moldeadas por compresión hechas a partir de composiciones comparativas de polietileno nucleado (Ejemplos 4*, 5*, 6* así como 7 y 8) frente a la densidad de las composiciones comparativas de polietileno nucleado (Ejemplos 4*, 5*, 6* así como 7 y 8).

La figura 4 muestra las tasas de transmisión de oxígeno (OTR) de cierres moldeados por inyección hechos a partir de composiciones de polietileno nucleado (Ejemplos 1*-3*) según la presente divulgación frente a la densidad de las composiciones de polietileno nucleado (Ejemplos 1*-3*). La figura 4 también muestra las tasas de transmisión de oxígeno (OTR) de cierres moldeados por inyección hechos a partir de composiciones comparativas de polietileno nucleado (Ejemplos 4*, 5*, 6* así como 7 y 8) frente a la densidad de las composiciones comparativas de polietileno nucleado (Ejemplos 4*, 5*, 6* así como 7 y 8).

Descripción de realizaciones

Por los términos "homopolímero de etileno" u "homopolímero de polietileno" o "composición de homopolímero de etileno" se entiende que el polímero al que se hace referencia es el producto de un proceso de polimerización, donde sólo se añadió deliberadamente etileno como olefina polimerizable. En cambio, las expresiones "copolímero de etileno" o "copolímero de polietileno" o "composición de copolímero de polietileno" significan que el polímero al que se hace referencia es el producto de un proceso de polimerización, donde se añadieron deliberadamente etileno y uno o más de un comonómero de alfa olefina como olefinas polimerizables.

El término "unimodal" definido en el presente documento significa que solamente habrá un pico significativo o máximo evidente en la curva de GPC. Un perfil unimodal incluye un perfil unimodal amplio. De forma alternativa, el término "unimodal" connota la presencia de un único máximo en una en una curva de distribución de peso molecular generada de acuerdo con el método de ASTM D6474-99. En cambio, por el término "bimodal" se entiende que habrá un pico u hombro secundario evidente en una curva GPC que representa un componente de mayor o menor peso molecular (es decir, se puede decir que la distribución de peso molecular tiene dos máximos en una curva de distribución del peso molecular). De forma alternativa, el término "bimodal" connota la presencia de dos máximos en una en una curva de distribución de peso molecular generada de acuerdo con el método de ASTM D6474-99. El término "multimodal" indica la presencia de dos o más máximos en una curva de distribución de peso molecular generada según el método de ASTM D6474-99.

En una realización de la divulgación una composición polimérica comprende de 1 a 100 por ciento en peso de una composición de copolímero de polietileno como se define en el presente documento.

En una realización de la divulgación, una composición de copolímero de polietileno comprende dos componentes, (1) un primer copolímero de etileno y (2) un segundo copolímero de etileno que es diferente del primer copolímero de etileno.

En una realización de la divulgación, una composición de copolímero de polietileno comprende sólo dos componentes poliméricos, (1) un primer copolímero de etileno y (2) un segundo copolímero de etileno que es diferente del primer copolímero de etileno.

En una realización de la divulgación, una composición de copolímero de polietileno comprende además un agente de nucleación.

El primer y segundo copolímeros de etileno se definen más adelante.

El primer copolímero de etileno

En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno comprende tanto etileno polimerizado como al menos un comonómero de alfa-olefina polimerizado, siendo el etileno polimerizado la especie mayoritaria.

En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno se elabora usando un catalizador de polimerización de sitio único.

En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno se elabora usando un catalizador de polimerización de sitio único en un proceso de polimerización en fase de solución.

En una realización de la divulgación, el contenido de comonómero (es decir, alfa-olefina) en el primer copolímero de

etileno puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3,0 % en moles medido mediante métodos RMN C¹³ o FTIR o GPC-FTIR, o según lo calculado a partir de un modelo de reactor (véase la sección Ejemplos). El comonomero es una o más alfa olefinas adecuadas, que incluyen, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. En una realización, la alfa olefina es 1-octeno.

5 En una realización de la divulgación, la ramificación de cadena corta en el segundo copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 15 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 primer copolímero de etileno puede ser de 0,10 a 10 o de 0,20 a 10 o de 0,20 a 5 o de 0,20 a 3 o de 0,10 a 5 o de 0,10 a 1 o de 0,20 a 1 ramificaciones por mil de 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 comonomero es una o más alfa-olefinas adecuadas, que incluyen, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. En una realización, la alfa olefina es 1-octeno.

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

20 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, el contenido de comonomero en el primer copolímero de etileno es mayor que el contenido de comonomero del segundo copolímero de etileno (como se indica, por ejemplo, en % en moles).

25 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).

30 En una realización de la divulgación, el índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno es menor que el índice de fusión, I_2^2 del segundo copolímero de etileno.

En realizaciones de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un índice de fusión, I_2^1 de $\leq 25,0$ g/10 min o $\leq 15,0$ g/10 min o $\leq 10,0$ g/10 min, o $\leq 5,0$ g/10 min. En otra realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un índice de fusión, I_2^1 de 0,001 a menos de 25,0 g/10 min, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno puede ser de 0,001 a 20,0 g/10 min o de 0,001 a 15,0 g/10 min o de 0,001 a 10,0 g/10 min o de 0,001 a 5,0 g/10 min o de 0,01 a 25,0 g/10 min o de 0,01 a 20,0 g/10 min o de 0,01 a 15,0 g/10 min o de 0,01 a 10,0 g/10 min o de 0,01 a 5,0 g/10 min o de 0,1 a 25,0 g/10 min o de 0,1 a 20,0 g/10 min o de 0,1 a 15,0 g/10 min o de 0,1 a 10,0 g/10 min o de 0,1 a 5,0 g/10 min.

40 En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un índice de fluidez, I_{21}/I_2 de menos de 25 o menos de 23 o menos de 20.

45 En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w de 40.000 a 250.000 g/mol, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w de 50.000 a 200.000 g/mol o de 50.000 a 175.000 g/mol o de 50.000 a 150.000 g/mol o de 40.000 a 125.000 g/mol o de 50.000 a 135.000 g/mol.

50 En realizaciones de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n de $\leq 3,0$, o $< 3,0$, o $\leq 2,7$, o $< 2,7$, o $\leq 2,5$, o $< 2,5$, o $\leq 2,3$, o $< 2,3$, o $\leq 2,1$, o $< 2,1$ o aproximadamente 2. En otra realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n de 1,7 a 3,0, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n de 1,8 a 2,7 o de 1,8 a 2,5 de 1,8 a 2,3 o de 1,9 a 2,1.

En una realización de la divulgación, la densidad, d^1 del primer copolímero es menor que la densidad, d^2 del segundo copolímero de etileno.

60 En una realización de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene una densidad, d^1 de 0,920 a 0,985 g/cm³, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el primer copolímero de etileno tiene una densidad, d^1 de 0,925 a 0,980 g/cm³ o de 0,927 a 0,975 g/cm³, o de 0,930 a 0,980 g/cm³ o de 0,935 a 0,980 g/cm³, o de 0,937 a 0,980 g/cm³ o de 0,940 a 0,980 g/cm³, o de 0,940 a 0,975 g/cm³ o de 0,937 a 0,975 g/cm³, o de 0,935 a 0,975 g/cm³ o de 0,933 a 0,975 g/cm³, o de 0,930 a 0,975 g/cm³ o de 0,935 a 0,970 g/cm³, o de 0,940 a 0,965 g/cm³ o de 0,935 a 0,965 g/cm³, o de 0,933 a 0,965 g/cm³ o de 0,930 a 0,965 g/cm³, o de 0,940 a 0,960 g/cm³ o de 0,937 a 0,960 g/cm³, o de 0,935 a

0,960 g/cm³ o de 0,933 a 0,960 g/cm³, o de 0,931 a 0,960 g/cm³ o de 0,930 a 0,960 g/cm³, o de 0,940 a 0,957 g/cm³ o de 0,937 a 0,957 g/cm³, o de 0,935 a 0,957 g/cm³ o de 0,933 a 0,957 g/cm³, o de 0,931 a 0,957 g/cm³ o de 0,930 a 0,957 g/cm³, o de 0,936 a 0,955 g/cm³ o de 0,936 a 0,952 g/cm³.

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

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

15 En realizaciones de la divulgación, el porcentaje en peso (% p) del primer copolímero de etileno en la composición de copolímero de polietileno (es decir, el porcentaje en peso del primer copolímero de etileno basado en el peso total del primer y segundo copolímeros de etileno) puede ser de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el porcentaje en peso (% p) del primer copolímero de etileno en la composición de copolímero de polietileno puede ser de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 90 %
 20 en peso o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 90 % en peso o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 80 % en peso o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 70 % en peso o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 70 % en peso o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 60 % en peso o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 50 % en peso o de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 45 % en peso o de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 40 % en peso o de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 50 % en peso o de
 25 aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 55 % en peso.

El segundo copolímero de etileno

30 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno comprende tanto etileno polimerizado como al menos un comonómero de alfa-olefina polimerizado, siendo el etileno polimerizado la especie mayoritaria.

35 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno se elabora usando un catalizador de polimerización de sitio único.

En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno se elabora usando un catalizador de polimerización de sitio único en un proceso de polimerización en fase de solución.

40 En una realización de la divulgación, el contenido de comonómero en el segundo copolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 3 % en moles medido mediante métodos de RMN ¹³C, FTIR o GPC-FTIR, o calculado a partir de un modelo de reactor (véase la sección de Ejemplos). El comonómero es una o más alfa olefinas adecuadas, que incluyen, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. En una realización, la alfa olefina es 1-octeno.

45 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 de etileno puede ser de 0,05 a 7,5 o de 0,05 a 5 o de 0,05 a 3 o de 0,05 a 1 ramificaciones por cada mil átomos de carbono (SCB1/1.000 C). La ramificación de cadena corta es la ramificación debido a la presencia del
 50 comonómero de alfa-olefina en el copolímero de etileno y tendrá, por ejemplo, dos átomos de carbono para un comonómero de 1-buteno o cuatro átomos de carbono para un comonómero de 1-hexeno o seis átomos de carbono para un comonómero de 1 octeno, etc. El comonómero es una o más alfa olefinas adecuadas. Los ejemplos de alfa olefinas incluyen, pero sin limitación, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. En una realización, la alfa olefina es 1-octeno.

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

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

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

65 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).

En una realización de la divulgación, el índice de fusión, I_2^2 del segundo copolímero de etileno es mayor que el índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno.

5 En una realización de la divulgación, la relación del índice, I_2^2 del segundo copolímero de etileno al índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno es de 1,1 a 500, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, la relación del índice, I_2^2 del segundo copolímero de etileno al índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno puede ser de 1,1 a 250 o de 1,1 a 100 o de 1,1 a 75.

10 En realizaciones de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un índice de fusión, I_2^2 de $< 50,0$ g/10 min o $\leq 45,0$ g/10 min o $\leq 43,0$ g/10 min. En otra realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un índice de fusión, I_2^2 de 0,1 a menos de 50,0 g/10 min, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el índice de fusión, I_2^2 del segundo copolímero de etileno puede ser de 0,1 a 49,5 g/10 min o de 0,1 a 45,0 g/10 min o de 1 a menos de 50 g/10 min o de 1 a 49,5 g/10 min o de 1 a 45,0 g /10 min o de 5 a menos de 50 g/10 min o de 5 a 49,5 g/10 min o de 5 a 45,0 g/10 min o de 10 a menos de 50 g/10 min o de 10 a 49,5 g/10 min o de 10 a 45,0 g/10 min o de 20 a menos de 50 g/10 min o de 20 a 49,5 g/10 min o de 20 a 45,0 g/10 min o de 30 a menos de 50 g/10 min o de 30 a 49,5 g/10 min o de 30 a 45,0 g/10 min o de 35 a menos de 50 g/10 min o de 35 a 49,5 g/10 min o de 35 a 45,0 g/10 min.

20 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un índice de fluidez, I_2^1/I_2 de menos de 25 o menos de 23 o menos de 20.

25 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w de ≤ 75.000 g/mol o ≤ 60.000 g/mol o ≤ 50.000 g/mol o ≤ 45.000 g/mol o ≤ 40.000 g/mol. En otra realización, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w de 5.000 a 100.000 g/mol, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w de 10.000 a 75.000 g/mol, o de 15.000 a 65.000 g/mol o de 20.000 a 60.000 g/mol o de 20.000 a 55.000 g/mol o de 20.000 a 50.000 g/mol.

30 En realizaciones de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular, M_w/M_n de $\leq 3,0$, o $< 3,0$, o $\leq 2,7$, o $< 2,7$, o $\leq 2,5$, o $< 2,5$, o $\leq 2,3$, o $< 2,3$, o $\leq 2,1$, o $< 2,1$ o aproximadamente 2. En otra realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular, M_w/M_n de 1,7 a 3,0, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular, M_w/M_n de 1,8 a 2,7 o de 1,8 a 2,5 de 1,8 a 2,3 o de 1,9 a 2,1.

40 En una realización de la divulgación, la densidad, d^2 del segundo copolímero es mayor que la densidad, d^1 del primer copolímero de etileno.

45 En una realización de la divulgación, la densidad, d^2 del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,031 g/cm³ mayor que la densidad, d^1 del primer copolímero de etileno. En una realización de la divulgación, la densidad, d^2 del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,025 g/cm³ mayor que la densidad, d^1 del primer copolímero de etileno. En una realización de la divulgación, la densidad, d^2 del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,020 g/cm³ mayor que la densidad, d^1 del primer copolímero de etileno. En una realización de la divulgación, la densidad, d^2 del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,0175 g/cm³ mayor que la densidad, d^1 del primer copolímero de etileno.

50 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad, d^2 menor que 0,970 g/cm³ o menor que 0,967 g/cm³, o menor que 0,965 g/cm³ o menor que 0,963 g/cm³, o menor que 0,961 g/cm³.

55 En una realización de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad, d^2 de 0,943 a 0,985 g/cm³, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el segundo copolímero de etileno tiene una densidad, d^2 de 0,945 a 0,985 g/cm³ o de 0,947 a 0,985 g/cm³, o de 0,950 a 0,985 g/cm³ o de 0,943 a 0,980 g/cm³, o de 0,945 a 0,980 g/cm³ o de 0,947 a 0,980 g/cm³ o de 0,950 a 0,980 g/cm³ o de 0,951 a 0,985 g/cm³, o de 0,951 a 0,985 g/cm³ o de 0,951 a 0,980 g/cm³, o de 0,943 a 0,975 g/cm³ o de 0,945 a 0,975 g/cm³, o de 0,947 a 0,975 g/cm³ o de 0,950 a 0,975 g/cm³, o de 0,950 a 0,970 g/cm³ o de 0,945 a 0,965 g/cm³, o de 0,947 a 0,965 g/cm³.

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

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

aproximadamente 85 %.

5 En realizaciones de la divulgación, el porcentaje en peso (% p) del segundo copolímero de etileno en la composición de copolímero de polietileno (es decir, el porcentaje en peso del segundo copolímero de etileno basado en el peso total del primer y segundo copolímeros de etileno) puede ser de aproximadamente 95 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el porcentaje en peso (%) del segundo copolímero de etileno en la composición de copolímero de polietileno puede ser de aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 10 % en peso o de aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 20 % en peso o de aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 30 % en peso o de aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 40 % en peso o de aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 50 % en peso o de aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 50 % en peso o de aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 60 % en peso o de aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 45 % en peso.

15 La composición del copolímero de polietileno

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno comprenderá un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno (cada uno como se define en el presente documento).

20 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un perfil unimodal (es decir, una distribución de peso molecular unimodal) en un análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC).

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un perfil unimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada de acuerdo con el método de ASTM D6474-99.

25 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno que comprende un primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno (como se ha definido anteriormente) tendrá una 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 mil átomos de carbono en el segundo copolímero de etileno (es decir, SCB2) superior a 1,0 (es decir, SCB1/SCB2 > 1,0). En realizaciones adicionales 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 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 2,0. 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 superior a 2,0. 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 2,5. En realizaciones de la divulgación, 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 más de 1,0 a aproximadamente 12,0 o de más de 1,0 a aproximadamente 10 o de más de 1,0 a aproximadamente 7,0 o de más de 1,0 a aproximadamente 5,0 o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 10,0 o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 7,5 o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 5,0.

45 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w de ≤ 100.000 g/mol o ≤ 75.000 g/mol o < 70.000 g/mol o ≤ 65.000 g/mol o < 65.000 g/mol o ≤ 60.000 g/mol o < 60.000 g/mol. En otra realización, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w de 20.000 a 125.000 g/mol, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en peso, M_w de 25.000 a 100.000 g/mol o de 25.000 a 90.000 g/mol o de 30.000 a 80.000 g/mol o de 30.000 a 75.000 g/mol o de 35.000 a 65.000 g/mol o de 35.000 a 60.000 g/mol.

55 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en número, M_n de ≤ 60.000 g/mol o ≤ 50.000 g/mol o < 50.000 g/mol o ≤ 45.000 g/mol o < 45.000 g/mol o ≤ 40.000 g/mol o < 40.000 g/mol o ≤ 35.000 g/mol o < 35.000 g/mol o ≤ 30.000 g/mol o < 30.000 g/mol. En otra realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en número, M_n de 5.000 a 60.000 g/mol, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en número, M_n de 10.000 a 55.000 g/mol o de 10.000 a 50.000 g/mol o de 15.000 a 50.000 g/mol o de 15.000 a 45.000 g/mol o de 15.000 a 40.000 g/mol o de 15.000 a 35.000 g/mol o de 15.000 a 30.000 g/mol o de 20.000 a 50.000 g/mol o de 20.000 a 45.000 g/mol o de 20.000 a 40.000 g/mol o de 20.000 a 35.000 g/mol o de 20.000 a 30.000 g/mol.

65 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en número z, M_z , por debajo de aproximadamente 200.000 g/mol. En otra realización de la divulgación, la composición

de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en número z , M_z , por debajo de aproximadamente 175.000 g/mol. En otra realización más de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en número z , M_z , por debajo de aproximadamente 150.000 g/mol. En otra realización más de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un peso molecular promedio en número z , M_z , por debajo de aproximadamente 125.000 g/mol.

En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n de $\leq 7,0$ o $< 7,0$ o $\leq 6,5$ o $< 6,5$ o $\leq 6,0$ o $< 6,0$ o $\leq 5,5$ o $< 5,5$ o $\leq 5,0$ o $< 5,0$ o $\leq 4,5$ o $< 4,5$ o $\leq 4,0$ o $< 4,0$ o $\leq 3,5$ o $< 3,5$ o $\leq 3,0$ o $< 3,0$ o $\leq 2,5$ o $< 2,5$. En otra realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n de 1,7 a 7,0, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular, M_w/M_n de 1,8 a 7,0 o de 1,8 a 6,5 o de 1,8 a 6,0 o de 1,8 a 5,5 o de 1,8 a 5,0 o de 1,8 a 4,5 o de 1,8 a 4,0 o de 1,8 a 3,5 o de 1,8 a 3,0 o de 1,8 a 2,5 o de 2,0 a 5,0 o de 2,0 a 4,5 o de 2,0 a 4,0 o de 2,0 a 3,5 o de 2,0 a 3,0 o de 2,0 a 2,5.

En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene una densidad de $\geq 0,949$ g/cm³ o $> 0,949$ g/cm³, o $\geq 0,950$ g/cm³ o $> 0,950$ g/cm³, o $\geq 0,953$ g/cm³ o $> 0,953$ g/cm³, o $\geq 0,955$ g/cm³ o $> 0,955$ g/cm³.

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno bimodal tiene una densidad de 0,943 a 0,987 g/cm³, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene una densidad de 0,945 a 0,985 g/cm³ o de 0,947 a 0,985 g/cm³, o de 0,950 a 0,985 g/cm³ o de 0,953 a 0,985 g/cm³ o de 0,955 a 0,985 g/cm³ o de 0,945 a 0,980 g/cm³, o de 0,947 a 0,980 g/cm³ o de 0,950 a 0,980 g/cm³ o de 0,951 a 0,980 g/cm³ o de 0,953 a 0,980 g/cm³ o de 0,955 a 0,980 g/cm³ o de 0,945 a 0,975 g/cm³, o de 0,947 a 0,975 g/cm³ o de 0,950 a 0,975 g/cm³ o de 0,951 a 0,975 g/cm³ o de 0,953 a 0,975 g/cm³ o de 0,955 a 0,975 g/cm³ o de 0,945 a 0,970 g/cm³, o de 0,947 a 0,970 g/cm³ o de 0,950 a 0,970 g/cm³ o de 0,951 a 0,970 g/cm³ o de 0,953 a 0,970 g/cm³ o de 0,955 a 0,970 g/cm³ o de 0,945 a 0,965 g/cm³, o de 0,947 a 0,965 g/cm³ o de 0,950 a 0,965 g/cm³ o de 0,951 a 0,965 g/cm³ o de 0,953 a 0,965 g/cm³ o de 0,955 a 0,965 g/cm³ o de 0,945 a 0,960 g/cm³, o de 0,947 a 0,960 g/cm³ o de 0,950 a 0,960 g/cm³ o de 0,951 a 0,960 g/cm³ o de 0,953 a 0,960 g/cm³ o de 0,955 a 0,960 g/cm³.

En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de fusión, I_2 de al menos 1,0 g/10 min ($\geq 1,0$ g/10 min) o al menos 3,0 g/10 min ($\geq 3,0$ g/10 min) o al menos 5,0 g/10 min ($\geq 5,0$ g/10 min) o al menos 7,5 g/10 min ($\geq 7,5$ g/10 min) o al menos 10 g/10 min ($\geq 10,0$ g/10 min) o superior a 3,0 g/10 min ($> 3,0$ g/10 min) o superior a 5,0 g/10 min ($> 5,0$ g/10 min), o superior a 7,5 g/10 min ($> 7,5$ g/10 min) o superior a 10,0 g/10 min ($> 10,0$ g/10 min). En otra realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de fusión, I_2 de 1,0 a 250 g/10 min, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el índice de fusión, I_2 de la composición de copolímero de polietileno puede ser de 1,0 a 200 g/10 min o de 1,0 a 150 g/10 min o de 1 a 100 g/10 min o de 1 a 50 g/10 min o de 10,0 a 200 g/10 min o de 10,0 a 150 g/10 min o de 10,0 a 100 g/10 min o de 10,0 a 50 g/10 min o de 7,5 a 200 g/10 min o de 7,5 a 150 g/10 min o de 7,5 a 100 g/10 min o de 7,5 a 50 g/10 min o de 5,0 a 200 g/10 min o de 5,0 a 150 g/10 min o de 5,0 a 100 g/10 min o de 5,0 a 75 g/10 min o de 5,0 a 50 g/10 min o de 5,0 a 40 g/10 min o de 3,0 a 100 g/10 min o de 3,0 a 75 g/10 min o de 3,0 a 50 g/10 min o de 3,0 a 40 g/10 min.

En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de fusión de carga alto, I_{21} de al menos 150 g/10 min (≥ 150 g/10 min) o al menos 175 g/10 min (≥ 175 g/10 min) o al menos 200 g/10 min (≥ 200 g/10 min) o superior a 200 g/10 min (> 200 g/10 min) o al menos 225 g/10 min (≥ 225 g/10 min) o superior a 225 g/10 min (> 225 g/10 min) o al menos 250 g/10 min (≥ 250 g/10 min) o superior a 250 g/10 min (> 250 g/10 min). En otra realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de fusión en carga alto, I_{21} de 175 a 1200 g/10 min, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, el índice de fusión de alta carga, I_{21} de la composición de copolímero de polietileno puede ser de 175 a 1000 g/10 min o de 175 a 750 g/10 min, de 200 a 1000 g/10 min o de 200 a 750 g/10 min o de 225 a 1000 g/10 min o de 225 a 750 g/10 min o de 250 a 1000 g/10 min o de 250 a 750 g/10 min.

En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de fluidez, I_{21}/I_2 de ≤ 50 o < 50 o ≤ 45 o < 45 o ≤ 40 o < 40 o ≤ 35 o < 35 o ≤ 30 o < 30 o ≤ 25 o < 25 . En otra realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de fluidez, I_{21}/I_2 de 12 a 50, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de fluidez, I_{21}/I_2 de 14 to 45 o de 14 a 42 o de 16 a 40 o de 16 a 38 o de 16 a 36 o de 16 a 34 o de 16 a 32 o de 14 a 30 o de 14 a 28.

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero 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 $< 1,40$. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un exponente de tensión, $\text{Log}_{10}[I_6/I_2]/\text{Log}_{10}[6,48/2,16]$ de menos de 1,38 o menos de 1,36 o menos de 1,34 o menos de 1,32 o menos de 1,30 o menos de 1,28.

- En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene una viscosidad de corte de aproximadamente 10^5s^{-1} (240 °C) de menos de aproximadamente 10 Pa.s. En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene una viscosidad de corte de aproximadamente 10^5s^{-1} (240 °C) de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 Pa.s incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene una viscosidad de corte de aproximadamente 10^5s^{-1} (240 °C) de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 Pa.s o de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 Pa.s o de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 Pa.s.
- 5
- 10 En una realización de la invención, la relación de viscosidad de corte, $\text{SVR}_{(100,100000)}$ a 240 °C de la composición de copolímero de polietileno puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 70, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, la relación de viscosidad de corte, $\text{SVR}_{(100,100000)}$ a 240 °C de la composición de copolímero de polietileno puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 55 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 o de aproximadamente 5 a aproximadamente 45.
- 15
- En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un valor de extracción con hexano de $\leq 5,5$ por ciento en peso o menos de 4,5 % en peso o menos de 3,5 % en peso o menos de 2,5 % en peso o menos de 2,0 % en peso o menos de 1,5 % en peso o menos de 1,0 % en peso o menos de 0,5 % en peso.
- 20
- En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI (50)), determinado mediante fraccionamiento por elución mediante temperatura (TREF), de \geq aproximadamente 60 por ciento en peso. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tendrá un CDBI(50) mayor que aproximadamente 65 % o mayor que aproximadamente 70 % o mayor que aproximadamente 75 % o mayor que aproximadamente 80 % o mayor que aproximadamente 85 %.
- 25
- En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno tiene un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI (25)), determinado mediante fraccionamiento por elución mediante temperatura (TREF), de \geq aproximadamente 55 por ciento en peso. En realizaciones adicionales de la divulgación, la composición de polietileno tendrá un CDBI(25) mayor que aproximadamente 60 % o mayor que aproximadamente 65 % o mayor que de 55 a aproximadamente 75 % o de aproximadamente 60 a aproximadamente 75 %.
- 30
- En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental ESCR Condición B al 10 % de menos de 50 horas o menos de 40 horas o menos de 30 horas o menos de 20 horas, medido de acuerdo con la norma ASTM D1693 (al 10 % de IGEPAL® y 50 °C en la condición B).
- 35
- En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno o un artículo (o placa) moldeado fabricado a partir de la composición de polietileno, tiene una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental ESCR Condición B al 100 % de menos de 10 horas o menos de 5 horas o menos de 3,5 horas medido de acuerdo con la norma ASTM D1693 (al 100% de IGEPAL y 50 °C en la condición B).
- 40
- La composición de copolímero 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. Se pueden usar sistemas de reactor en fase gaseosa, fase de suspensión o de fase de solución, siendo preferentes los sistemas en reactor en fase de solución.
- 45
- 50
- También se pueden emplear sistemas de reactor único con catalizador mixto para preparar las composiciones de copolímero de polietileno de la presente divulgación.
- 55
- En una realización de la presente divulgación, se usa un proceso de polimerización en 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
- 65 Generalmente, los catalizadores usados en la presente divulgación serán los denominados catalizadores de sitio único basados en un metal del grupo 4 que tiene al menos un ligando de ciclopentadienilo. Ejemplos de tales catalizadores que incluyen metalocenos, catalizadores de geometría restringida y catalizadores de fosfinimina se usan típicamente 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 de sitio único se distinguen de los catalizadores tradicionales de Ziegler-Natta o Phillips que también son bien conocidos en la técnica. En general, los catalizadores de sitio único producen

copolímeros de etileno que tienen una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de menos de aproximadamente 3,0 o, en algunos casos, menos de aproximadamente 2,5.

5 En realizaciones de la divulgación, un catalizador de sitio único que proporciona un copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de menos de aproximadamente 3,0 o menos de aproximadamente 2,7, o menos de aproximadamente 2,5, se utiliza en la preparación de cada uno de los copolímeros de etileno primero y segundo.

10 En una realización de la divulgación, se preparan los copolímeros de etileno primero y segundo usando un complejo organometálico de un metal del grupo 3, 4 o 5 que además se caracteriza por tener un ligando de fosfinimina. Un complejo de este tipo, cuando es activo hacia la polimerización de olefinas, se conoce generalmente como catalizador de fosfinimina (polimerización). 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.

15 Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de metaloceno se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 4.808.561; 4.701.432; 4.937.301; 5.324.800; 5.633.394; 4.935.397; 6.002.033 y 6.489.413, que se incorporan en el presente documento por referencia. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de geometría constreñida se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187 y 6.034.021.

20 En una realización de la divulgación, se prefiere el uso de un catalizador de sitio único que no produzca ramificación de cadena larga (LCB). Las ramas de hexilo (C6) detectadas por RMN están excluidas de la definición de rama de cadena larga en la presente divulgación.

25 En realizaciones de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno no tiene ramificaciones de cadena larga o tiene niveles indetectables de ramificación de cadena larga.

30 Sin el deseo de limitarse a teoría particular alguna, la ramificación de cadena larga puede aumentar la viscosidad a velocidades de corte 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 ^{13}C y pueden evaluarse cuantitativamente utilizando el método desvelado por Randall en Rev. Macromol. Chem. Phys. C29 (2 y 3), p. 285.

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

40 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se prepara poniendo en contacto etileno y al menos una alfa-olefina con un catalizador de polimerización en condiciones de polimerización en fase de solución en al menos dos reactores de polimerización (para un ejemplo de condiciones de polimerización en fase de solución, véase por ejemplo las patentes de EE.UU. 6.372.864 y 6.984.695 y la solicitud de patente de EE.UU. 20060247373A1).

45 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 comonómero (por ejemplo, una alfa-olefina de C3-C8) en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

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

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

60 En una realización de la divulgación, un sistema catalizador de fosfinimina del grupo 4, que comprende un catalizador de fosfinimina y un activador, se utiliza en un sistema de reactor dual en fase de solución para preparar una composición de copolímero de polietileno mediante polimerización de etileno en presencia de un comonómero de alfa-olefina.

65 En una realización de la divulgación, un sistema catalizador de fosfinimina del grupo 4, que comprende un catalizador de fosfinimina y un activador, se utiliza en un sistema de reactor dual en fase de solución para preparar una composición de copolímero de polietileno 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.

5 En una realización de la divulgación, el proceso de polimerización para preparar la composición de copolímero de polietileno comprende poner en contacto al menos un sistema 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 de alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.

10 En una realización de la divulgación, un proceso de polimerización para preparar la composición de copolímero 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.

15 En una realización de la divulgación, un proceso de polimerización para preparar la composición de copolímero 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.

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

25 La composición de copolímero 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.

30 Opcionalmente, se pueden añadir aditivos a la composición de copolímero de polietileno. Se pueden añadir aditivos a la composición de copolímero 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 añadir tal como están o como parte de un componente polimérico separado (es decir, no el primer o el segundo copolímero de etileno descrito en el presente documento) o añadidos como parte de una mezcla madre (opcionalmente 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 behenamida, y agentes de nucleación (que incluyen nucleadores, pigmentos o cualquier otro producto químico que pueda proporcionar un efecto de nucleación a la composición de polímero de polietileno). Los aditivos que se pueden agregar opcionalmente se agregan típicamente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso (% en peso).

40 Se pueden introducir uno o más agentes de nucleación en la composición de copolímero 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.

50 Los ejemplos de agentes de nucleación que están disponibles comercialmente y que pueden añadirse a la composición de copolímero de polietileno son ésteres de sorbital de dibencilideno (tales como los productos comercializados con la marca MILLAD® 3988 por Milliken Chemical e IRGACLEAR® por Ciba Specialty Chemicals). Otros ejemplos no limitantes de agentes de nucleación que se pueden añadir a la composición de copolímero 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., de Milliken); y ésteres de fosfato, tales como los desvelados en la patente de Estados Unidos N.º 5,342,868y 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. Por motivos de 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 divulga 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 copolímero de polietileno incluyen los desvelados en los

documentos WO2015042561, WO2015042563, WO2015042562 y WO2011050042.

5 Muchos de los agentes de nucleación descritos anteriormente pueden ser difíciles de mezclar con la composición de copolímero 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 copolímero de polietileno.

10 En una realización de la divulgación, la cantidad del agente de nucleación usado es comparativamente pequeña, de 100 a 4000 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 polímero de polietileno
15 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 "mezcla madre" 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 la "mezcla madre" con el grueso restante de la composición de copolímero de polietileno).

20 En una realización de la divulgación, se puede añadir un aditivo, tal como un agente de nucleación, a la composición de copolímero de polietileno mediante una "mezcla madre", donde el término "mezcla madre" 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 copolímero de polietileno, seguido de mezcla en fusión de la "mezcla madre" con el grueso restante
25 de la composición de copolímero de polietileno.

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno comprende además un agente de nucleación.

30 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno comprende de 20 a 4000 ppm (es decir, partes por millón, basado en el peso total del primer y segundo copolímeros de etileno en la composición de copolímero de polietileno) de un agente de nucleación.

35 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno comprende además un agente de nucleación que es una sal de un compuesto de ácido dicarboxílico. Un compuesto de ácido dicarboxílico se define en el presente documento como un compuesto orgánico que contiene dos grupos funcionales carboxilo (-COOH). Una sal de un compuesto de ácido dicarboxílico comprenderá entonces uno o más contracationes catiónicos adecuados, preferiblemente cationes metálicos, y un compuesto orgánico que tiene dos grupos carboxilato aniónicos (-COO⁻).

40 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se utiliza en la formación de artículos moldeados. Dichos artículos pueden formarse mediante moldeo por compresión, moldeo por compresión continua, moldeo por inyección o moldeo por soplado. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, tapas, tapones de rosca y cierres, incluidas sus versiones con bisagras y atadas, para botellas, recipientes, bolsitas, frascos de pastillas, accesorios, frascos farmacéuticos y similares.
45

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se utiliza en la formación de un accesorio para botellas, bolsitas o similares.

50 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se utiliza en envases flexibles.

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se usa en la formación de películas, tal como, por ejemplo, películas sopladas, película fundida y película de laminación o extrusión o recubrimiento por extrusión, así como película estirable. Los expertos en la técnica conocen bien los procesos para fabricar tales películas a partir de un polímero.
55

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se usa en una capa de película de recubrimiento por extrusión.

60 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se usa en la formación de una o más de una capa de película que forma parte de una película de capas múltiples o estructura de película. Los expertos en la técnica conocen bien los procesos para fabricar tales películas multicapa o estructuras de películas.

65 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se utiliza en la formación de cualquier cierre, de cualquier diseño y dimensiones adecuados para su uso en cualquier proceso de llenado en caliente (o proceso de llenado aséptico) para llenar cualquier botella adecuada, recipiente o similar.

5 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se utiliza en la formación de un cierre para botellas, recipientes, bolsas y similares. Por ejemplo, se contemplan cierres para botellas formados mediante moldeo por compresión continua o moldeo por inyección. Dichos cierres incluyen, por ejemplo, tapas, tapas articuladas, tapones de rosca, tapas de rosca articuladas, tapones a presión, tapas de encaje a presión articuladas y, opcionalmente, cierres articulados para botellas, recipientes, bolsas y similares.

En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se usa en la formación de un accesorio para una bolsita, recipiente o similar.

10 En una realización de la divulgación, la composición de copolímero de polietileno se utiliza en la formación de artículos moldeados. Por ejemplo, se contemplan artículos formados por moldeo por compresión continua y moldeo por inyección. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, tapas, tapas de rosca y cierres para botellas.

Cierres

15 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, una botella, un frasco, una bolsita y similares.

20 Los cierres incluyen cierres de una pieza o cierres que comprenden más de una pieza.

En una realización de la divulgación, las composiciones de copolímero de polietileno descritas anteriormente se utilizan en la formación de un cierre.

25 En una realización de la divulgación, las composiciones de copolímero de polietileno descritas anteriormente se utilizan en la formación de un cierre de una sola pieza.

30 En una realización de la divulgación, las composiciones de copolímero de polietileno descritas anteriormente se usan en la formación de un cierre que tiene una banda a prueba de manipulación (TEB).

35 En una realización de la divulgación, las composiciones de copolímero 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.

40 En una realización de la divulgación, las composiciones de copolímero de polietileno descritas anteriormente se usan en la formación de un conjunto de cierre de botella que comprende una porción de tapa, una porción de sujeción y una porción de medio de retención.

En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es una tapa de rosca para una botella, recipiente, bolsita y similares.

45 En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es un cierre a presión para una botella, recipiente, bolsita 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).

50 En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es un cierre articulado.

En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es un cierre articulado para botellas, recipientes, bolsas y similares.

55 En una realización de la divulgación, un cierre (o tapa) es para aplicaciones de autoclave, llenado en caliente, llenado aséptico y llenado en frío.

60 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.

65 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 la denominada "bisagra viva" que permite que los al menos dos cuerpos se doblen desde una posición moldeada inicialmente. La sección o secciones más finas pueden ser continuas o de tipo red, ancha o estrecha.

5 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.

10 Las tapas y cierres, de las cuales 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 consiguiente, en una realización de la divulgación, se prepara un cierre (o tapa) que comprende la composición de copolímero 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.

15 En una realización, las tapas y cierres (incluidas las variantes de una sola pieza o de varias piezas y las variantes con bisagras) comprenden la composición de copolímero de polietileno descrita anteriormente que tiene buenas propiedades de barrera, así como una buena procesabilidad. 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 líquidos o productos alimenticios que se pueden estropear (por ejemplo, debido al contacto con el oxígeno), incluidos, aunque sin limitaciones, líquidos que están bajo una presión apropiada (es decir, bebidas carbonatadas o líquidos bebibles a presión apropiados).

20 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.

Los cierres y tapas pueden ser cierres de una sola pieza o cierres de dos piezas que comprenden un cierre y un revestimiento.

30 Los cierres y tapas también pueden ser de diseño multicapa, en donde el cierre de la tapa comprende al menos dos capas, al menos una de las cuales está hecha de las composiciones de copolímero de polietileno descritas en el presente documento.

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

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

40 Un cierre como se describe en la presente divulgación puede ser un cierre adecuado para su uso en un proceso de sellado de recipientes que comprende una o más etapas en las que el cierre entra en contacto con un líquido a temperaturas elevadas, tales como procesos de llenado en caliente y, en algunos casos, procesos de llenado aséptico. Dichos cierres y procesos se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente de CA n.º 2.914.353; 2,914,354; y 2.914.315.

45 En una realización de la divulgación, un cierre fabricado es un cierre CSD PCO 1881, que tiene un peso de aproximadamente 2,15 gramos y que tiene las siguientes dimensiones: altura del cierre (sin incluir el anillo de seguridad) = aproximadamente 10,7 mm; altura de cierre con anillo de seguridad = aproximadamente 15,4 mm; diámetro exterior a 4 mm = aproximadamente 29,6 mm; diámetro de la rosca = aproximadamente 25,5 mm; diámetro del sello de tope = aproximadamente 24,5 mm; espesor del sello de tope = aproximadamente 0,7 mm; altura del sello hasta el centro de la oliva = aproximadamente 1,5 mm; diámetro del sello del orificio = aproximadamente 22,5 mm; espesor del sello del orificio = aproximadamente 0,9 mm; altura del orificio hasta el centro de la oliva = aproximadamente 1,6 mm; espesor del panel superior = aproximadamente 1,2 mm; diámetro socavado de la banda de manipulación = aproximadamente 26,3 mm; profundidad de la rosca= aproximadamente 1,1 mm; paso de rosca = aproximadamente 2,5 mm; raíz de la rosca a 4 mm = 27,4 mm.

55 En una realización de la divulgación, se fabrica un cierre utilizando un proceso de moldeo por inyección para preparar un cierre CSD PCO 1881, que tiene un peso de aproximadamente 2,15 gramos y que tiene las siguientes dimensiones: altura del cierre (sin incluir el anillo de seguridad) = aproximadamente 10,7 mm; altura de cierre con anillo de seguridad = aproximadamente 15,4 mm; diámetro exterior a 4 mm = aproximadamente 29,6 mm; diámetro de la rosca = aproximadamente 25,5 mm; diámetro del sello de tope = aproximadamente 24,5 mm; espesor del sello de tope = aproximadamente 0,7 mm; altura del sello hasta el centro de la oliva = aproximadamente 1,5 mm; diámetro del sello del orificio = aproximadamente 22,5 mm; espesor del sello del orificio = aproximadamente 0,9 mm; altura del orificio hasta el centro de la oliva = aproximadamente 1,6 mm; espesor del panel superior = aproximadamente 1,2 mm; diámetro socavado de la banda de manipulación = aproximadamente 26,3 mm; profundidad de la rosca= aproximadamente 1,1 mm; paso de rosca = aproximadamente 2,5 mm; raíz de la rosca a 4 mm = 27,4 mm.

65 En una realización de la divulgación, se fabrica un cierre utilizando un proceso de moldeo por compresión continuo

para preparar un cierre CSD PCO 1881, que tiene un peso de aproximadamente 2,15 gramos y que tiene las siguientes dimensiones: altura del cierre (sin incluir el anillo de seguridad) = aproximadamente 10,7 mm; altura de cierre con anillo de seguridad = aproximadamente 15,4 mm; diámetro exterior a 4 mm = aproximadamente 29,6 mm; diámetro de la rosca = aproximadamente 25,5 mm; diámetro del sello de tope = aproximadamente 24,5 mm; espesor del sello de tope = aproximadamente 0,7 mm; altura del sello hasta el centro de la oliva = aproximadamente 1,5 mm; diámetro del sello del orificio = aproximadamente 22,5 mm; espesor del sello del orificio = aproximadamente 0,9 mm; altura del orificio hasta el centro de la oliva = aproximadamente 1,6 mm; espesor del panel superior = aproximadamente 1,2 mm; diámetro socavado de la banda de manipulación = aproximadamente 26,3 mm; profundidad de la rosca = aproximadamente 1,1 mm; paso de rosca = aproximadamente 2,5 mm; raíz de la rosca a 4 mm = 27,4 mm.

En realizaciones de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de $\leq 0,0035$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0032$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0030$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0028$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0026$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0025$ cm³/cierre/día.

En una realización de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo por compresión continua para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de $\leq 0,0035$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0032$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0030$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0028$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0026$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0025$ cm³/cierre/día.

En una realización de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo por inyección para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de $\leq 0,0035$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0032$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0030$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0028$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0026$ cm³/cierre/día o $\leq 0,0025$ cm³/cierre/día.

En realizaciones de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de 0,0016 a 0,0035 cm³/cierre/día, incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo y los valores comprendidos en estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de 0,0016 a 0,0033 cm³/cierre/día o de 0,0016 a 0,0032 cm³/cierre/día o de 0,0016 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0018 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0018 a 0,0028 cm³/cierre/día o de 0,0020 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0020 a 0,0028 cm³/cierre/día.

En una realización de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo por compresión continua para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de 0,0016 a 0,0035 cm³/cierre/día, incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo y los valores comprendidos en estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo por compresión continua para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de 0,0016 a 0,0033 cm³/cierre/día o de 0,0016 a 0,0032 cm³/cierre/día o de 0,0016 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0018 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0018 a 0,0028 cm³/cierre/día o de 0,0020 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0020 a 0,0028 cm³/cierre/día.

En una realización de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo por inyección para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de 0,0016 a 0,0035 cm³/cierre/día, incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo y los valores comprendidos en estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, se fabrica un cierre usando un proceso de moldeo por inyección para preparar un cierre CSD PCO 1881 que tiene una tasa de transmisión de oxígeno, OTR de 0,0016 a 0,0033 cm³/cierre/día o de 0,0016 a 0,0032 cm³/cierre/día o de 0,0016 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0018 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0018 a 0,0028 cm³/cierre/día o de 0,0020 a 0,0030 cm³/cierre/día o de 0,0020 a 0,0028 cm³/cierre/día.

Película fundida (y laminación)

En una realización de la divulgación, las composiciones de copolímero de polietileno descritas anteriormente se usan en la formación de una película fundida o una película laminada.

Las películas fundidas se extruyen desde una matriz plana sobre un rodillo enfriado o un rodillo comprimido, opcionalmente, con una caja de vacío y/o una cuchilla de aire. Las películas pueden ser películas monocapa o multicapa coextruidas obtenidas mediante diversas extrusiones a través de una o varias matrices. Las películas resultantes pueden usarse tal cual o pueden laminarse con otras películas o sustratos, por ejemplo mediante laminación térmica, adhesiva o extrusión directa sobre un sustrato. Las películas y laminados resultantes pueden someterse a otras operaciones de formación tales como estampado, estiramiento, termoformación. Se pueden aplicar tratamientos superficiales tales como corona y se pueden imprimir las películas.

En el proceso de extrusión de película fundida, se extruye una película fina a través de una ranura sobre un rodillo giratorio enfriado altamente pulido, donde se enfría desde un lado. La velocidad del rodillo controla la relación de estiramiento y el espesor de la película final. Luego, la película se envía a un segundo rodillo para que se enfríe por el

5 otro lado. Por último, pasa a través de un sistema de rodillos y se enrolla sobre un rodillo. En otra realización, se coextruyen dos o más películas delgadas a través de dos o más ranuras en un rodillo giratorio enfriado altamente pulido, la película coextruida se enfría desde un lado. La velocidad del rodillo controla la relación de estiramiento y el espesor final de la película coextruida. A continuación, la película coextruida se envía a un segundo rodillo para que se enfríe por el otro lado. Por último, pasa a través de un sistema de rodillos y se enrolla sobre un rodillo.

En una realización, el producto de película fundida puede además laminarse con una o más capas en una estructura multicapa.

10 Las películas fundidas y los laminados se pueden utilizar para diversos fines, por ejemplo, envases de alimentos (alimentos secos, alimentos frescos, alimentos congelados, líquidos, alimentos procesados, polvos o gránulos), para el envasado de detergentes, pasta de dientes, toallas, para etiquetas y revestimientos antiadherentes. Las películas también pueden usarse en unificación y embalaje industrial, especialmente en películas estirables. Las películas también pueden ser adecuadas en aplicaciones higiénicas y médicas, por ejemplo en películas transpirables y no
15 transpirables utilizadas en pañales, productos para la incontinencia de adultos, productos de higiene femenina, bolsas de ostomía. Por último, las películas fundidas también se pueden utilizar en cintas y aplicaciones de césped artificial.

20 En realizaciones de la divulgación, una película o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de $\leq 120 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, o $\leq 110 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, o $\leq 100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

25 En realizaciones de la divulgación, una película o capa de película moldeada por compresión tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de $\leq 120 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, o $\leq 110 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, o $\leq 100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

En realizaciones de la divulgación, una película fundida o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de $\leq 120 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, o $\leq 110 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, o $\leq 100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

30 En realizaciones de la divulgación, una película de laminación o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de $\leq 120 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, o $\leq 110 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, o $\leq 100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

35 En realizaciones de la divulgación, una película o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de 60 a $120 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, una película o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de 60 a $110 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 60 a $100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 60 a $95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 65 a $100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 65 a $95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

40 En realizaciones de la divulgación, una película o capa de película moldeada por compresión tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de 60 a $120 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, una película o capa de película moldeada por compresión tiene una tasa de transmisión de oxígeno
45 normalizada, OTR de 60 a $110 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 60 a $100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 60 a $95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 65 a $100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 65 a $95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

50 En realizaciones de la divulgación, una película fundida o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de 60 a $120 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, una película fundida o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de 60 a $110 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 60 a $100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 60 a $95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 65 a $100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 65 a $95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

55 En realizaciones de la divulgación, una película de laminación o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de 60 a $120 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$, incluyendo cualquier intervalo más estrecho dentro de este intervalo y cualquier valor abarcado por estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, una película de laminación o capa de película tiene una tasa de transmisión de oxígeno normalizada, OTR de 60 a $110 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 60 a $100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 60 a $95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 65 a $100 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o de 65 a $95 \text{ cm}^3/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

60 En realizaciones de la divulgación, una película o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de $\leq 0,300 \text{ g}/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 0,280 \text{ g}/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 0,260 \text{ g}/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 0,250 \text{ g}/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 0,240 \text{ g}/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$ o $\leq 0,230 \text{ g}/100 \text{ pulgadas}^2/\text{día}$.

65 En realizaciones de la divulgación, una película o capa de película moldeada por compresión tiene una tasa de

transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de $\leq 0,300$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,280$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,260$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,250$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,240$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,230$ g/100 pulgadas²/día.

- 5 En realizaciones de la divulgación, una película fundida o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de $\leq 0,300$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,280$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,260$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,250$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,240$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,230$ g/100 pulgadas²/día.
- 10 En realizaciones de la divulgación, una película de laminación o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de $\leq 0,300$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,280$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,260$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,250$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,240$ g/100 pulgadas²/día o $\leq 0,230$ g/100 pulgadas²/día.
- 15 En realizaciones de la divulgación, una película o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de 0,160 a 0,300 g/100 in²/día, incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo y los valores comprendidos en estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, una película o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de 0,160 a 0,280 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,260 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,250 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,240 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,280 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,260 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,250 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,240 g/100 pulgadas²/día.

25 En realizaciones de la divulgación, una película o capa de película moldeada por compresión tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de 0,160 a 0,300 g/100 in²/día, incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo y los valores comprendidos en estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, una película o capa de película moldeada por compresión tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de 0,160 a 0,280 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,260 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,250 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,240 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,280 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,260 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,250 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,240 g/100 pulgadas²/día.

30 En realizaciones de la divulgación, una película fundida o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de 0,160 a 0,300 g/100 in²/día, incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo y los valores comprendidos en estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, una película fundida o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de 0,160 a 0,280 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,260 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,250 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,240 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,280 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,260 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,250 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,240 g/100 pulgadas²/día.

40 En realizaciones de la divulgación, una película de laminación o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de 0,160 a 0,300 g/100 in²/día, incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo y los valores comprendidos en estos intervalos. Por ejemplo, en realizaciones de la divulgación, una película de laminación o capa de película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua normalizada, WVTR de 0,160 a 0,280 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,260 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,250 g/100 pulgadas²/día o de 0,160 a 0,240 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,280 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,260 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,250 g/100 pulgadas²/día o de 0,180 a 0,240 g/100 pulgadas²/día.

50 En los siguientes ejemplos se proporcionan detalles adicionales no limitantes de la divulgación. Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de ilustrar realizaciones seleccionadas de esta divulgación, se entiende que los ejemplos presentados no limitan las reivindicaciones presentadas.

Ejemplos

Métodos generales de caracterización de polímeros

55 Antes de las pruebas, cada muestra se acondicionó durante al menos 24 horas a 23 ± 2 °C y un 50 ± 10 % de humedad relativa y el posterior ensayo se llevó a cabo a 23 ± 2 °C y un 50 ± 10 % de humedad relativa. En el presente documento, la expresión "condiciones ASTM" se refiere a un laboratorio que se mantiene a 23 ± 2 °C y un 50 ± 10 % de humedad relativa; y las muestras a ensayar se acondicionaron durante al menos 24 en este laboratorio antes del ensayo. ASTM se refiere a la American Society for Testing and Materials.

60 La densidad se determinó utilizando la norma ASTM D792-13 (1 de noviembre de 2013).

65 El índice de fusión se determinó utilizando la norma ASTM D1238 (1 de agosto de 2013). Los índices de fusión, I_2 , I_6 , I_{10} e I_{21} se midieron a 190 °C, usando pesos de 2,16 kg, 6,48 kg, 10 kg y 21,6 kg respectivamente. En el presente documento, la expresión "exponente de tensión" o su acrónimo "S.Ex.", se define por la siguiente relación: S.Ex. = $\log(I_6/I_2)/\log(6480/2160)$; en donde I_6 e I_2 son las tasas de fluidez medidas a 190 °C usando cargas de 6,48 kg y 2,16 kg,

respectivamente.

5 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 aplicaron 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 (DPM) 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 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.

25 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.

30 El pico de fusión principal (°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, una muestra 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 hasta 0 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantuvo a 0 °C durante cinco minutos; a continuación, se calentó la muestra 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.

35 La frecuencia de ramificación de cadena corta (SCB por 1.000 átomos de carbono) de la composición de polietileno 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. Las insaturaciones en la composición de copolímero de etileno se determinaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) según ASTM D3124-98.

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

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

50 La relación de viscosidad de corte tal como se usa el término en la presente divulgación se define como: η_{100}/η_{100000} a 240 °C. El indicador de procesabilidad se define como $100/\eta_{100000}$. La η_{100} es la viscosidad de corte en fusión a la velocidad de corte de 100 s^{-1} y la η_{100000} es la viscosidad de corte en fusión a la velocidad de corte de 100000 s^{-1} medida a 240 °C.

55 El "indicador de procesabilidad" tal como se utiliza en el presente documento se define como: indicador de procesabilidad = $100/\eta(10^5 \text{ s}^{-1}, 240 \text{ °C})$; donde η es la viscosidad de corte medida a 10^5 1/s a 240 °C.

60 Se realizaron análisis mecánicos dinámicos con un reómetro, concretamente, un espectrómetro dinámico de reometría (RDS-II) o Reometrics 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 corte oscilatoria se realizaron dentro del intervalo viscoelástico lineal de la deformación (deformación de un 10 %) a frecuencias de 0,05 a 100 rad/s. Los valores del coeficiente de almacenamiento (G'), el coeficiente de pérdida (G''), el coeficiente complejo (G^*) y la viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron en función de la frecuencia. Los mismos datos reológicos también pueden obtenerse usando una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C en atmósfera de nitrógeno. La viscosidad de corte cero se estima utilizando el modelo de Ellis, es decir, $\eta(\omega) = \eta_0/(1 + \tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}$, donde η_0 es la viscosidad de corte cero. $\tau_{1/2}$ es el valor del esfuerzo cortante para el cual $\eta = \eta_0/2$ y α es uno de los parámetros ajustables. Se supone que la regla Cox-Merz es aplicable en la presente divulgación. El valor de SHI (1100) se calcula

de acuerdo con los métodos descritos en los documentos WO 2006/048253y WO 2006/048254.

El DRI, es el "índice de reología de dow" y está definido por la ecuación: $DRI = [365000(\tau_0/\eta_0) - 1]/10$; en donde τ_0 es el tiempo de relajación característico del polietileno y η_0 es la viscosidad de deslizamiento cero del material. El DRI se calcula por ajuste de mínimos cuadrados de la curva reológica (viscosidad compleja dinámica frente a frecuencia aplicada, por ejemplo, 0,01-100 rad/s) como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6 114 486 con la siguiente ecuación de Cross generalizada, es decir, $\eta(\omega) = \eta_0/[1 + (\omega\tau_0)^n]$; en la que n es el índice de la ley potencial del material, $\eta(\omega)$ y ω son la viscosidad compleja medida y los datos de frecuencia aplicada respectivamente. Al determinar la DRI, la viscosidad de cizallamiento cero, η_0 utilizada se estimó con el modelo de Ellis, en lugar del modelo Cross.

La frecuencia de cruce es la frecuencia a la que las curvas del módulo de almacenamiento (G') y del módulo de pérdida (G'') se cruzan entre sí, mientras que $G'@G''=500$ Pa es el módulo de almacenamiento en el que el módulo de pérdida (G'') es de 500 Pa.

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 93/03093y la patente de Estados Unidos n.º 5,376,439). Los expertos en la materia entenderán que se requiere una curva de calibración para convertir una temperatura de elución de TREF en contenido de comonomero, es decir, la cantidad de comonomero en la fracción de composición de polietileno que eluye a una temperatura específica. La generación de dichas curvas de calibración se describe en la técnica anterior, por ejemplo, Wild et al., J. Polym. Sci., Parte B, Polym. Phys., Vol. 20 (3), páginas 441-455. 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.

El método de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) específico usado en el presente 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, Parque Tecnológico de Valencia, Gustave Eiffel, 8, Paterna, E-46980 Valencia, España) equipado con un detector de infrarrojos. 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 (de 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 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 pendiente 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 TREF desarrollado internamente. Usando el programa informático de Polymer Char se generó una columna de distribución de TREF según se eluía el producto de polietileno de la columna de TREF, es decir, una curva de distribución de TREF es un diagrama de la cantidad (o intensidad) de composición de polietileno que eluye de la columna como una función de la temperatura de elución de TREF. La cristalización-TREF ejecutó en el modo TREF, que generó la composición química de la muestra de polímero en función de la temperatura de elución, la relación Co/Ho (relación Copolímero/Homopolímero), el CDBI (Índice de Amplitud de Distribución de Composición), es decir, CDBI(50) y CDBI(25), la ubicación de un pico de elución a alta temperatura (en °C) y la cantidad aproximada de una fracción de alta densidad (una "fracción HD", en porcentaje en peso) que eluye a una temperatura de 95 a 105 °C.

Las placas moldeadas a partir de las composiciones de polietileno se analizaron de acuerdo con los siguientes métodos de las normas ASTM: Bent Strip resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) en la condición B al 100 % de IGEPAL a 50 °C, norma ASTM D1693; propiedades de impacto Izod con entalla, norma ASTM D256; Propiedades de flexión, norma ASTM D 790; Propiedades de tracción, norma ASTM D 638; Punto de ablandamiento Vicat, norma ASTM D 1525; Temperatura de deflexión térmica, norma ASTM D 648.

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

En los ejemplos de la presente invención, aunque ningún comonomero se alimenta directamente al segundo reactor aguas abajo, no obstante, se forma un copolímero de etileno en el segundo reactor debido a la presencia significativa de 1-octeno sin reaccionar que fluye desde el primer reactor al segundo reactor donde se copolimeriza con etileno. Cada reactor está suficientemente agitado para proporcionar condiciones en las que los componentes están bien

mezclados. El volumen del primer reactor fue de 12 litros y el volumen del segundo reactor fue de 22 litros. Estas son las escalas de planta piloto. El primer reactor se accionó a una presión de 10.500 a 35.000 kPa y el segundo reactor se hizo funcionar a una presión más baja para facilitar el flujo continuo desde el primer reactor hasta el segundo. El disolvente empleado fue metilpentano. El proceso funciona con corrientes de alimentación continuas. El catalizador empleado en los experimentos del proceso de solución del reactor dual fue un catalizador de fosfinimina, que era un complejo de titanio que tenía un ligando de fosfinimina ((*tert*-butil)₃P=N), un ligando ciclopentadienuro (Cp) y dos ligandos activables (ligandos de cloruro; nota: se eliminan los "ligandos activables", mediante, por ejemplo, abstracción electrófila usando un cocatalizador o activador para generar un centro metálico activo). Un cocatalizador a base de boro (Ph₃CB(C₆F₅)₄) se usó en cantidades aproximadamente estequiométricas con respecto al complejo de titanio. El metilaluminoxano (MAO) disponible comercialmente se incluyó como secuestrante en una Al:Ti de aproximadamente 40:1. Asimismo, se añadió 2,6-di-*tert*-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 copolímero de polietileno de la invención se proporcionan en la Tabla 1.

Las composiciones de copolímero de polietileno de los Ejemplos 1-3 que forman parte de la invención se preparan usando un catalizador de fosfinimina de sitio único en un proceso de solución en reactor dual como se ha descrito anteriormente.

Como puede verse en la figura 1, los ejemplos 1-3 de la invención tienen una distribución o perfil de peso molecular unimodal en un análisis de GPC.

Las composiciones comparativas de homopolímeros de polietileno, ejemplos 4-6, se prepararon en un proceso de polimerización en solución con reactor dual usando un catalizador de fosfinimina, como se describe en la solicitud de patente pendiente de tramitación n.º 3.026.098.

Las composiciones comparativas de homopolímeros de polietileno, Los ejemplos 7 y 8, que fueron nucleados con HYPERFORM® HPN-20E (que se puede obtener comercialmente de Milliken Chemical) de la misma manera y en las mismas cantidades que los ejemplos 1-6 (véase más adelante), se prepararon en un proceso de polimerización en solución de reactor dual usando un catalizador de fosfinimina, de una manera sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. n.º 7.737.220 y las publicaciones de patente de EE.UU. n.º 2008/0118749 y 2015/0203671.

En la Tabla 2 se proporcionan las propiedades de la composición de polietileno nucleada y no nucleada, tanto de la invención como comparativa. Las resinas nucleadas de la invención (Ejemplos 1-3) y las resinas nucleadas comparativas (Ejemplos 4-6) que se indican en las Tablas con el símbolo "*", se prepararon de la siguiente manera. Primero se preparó una mezcla madre al 4 % (en peso) de agente nucleante HYPERFORM HPN-20E de Milliken Chemical. Esta mezcla maestra también contenía 1 % (en peso) de DHT-4V (hidróxido de carbonato de aluminio y magnesio) de Kisuma Chemicals. La resina base y la mezcla madre del agente nucleante se mezclaron luego en estado fundido usando una extrusora de doble tornillo co-rotativo Coperion ZSK 26 con una LID de 32:1 para dar una composición de polietileno que tenía 1200 partes por millón (ppm) de agente de nucleación HYPERFORM HPN-20E presente (basado en el peso de la composición de polietileno). La extrusora estaba equipada con un peletizador submarino y un secador giratorio Gala. Los materiales se coalimentaron a la extrusora utilizando alimentadores gravimétricos para lograr el nivel de agente de nucleación deseado. Las mezclas se combinaron usando una velocidad de tornillo de 200 rpm a una velocidad de producción de 15-20 kg/hora y a una temperatura de fusión de 225-230 °C.

Algunas propiedades calculadas para el primer copolímero de etileno y el segundo copolímero de etileno presentes en cada una de las composiciones de copolímero de polietileno de la invención (Ejemplos 1-3) se proporcionan en la Tabla 3 (véase "Modelado de reactor de polimerización" a continuación para conocer los métodos de cálculo de estas propiedades). Con fines de comparación, la Tabla 3 también incluye algunas propiedades calculadas para el primer y segundo homopolímeros de etileno presentes en las composiciones comparativas de polietileno de los Ejemplos 4-8 (para métodos de cálculo de estas propiedades, véase la solicitud de patente CA pendiente en tramitación junto con la presente n.º 3.026.098).

Las propiedades de las placas prensadas hechas a partir de composiciones de copolímero de polietileno nucleado y no nucleado de la invención, así como composiciones comparativas, se proporcionan en la Tabla 4.

Modelado de reactores de polimerización

Para polímeros de polietileno multicomponente (o resinas bimodales) con contenido de comonomero muy bajo, puede resultar difícil estimar de forma fiable la ramificación de la cadena corta (y posteriormente la densidad de la resina de polietileno combinando otra información) de cada componente polimérico mediante la deconvolución matemática de los datos GPC-FTIR, como se realizó, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º 8.022.143. En cambio, en el presente documento se calcularon M_w , M_n , M_z , M_w/M_n y las ramificaciones de cadena corta por mil carbonos (SCB/1000C) del primer y segundo copolímeros, mediante el uso de una simulación del modelo de reactor utilizando las condiciones de entrada que se emplearon para las condiciones reales de funcionamiento a escala piloto (para referencias sobre métodos de modelado de reactores relevantes, véase "Copolymerization" de A. Hamielec, J. MacGregor y A. Penlidis en Comprehensive Polymer Science and Supplements, volumen 3, Capítulo 2, página 17, Elsevier, 1996 y

"Copolymerization of Olefins in a Series of Continuous Stirred-Tank Slurry-Reactors using Heterogeneous Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts. I. General Dynamic Mathematical Model" de J.B.P. Soares y A.E. Hamielec in Polymer Reaction Engineering, 4(2&3), pág. 153, 1996.) Este tipo de modelo se considera fiable para la estimación del contenido de comonomero (por ejemplo, 1-octeno) incluso a niveles bajos de incorporación de comonomero, dado que la conversión de etileno, el flujo de entrada de etileno y el flujo de entrada de comonomero se pueden obtener directamente a partir de las condiciones experimentales y porque la relación reactiva (véase más abajo) se puede estimar de manera fiable para el sistema catalítico usado en la presente divulgación. Para mayor claridad, el "monómero" o "monómero 1" representan etileno, mientras que los términos "comonomero" o "monómero 2", representan 1-octeno.

El modelo toma como entrada el flujo de varias especies reactivas (por ejemplo, catalizador, monómero tal como etileno, comonomero tal como 1-octeno, hidrógeno y disolvente) que van a cada reactor, la temperatura (en cada reactor) y la conversión de monómero (en cada reactor) y calcula las propiedades del polímero (del polímero fabricado en cada reactor, es decir, el primer y segundo copolímeros de etileno) utilizando un modelo cinético terminal para reactores de tanque con agitación continua (CSTR) conectados en serie. El "modelo cinético terminal" supone que la cinética depende de la unidad monomérica dentro de la cadena polimérica en la que se encuentra el sitio del catalizador activo (véase "Copolymerization" de A. Hamielec, J. MacGregor y A. Penlidis en Comprehensive Polymer Science and Supplements, volumen 3, Capítulo 2, página 17, Elsevier, 1996). En el modelo, se supone que las cadenas de copolímero tienen un peso molecular razonablemente grande para garantizar que las estadísticas de inserción de unidades de monómero/comonomero en el centro del catalizador activo sean válidas y que los monómeros/comonomeros consumidos en rutas distintas a la de propagación sean insignificantes. Esto se conoce como aproximación de "cadena larga".

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

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

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

dónde m_i representa el caudal másico de corrientes individuales con el índice i indicando las corrientes de entrada y salida.

La ecuación (1) se puede ampliar aún más para mostrar las especies y reacciones individuales:

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

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

El balance de calor total se resuelve para un reactor adiabático y viene dado por:

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

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

La entrada de concentración de catalizador a cada reactor se ajusta para que coincida con los valores de conversión de etileno y temperatura del reactor determinados experimentalmente para resolver las ecuaciones del modelo cinético (por ejemplo, velocidades de propagación, balance de calor y balance de masa).

La entrada de concentración H_2 a cada reactor también se puede ajustar de manera que la distribución de peso molecular calculada de un polímero elaborado en ambos reactores (y por tanto el peso molecular del polímero elaborado en cada reactor) coincida con el que se observa experimentalmente.

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

$$(4) \quad DPN =$$

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

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

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

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

donde $\tau = \frac{1}{DPN}$, y $w(n)$ es la fracción en peso de polímero que tiene una longitud de cadena n . La distribución de Flory se puede transformar en la traza GPC de escala logarítmica común aplicando:

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

donde $\frac{dw}{d \log(MW)}$ es la fracción de peso diferencial de polímero con una longitud de cadena ($n = PM/28$ donde 28 es el peso molecular del segmento polimérico correspondiente a una unidad de C_2H_4) y DPN es el grado de polimerización calculado mediante la Ecuación (4). Del modelo Flory, los M_w y M_z del polímero fabricado en cada reactor son: $M_w = 2 \times M_n$ y $M_z = 1,5 \times M_w$.

La distribución general del peso molecular en ambos reactores es simplemente la suma de la distribución del peso molecular del polímero elaborado en cada reactor y donde cada distribución de Flory se multiplica por la fracción en peso del polímero elaborado en cada reactor:

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

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

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

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

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

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

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

Para un sistema catalizador dado, la incorporación del comonomero (por ejemplo, 1-octeno) es función de la conversión del monómero (por ejemplo, etileno), la relación entre comonomero y monómero en el reactor (γ) y la relación de reactividad del monómero 1 (por ejemplo, etileno) sobre el monómero 2 (por ejemplo, 1-octeno): $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$.

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

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

donde Y es la relación molar entre etileno y 1-octeno en el polímero, γ es la relación de flujo másico entre 1-octeno y etileno que pasa por el reactor, r_1 es la relación de reactividad entre el monómero 1 y el monómero 2 para el sistema catalítico ($r_1 = k_{p11}/k_{p12}$) y Q_{m1} es la conversión fraccionaria del monómero de etileno.

Luego se puede calcular la frecuencia de ramificación conociendo la relación molar entre el monómero 1 y el monómero 2 en el polímero:

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

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

La distribución general de frecuencia de ramificación (BFD) de la composición de etileno se puede calcular conociendo la distribución de peso molecular y la fracción de peso del polímero elaborado en cada reactor y la frecuencia de ramificación promedio (BF) del copolímero de etileno elaborado en cada reactor. La fracción de polímero elaborado en cada reactor se puede calcular a partir de los flujos másicos experimentales y la conversión de monómero y comonomero en cada reactor. La función de distribución de frecuencia de ramificación se obtiene calculando el contenido de ramificación promedio para cada valor de peso molecular de la función de distribución de peso molecular general elaborada a partir de las dos distribuciones de Flory:

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

dónde BF_{PM} es la ramificación en peso molecular (PM), w_{R1} y w_{R2} son la fracción en peso del polímero fabricado en el Reactor 1 y el Reactor 2, BF_{R1} y BF_{R2} son la frecuencia de ramificación promedio del polímero elaborado en R1 y R2 (de las Ecuaciones 9 y 10), $F_1(PM_{R1})$ y $F_2(PM_{R2})$ son la función de distribución de Flory del Reactor 1 y el Reactor 2. La frecuencia de ramificación global de la composición de polietileno viene dada por el promedio ponderado de la frecuencia de ramificación del polímero elaborado en cada reactor:

$$(12) \quad BF_{avg} = w_1 BF_1 + w_2 BF_2$$

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

Para el polímero obtenido en cada reactor, los parámetros clave de la resina que se obtienen a partir del modelo cinético descrito anteriormente son los pesos moleculares M_n , M_w y M_z , las distribuciones del peso molecular M_w/M_n y M_z/M_w y la frecuencia de ramificación (SCB/1000 Cs). Con esta información en la mano, se usó un modelo de densidad de componente (o composición) y modelo del índice de fusión de componente (o composición), I_2 , de acuerdo con las

siguientes ecuaciones, que se determinaron empíricamente, para calcular la densidad y el índice de fusión I_2 de cada uno de los copolímeros de etileno primero y segundo:

Densidad:

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

5

$$k = \text{Log}_{10} \left(\frac{M_n}{1000} \right)$$

donde, BF es la frecuencia de ramificación,

10 Índice de fluidez, I_2 (MI):

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

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

15

TABLA 1

Condiciones del reactor			
N.º de Ejemplo	Inv. 1	Inv. 2	Inv. 3
Reactor 1			
Etileno (kg/h)	22,2	22,2	22,4
Octeno (kg/h)	0,80	0,80	0,80
Hidrógeno (g/h)	0,80	0,50	1,10
Disolvente (kg/h)	187	187	187
Temperatura de entrada de alimentación en el reactor (°C)	35	35	35
Temperatura del reactor (°C)	163	162,9	162,9
Catalizador de titanio (ppm)	0,0236	0,0247	0,0210
Reactor 1 Conversión de etileno (%)	93,0	93,0	93,0
Reactor 2			
Etileno (kg/h)	52	52	52
Octeno (kg/h)	0	0	0
Hidrógeno (g/h)	4	4	4
Disolvente (kg/h)	287,9	287,9	287,9
Temperatura de entrada de alimentación en el reactor (°C)	35	35	35
Temperatura del reactor (°C)	199,9	200	199,9
Presión del reactor (MPa)	16,0	16,0	16,0
Catalizador de titanio (ppm)	0,0983	0,0987	0,0816
Reactor 2 Conversión de etileno (%)	89,0	89,0	89,0
Tasa (kg/h)	71,0	71,0	70,9

TABLA 2

Propiedades de la resina						
N.º de Ejemplo	Inv. 1	Inv. 1*	Inv. 2	Inv. 2*	Inv. 3	Inv. 3*
Agente de nucleación	Ninguno	HPN20E	Ninguno	HPN20E	Ninguno	HPN20E
Densidad (g/cm ³)	0,9539	0,9564	0,954	0,9569	0,9546	0,9574
Densidad de la resina base (g/cm ³)		0,9539		0,954		0,9546
aumento de densidad después de la nucleación		0,0025		0,0029		0,0028
Índice de fusión I ₂ (g/10 min), resina base	20,4		13,5		29,1	
Índice de fusión I ₆ (g/10 min)	75		53,1		103	
Índice de fusión I ₁₀ (g/10 min)	141		95		170	
Índice de fusión I ₂₁ (g/10 min)	400		312		524	
Relación de fluidez (I ₂₁ /I ₂)	19,6		23,1		18	
Exponente de tensión	1,19		1,25		1,15	
Relación de fluidez (I ₁₀ /I ₂)	7,73		7,08		6,08	
Propiedades reológicas						
Viscosidad de corte (η) a 10 ⁵ s ⁻¹ (240 °C, Pas)	7,3		7,0		7,4	
100/ η a 10 ⁵ s ⁻¹ (240 °C), Indicador de procesabilidad	13,7		14,3		13,5	
Relación de viscosidad de corte η 100/ η 1000000 (240 °C)	24,1		34,8		16,9	
Viscosidad de deslizamiento cero - 190 °C (Pa-s)	401,46		685,04		276,45	
DRI	0,15		0,243		0,119	
G'@G''=500 Pa	12,8		20,7		9,2	
CDB						
Pico de fusión primario (°C)	129,84	131,38	130,42	132,03	130,27	132,35
Calor de fusión (J/g)	218,1	221,1	215,5	247,5	217,2	228,2
Cristalinidad (%)	75,2	76,23	74,31	85,34	74,89	78,7
Frecuencia de ramificación - FTIR (sin corregir para el extremo de cadena - CH ₃)						
Frecuencia de ramificación (SCB por 1000 C)	1,8		1,7		1,5	
ID del comonomero	1-octeno		1-octeno		1-octeno	
Contenido de comonomero (% molar)	0,4		0,3		0,3	
Contenido de comonomero (% en peso)	1,4		1,4		1,2	
Insat. interna/100C	0,017		0,018		0,017	
Insat. cadena lateral/100C	0		0,001		0	
Insat. terminal/100C	0,021		0,022		0,019	

(continuación)

Propiedades de la resina						
N.º de Ejemplo	Inv. 1	Inv. 1*	Inv. 2	Inv. 2*	Inv. 3	Inv. 3*
TREF						
Pico de elución alto (°C)	95,3		95,2		95,4	
CDBI ₅₀	82,1		83,8		82,3	
Co/Ho	0,2		0,1		0,1	
Fracción HD - Aprox. % en peso	87,2		88,8		88,1	
GPC						
M _n	21653		24905		23930	
M _w	49521		55953		46233	
M _z	89061		109160		76726	
Índice de polidispersidad (M _w /M _n)	2,29		2,25		1,93	
Extraíbles y pruebas regulatorias						
Extraíbles con hexano (% en peso) - Placa	0,19		0,15		0,14	

TABLA 2 – CONTINUACIÓN

Propiedades de la resina					
N.º de Ejemplo	Comp. 4	Comp. 4*	Comp. 5	Comp. 5*	
Agente de nucleación	Ninguno	HPN20E	Ninguno	HPN20E	
Densidad (g/cm ³)	0,9555	0,9602	0,9591	0,9629	
Densidad de la resina base (g/cm ³)		0,9555		0,9591	
aumento de densidad después de la nucleación		0,0047		0,0038	
Índice de fusión I ₂ (g/10 min), resina base	19,1		30		
Índice de fusión I ₆ (g/10 min)	66,1		106		
Índice de fusión I ₁₀ (g/10 min)	111		178		
Índice de fusión I ₂₁ (g/10 min)	311		530		
Relación de fluidez (I ₂₁ /I ₂)	16,2		17,7		
Exponente de tensión	1,13		1,15		
Relación de fluidez (I ₁₀ /I ₂)	6,08		6,09		
Propiedades reológicas					
Viscosidad de corte (η) a 10 ⁵ s ⁻¹ (240 °C, Pas)	8,6		7,5		
100/η a 10 ⁵ s ⁻¹ (240 °C), Indicador de procesabilidad	11,6		13,3		
Relación de viscosidad de corte η 100/ η 100000 (240 °C)	22,1		16,1		
Viscosidad de corte cero - -190 °C (Pa-s)	405,74		262,56		
DRI	0,058		0,104		
G'@G''=500 Pa	7,4		8,89		

(continuación)

Propiedades de la resina				
N.º de Ejemplo	Comp. 4	Comp. 4*	Comp. 5	Comp. 5*
CDB				
Pico de fusión primario (°C)	131,88	134,71	132,19	132,74
Calor de fusión (J/g)	220,1	219,9	222,7	240,9
Cristalinidad (%)	75,89	75,83	76,8	83,08
Frecuencia de ramificación - FTIR (sin corregir para el extremo de cadena -CH ₃)	ND	ND	ND	ND
Frecuencia de ramificación (SCB por 1000 C)				
ID del comonomero				
Contenido de comonomero (% molar)				
Contenido de comonomero (% en peso)				
Insat. interna/100C				
Insat. cadena lateral/100C				
Insat. terminal/100C				
TREF				
Pico de elución alto (°C)	ND	ND	ND	ND
CDBI ₅₀				
Co/Ho				
Fracción HD - Aprox. % en peso				
GPC				
M _n	26037		24448	
P _m	49362		45413	
M _z	75170		73402	
Índice de polidispersidad (M _w /M _n)	1,9		1,86	
Extraíbles y pruebas regulatorias				
Extraíbles con hexano (% en peso) - Placa	0,07		0,24	

TABLA 2 – CONTINUACIÓN

Propiedades de la resina				
N.º de Ejemplo	Comp. 6	Comp. 6*	Comp. 7	Comp. 8
Agente de nucleación	Ninguno	HPN20E		
Densidad (g/cm ³)	0,9589	0,9628	0,966	0,968
Densidad de la resina base (g/cm ³)		0,9589		
aumento de densidad después de la nucleación		0,0039		
Índice de fusión I ₂ (g/10 min), resina base	19,7		1,2	6
Índice de fusión I ₆ (g/10 min)	72,9		5,49	24,5
Índice de fusión I ₁₀ (g/10 min)	126		11	45,5
Índice de fusión I ₂₁ (g/10 min)	394		69	194

ES 2 966 499 T3

(continuación)

Propiedades de la resina				
N.º de Ejemplo	Comp. 6	Comp. 6*	Comp. 7	Comp. 8
Relación de fluidez (l_{21}/l_2)	19,7		57	33
Exponente de tensión	1,19		1,38	1,27
Relación de fluidez (l_{10}/l_2)	6,55		9,4	7,59
Propiedades reológicas				
Viscosidad de corte (η) a 10^5 s^{-1} (240 °C, Pas)	7,5		5,4	5,2
$100/\eta$ a 10^5 s^{-1} (240 °C), Indicador de procesabilidad	13,3		18,5	19,2
Relación de viscosidad de corte $\eta 100/\eta 100000$ (240 °C)	24,2		185	87
Viscosidad de deslizamiento cero - 190 °C (Pa-s)	422,42			
DRI	0,152			
$G'@G''=500 \text{ Pa}$	15,5			
CDB				
Pico de fusión primario (°C)	132,16		133,74	133,80
Calor de fusión (J/g)	222,8		244,74	244,80
Cristalinidad (%)	76,82		84,39	84,41
Frecuencia de ramificación - FTIR				
Frec. ramificación/1000C				
ID del comonomero				
Contenido de comonomero (% molar)				
Contenido de comonomero (% en peso)				
Insat. interna/100C				
Insat. cadena lateral/100C				
Insat. terminal/100C				
TREF				
Pico de elución alto (°C)				
CDBI ₅₀				
Co/Ho				
Fracción HD - Aprox. % en peso				
GPC				
M_n	25786		12764	14377
P_m	50786		96923	69182
M_z	89336		280629	163561
Índice de polidispersidad (M_w/M_n)	1,97		7,59	4,81
Extraíbles en hexano (%) - placa	0,18		0,21	0,53

TABLA 3

<u>Propiedades de los componentes de la composición de polietileno</u>			
N.º de Ejemplo	Inv. 1	Inv. 2	Inv. 3
Densidad (g/cm ³)	0,9539	0,954	0,9546
I ₂ (g/10 min)	20,4	13,5	29,1
Exponente de tensión	1,19	1,25	1,15
MFR (I ₂₁ /I ₂)	19,6	23,1	18
Mw/Mn	2,29	2,25	1,93
Primer copolímero de etileno			
Fracción en peso	0,3066	0,3069	0,3063
Mw	92001	117778	74433
I ₂ (g/10 min)	1,22	0,46	2,79
SCB1/1000C	0,625	0,633	0,617
Densidad, d1 (g/cm ³)	0,9441	0,9417	0,9463
Segundo copolímero de etileno			
Fracción en peso	0,6934	0,6931	0,6937
Mw	37539	37851	37179
I ₂ (g/10 min)	40,3	39,0	41,9
SCB2/1000C	0,2	0,2	0,2
Densidad, d2 (g/cm ³)	0,957	0,957	0,9571
SCB1/SCB2	3,13	3,17	3,09
Estimado (d2 - d1), g/cm ³	0,0129	0,0153	0,0108

TABLA 3 - CONTINUACIÓN

<u>Propiedades de los componentes de la composición de polietileno</u>					
N.º de Ejemplo	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. 8
Densidad (g/cm ³)	0,9555	0,9591	0,9589	0,966	0,968
I ₂ (g/10 min)	19,1	30	19,7	1,2	6
Exponente de tensión	1,13	1,15	1,19	1,38	1,27
MFR (I ₂₁ /I ₂)	16,2	17,7	19,7	57	33
Mw/Mn	1,9	1,86	1,97	7,59	4,81
Primer homopolímero de etileno					
Fracción en peso	0,306	0,3054	0,306	0,47	0,515
Mw	67921	74784	92709	177980	115059
I ₂ (g/10 min)	3,98	2,73	1,18	0,09	0,51
SCB1/1000C	0	0	0	0	0
Densidad, d1 (g/cm ³)	0,9545	0,9537	0,9519	0,9464	0,95
Segundo homopolímero de etileno					
Fracción en peso	0,694	0,6946	0,694	0,53	0,485

(continuación)

Propiedades de los componentes de la composición de polietileno					
N.º de Ejemplo	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. 8
Mw	5029	37695	38241	13394	13105
I ₂ (g/10 min)	13,0	39,7	37,5	2264,0	2465,0
SCB2/1000C	0	0	0	0	0
Densidad, d ₂ (g/cm ³)	0,9570	0,9595	0,9594	0,9685	0,9687
SCB1/SCB2	ND	ND	ND	ND	ND
Estimado (d ₂ - d ₁), g/cm ³	0,0025	0,0058	0,0075	0,0221	0,0187

TABLA 4

Propiedades de la placa						
N.º de Ejemplo	Inv. 1	Inv. 1 *	Inv. 2	Inv. 2*	Inv. 3	Inv. 3*
Propiedades de tensión (placas)						
Alargamiento elástico (%)	10	9	10	9	10	9
Desv. del alargamiento elástico (%)	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3
Límite elástico (MPa)	28,8	29,9	28,5	30,9	29,6	30,4
Desv. límite elástico (MPa)	0,3	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2
Alarg. final (%)	213	652	535	1377	118	775
Desv. alarg. final (%)	159	672	412	70	87	656
Resistencia final (MPa)	18,9	13,9	15,7	19,9	19,3	14,2
Desv. resistencia final (MPa)	7,2	3	1	2,1	8,1	1,3
Módulo sec. 1% (MPa)	1226,8	1296	1219	1418	1266	1371
Desv. Mód. sec. 1% (MPa)	56	122	39	17	54	33
Módulo sec. 2% (MPa)	959	1002	944	1071	990	1045
Desv. Mód. sec. 2% (MPa)	26	59	16	6	20	6
Módulo de Young (MPa)	1594,6		1633,1		313,3	
Módulo de Young (MPa) Desv.						
Propiedades de flexión (placas)						
Módulo secante de flexión 1 % (MPa)	1262	1369	1250	1455	1259	1258
Desv. Mód. sec. de flexión al 1 % (Mpa)	30	30	16	44	39	22
Módulo secante de flexión 2% (MPa)	1063	1143	1060	1214	1065	1051
Desv. Mód. sec. de flexión al 2% (Mpa)	26	9	12	35	35	20
Módulo tangente de flex. (MPa)	1493	1664	1456	1747	1471	1531
Módulo tangente de flex. Desv. (MPa)	65	153	52	32	86	39
Resistencia a la flexión (MPa)	38	38,8	37,8	42,2	38,1	35,9
Desv. resistencia a la flexión (MPa)	0,6	0,3	0,3	0,3	0,9	0,6

(continuación)

<u>Propiedades de la placa</u>						
N.º de Ejemplo	Inv. 1	Inv. 1 *	Inv. 2	Inv. 2*	Inv. 3	Inv. 3*
Propiedades de tensión (placas)						
Propiedades de impacto (placas)						
Impacto Izod (pie-lb/pulg.)	0,8		0,9		0,8	
Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental						
Cond. de ESCR B al 100 % CO-630 (h)	1		2		0	
Varios						
Abl. VICAT Pt. (°C) - Placa	127,5		127		127,6	
Temperatura de deflexión térmica [°C] a 0,45 MPa (66 PSI)	78,3		79,3		79,9	

TABLA 4 - CONTINUACIÓN
Propiedades de la placa

N.º de Ejemplo	Comp. 4	Comp. 4*	Comp. 5	Comp. 5*
Propiedades de tensión (placas)				
Alargamiento elástico (%)	10	8	9	9
Desv. del alargamiento elástico (%)	0,1	0,2	0,1	0,1
Límite elástico (MPa)	30,3	32,8	30,9	32,2
Desv. límite elástico (MPa)	0,2	0,2	0,3	0,1
Alarg. final (%)	99	153	26	132
Desv. alarg. final (%)	85	134	16	119
Resistencia final (MPa)	20	19,3	27,7	13,3
Desv. resistencia final (MPa)	8	7,7	1,3	0,6
Módulo sec. 1% (MPa)	1308	1646	1421	1574
Desv. Mód. sec. 1% (MPa)	73	19	43	23
Módulo sec. 2% (MPa)	1018	1194	1073	1151
Desv. Mód. sec. 2% (MPa)	25	8	23	8
Módulo de Young (MPa)	2001,1		2141,4	
Módulo de Young (MPa) Desv.	414,9		391,8	
Propiedades de flexión (placas)				
Módulo secante de flexión 1 % (MPa)	1369	1572	1514	1335
Desv. Mód. sec. de flexión al 1 % (Mpa)	34	46	30	41
Módulo secante de flexión 2% (MPa)	1156	1311	1268	1105
Desv. Mód. sec. de flexión al 2% (Mpa)	30	32	28	31
Módulo tangente de flex. (MPa)	1590	1902	1733	1619
Módulo tangente de flex. Desv. (MPa)	47	62	43	79
Resistencia a la flexión (MPa)	40,1	44	43,3	37

ES 2 966 499 T3

(continuación)

<u>Propiedades de la placa</u>				
N.º de Ejemplo	Comp. 4	Comp. 4*	Comp. 5	Comp. 5*
Desv. resistencia a la flexión (MPa)	0,7	1	0,5	1,2
Propiedades de impacto (placas)				
Impacto Izod (pie-lb/pulg.)	0,8		0,6	0,6
Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental				
Cond. de ESCR B al 100 % CO630 (h)	<15		<15	<15
Varios				
Abl. VICAT Pt. (°C) - Placa	128,5		128,8	128,8
Temperatura de deflexión térmica [°C] a 0,45 MPa (66 PSI)	83,2		86,3	86,3

TABLA 4 - CONTINUACIÓN

<u>Propiedades de la placa</u>				
N.º de Ejemplo	Comp. 6	Comp. 6*	Comp. 7	Comp. 8
Propiedades de tensión (placas)				
Alargamiento elástico (%)	10	8		7
Desv. del alargamiento elástico (%)	0,1	0,2		0
Límite elástico (MPa)	30,9	33,5		34,2
Desv. límite elástico (MPa)	0,2	0,1		0,4
Alarg. final (%)	200	133,6		7
Desv. alarg. final (%)	76	91,6		0
Resistencia final (MPa)	13,3	15,2		34,2
Desv. resistencia final (MPa)	0,6	0,6		0,4
Módulo sec. 1% (MPa)	1381	1603	1792	1996
Desv. Mód. sec. 1% (MPa)	65	39	165	109
Módulo sec. 2% (MPa)	1051	1198	1233	1365
Desv. Mód. sec. 2% (MPa)	25	15	33	29
Módulo de Young (MPa)	2220,1			
Módulo de Young (MPa) Desv.	295			
Propiedades de flexión (placas)				
Módulo secante de flexión 1 % (MPa)	1454	1692	1856	1940
Desv. Mód. sec. de flexión al 1 % (MPa)	51	99	79	57
Módulo secante de flexión 2% (MPa)	1218	1411	1553	1580
Desv. Mód. sec. de flexión al 2% (MPa)	45	83	29	40
Módulo tangente de flex. (MPa)	1692	2023	2167	2309
Módulo tangente de flex. Desv. (MPa)	42	49	191	147
Resistencia a la flexión (MPa)	41,7	47,7	48,5	49,1

(continuación)

Propiedades de la placa				
N.º de Ejemplo	Comp. 6	Comp. 6*	Comp. 7	Comp. 8
Desv. resistencia a la flexión (MPa)	1,1	1,9	0,4	1,3
Propiedades de impacto (placas)				
Impacto Izod (pie-lb/pulg.)	0,7		2	1,4
Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental				
Cond. de ESCR B al 100 % CO-630 (h)	<15		<16	4
Varios				
Abl. VICAT Pt. (°C) - Placa	128,7		128,4	127,4
Temperatura de deflexión térmica [°C] a 0,45 MPa (66 PSI)	84,6		77,2	76,2

Método de fabricación de película moldeada por compresión

- 5 Se usó una prensa de moldeo por compresión a escala de laboratorio Wabash G304 de Wabash MPI para preparar una película moldeada por compresión a partir de las composiciones de polietileno de la invención y comparativas. Se rellenoó una estructura metálica de las dimensiones y el espesor requeridos con una cantidad medida de resina (por ejemplo, gránulos de una composición de polietileno) y se interpuso entre dos placas metálicas pulidas. La cantidad medida de polímero utilizada fue suficiente para obtener el espesor de película deseado. Se utilizaron láminas de poliéster (Mylar) encima de las placas de soporte metálicas para evitar que la resina se pegara a las placas metálicas.
- 10 Este conjunto con la resina se cargó en la prensa de compresión y se precalentó a 200 °C a presión baja (por ejemplo, 2 toneladas o 4400 libras por pie cuadrado) durante cinco minutos. Se cerraron los platos y se aplicó una alta presión (por ejemplo, 28 toneladas o 61.670 libras por pie cuadrado) durante otros cinco minutos. Después de eso, la prensa se enfrió hasta aproximadamente 45 °C a una velocidad de aproximadamente 15 °C por minuto. Al finalizar el ciclo, se sacó el conjunto del marco, se desmontó y se separó la película (o placa) del marco. Las pruebas posteriores se
- 15 realizaron al menos 48 horas después del momento en que se realizó el moldeo por compresión.

Determinación de la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de una película moldeada por compresión utilizando un método de enmascaramiento

- 20 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de la película moldeada por compresión se probó utilizando un Instrumento OX-TRAN® 2/20 fabricado por MOCON Inc, Minneapolis, Minnesota, EE.UU. utilizando una versión de ASTM F1249-90. El instrumento tenía dos celdas de prueba (A y B) y cada muestra de película se analizó por duplicado. El resultado de OTR informado fue el promedio de los resultados de estas dos celdas de prueba (A y B). La prueba se llevó a cabo a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 0 %. Normalmente, el área de muestra de película utilizada para las pruebas OTR fue de 100 cm². Sin embargo, para pruebas de barrera de películas donde hay una cantidad limitada de muestra, se utilizó una máscara de papel de aluminio para reducir el área de prueba. Al usar la máscara, el área de prueba se redujo a 5 cm². La máscara de aluminio tenía adhesivo en un lado al que se adhirió la muestra. Luego se unió una segunda lámina a la primera para garantizar un sellado sin fugas. El gas portador utilizado fue gas hidrógeno al 2 % en un resto de gas nitrógeno y el gas de prueba fue oxígeno de pureza ultra alta. La OTR de las películas moldeadas por compresión se ensayó con el espesor de película correspondiente obtenido del proceso de moldeo por compresión. Sin embargo, para comparar diferentes muestras, los valores de OTR resultantes se han normalizado a un valor de espesor de película de 1 mil.
- 30

Determinación de la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de una película moldeada por compresión mediante un método de enmascaramiento

- 35 La tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de la película moldeada por compresión se probó utilizando un Instrumento PERMATRAN-W.® 3/34 fabricado por MOCON Inc, Minneapolis, Minnesota, EE.UU. utilizando una versión de ASTM D3985. El instrumento tenía dos celdas de prueba (A y B) y cada muestra de película se analizó por duplicado. El resultado de WVTR informado fue el promedio de los resultados de estas dos celdas de prueba (A y B). La prueba se lleva a cabo a una temperatura de 37,8 °C y una humedad relativa del 100 %. Normalmente, el área de muestra de película utilizada para las pruebas WVTR fue de 50 cm². Sin embargo, para pruebas de barrera de películas donde había una cantidad limitada de muestra, se utilizó una máscara de papel de aluminio para reducir el área de prueba. Al usar la máscara, el área de prueba se redujo a 5 cm². La máscara de aluminio tiene adhesivo en un lado al que se adhirió la muestra. Luego se unió una segunda lámina a la primera para garantizar un sellado sin fugas. El gas portador utilizado fue gas nitrógeno de pureza ultra alta y el gas de prueba fue vapor de agua con una humedad relativa del 100 %. La WVTR de las películas moldeadas por compresión se probó con el espesor de película correspondiente obtenido del proceso de moldeo por compresión. Sin embargo, para comparar diferentes muestras,
- 40
- 45

los valores de WVTR resultantes se han normalizado a un valor de espesor de película de 1 mil.

Las propiedades de barrera (OTR y WVTR) de películas prensadas hechas a partir de composiciones de polietileno inventivas y comparativas se proporcionan en la Tabla 5.

5

TABLA 5

<u>Propiedades OTR y WVTR de películas moldeadas por compresión</u>						
N.º de Ejemplo	Inv. 1	Inv. 1 *	Inv. 2	Inv. 2*	Inv. 3	Inv. 3*
WVTR - espesor (mil)	2,9	2,4	1,7	2,1	2,85	1,85
WVTR g/100 pulgadas ² /día (humedad relativa = 100 %, 37,8 °C, atmósfera)	0,1279	0,0949	0,1706	0,0965	0,0822	0,1109
WVTR en g/100 pulgadas ² /día - espesor normalizado (1 mil)	0,3709	0,2278	0,2900	0,2027	0,2343	0,2052
Mejora de la propiedad WVTR después de la nucleación		38,59 %		30,13 %		12,42 %
OTR - espesor (mil)	2,9	2,4	1,7	2,1	2,85	1,85
OTR en cm ³ /100 pulgadas ² /día (humedad relativa = 0 %, 23°C, atmósfera)	54,23	31,22	99,21	40,16	47,61	49,79
OTR en cm ³ /100 pulgadas ² /día - espesor normalizado (1 mil)	157,2670	74,93	168,6570	84,34	135,6885	92,11
Mejora de la propiedad OTR después de la nucleación		52,4%		50,0%		32,1%

TABLA 5 - CONTINUACIÓN

<u>Propiedades OTR y WVTR de películas moldeadas por compresión</u>				
N.º de Ejemplo	Comp. 4	Comp. 4*	Comp. 5	Comp. 5*
WVTR - espesor (mil)	1,75	2,5	2,45	2,1
WVTR g/100 pulgadas ² /día (humedad relativa = 100 %, 37,8 °C, atmósfera)	0,1765	0,0819	0,0966	0,0586
WVTR en g/100 pulgadas ² /día - espesor normalizado (1 mil)	0,3089	0,2048	0,2367	0,1231
Mejora de la propiedad WVTR después de la nucleación		33,7%		48%
OTR - espesor (mil)	1,75	2,5	2,45	2,1
OTR en cm ³ /100 pulgadas ² /día (humedad relativa = 0 %, 23°C, atmósfera)	91,08	27,81	61,94	27,37
OTR en cm ³ /100 pulgadas ² /día - espesor normalizado (1 mil)	159,3900	69,53	151,75	57,48
Mejora de la propiedad OTR después de la nucleación		56,4%		62,1%

TABLA 5 - CONTINUACIÓN

Propiedades OTR y WVTR de películas moldeadas por compresión				
N.º de Ejemplo	Comp. 6	Comp. 6*	Comp. 7	Comp. 8
WVTR - espesor (mil)	2,5	2	2,7	2,4
WVTR g/100 pulgadas ² /día (humedad relativa = 100 %, 37,8 °C, atmósfera)	0,1235	0,1053	0,0478	0,0617
WVTR en g/100 pulgadas ² /día - espesor normalizado (1 mil)	0,3088	0,2106	0,1291	0,1481
Mejora de la propiedad WVTR después de la nucleación		31,8%		
OTR - espesor (mil)	2,5	2	2,7	2,4
OTR en cm ³ /100 pulgadas ² /día (humedad relativa = 0 %, 23°C, atmósfera)	56,2	41	21,14	28,45
OTR en cm ³ /100 pulgadas ² /día - espesor normalizado (1 mil)	140,50	82,00	57,08	68,28
Mejora de la propiedad OTR después de la nucleación		41,6%		

Como puede observarse a partir de los datos de la Tabla 5, así como las Figuras 2 y 3, las películas hechas a partir de las composiciones de copolímero de polietileno nucleadas de la invención tenían valores de OTR y WVTR que eran comparables a los valores de OTR y WVTR de las películas hechas a partir de las composiciones comparativas de homopolímero de polietileno cuando se nucleaban de manera similar, aunque las composiciones de la invención tenían densidades más bajas.

Método de fabricación de un cierre mediante moldeo por inyección

Las versiones nucleadas de las composiciones de copolímero de polietileno de la invención, así como las resinas comparativas, se convirtieron en cierres usando un proceso de moldeo por inyección. Se utilizó una máquina de moldeo por inyección Sumitomo y un molde para cierres de refrescos carbonatados (CSD) 1881 PCO (sólo cierre de plástico) de 2,15 gramos para preparar los cierres del presente documento. Se utilizó una máquina de moldeo por inyección Sumitomo (modelo SE75EV C250M) que tenía un diámetro de tornillo de 28 mm. El molde de cierre de CSD de 4 cavidades fue fabricado por Z-moulds (Austria). El diseño del cierre de refrescos carbonatados PCO 1881 de 2,15 gramos fue desarrollado por Universal Drawers Ltd. (Reino Unido). Durante la fabricación del cierre, se midieron cuatro parámetros de cierre, el diámetro de la parte superior de la tapa, el diámetro del sello del orificio, el diámetro de la banda de manipulación y la altura total de la tapa y se aseguró que estuvieran dentro de las especificaciones de control de calidad.

Se utilizó un método de prueba estándar voluntario de la Sociedad Internacional de Tecnólogos de Bebidas (ISBT) para determinar las dimensiones del cierre. La prueba utilizada implica la selección de una cavidad de molde y las mediciones en al menos 5 cierres hechos a partir de esa cavidad en particular. Se obtuvieron al menos 14 mediciones dimensionales de cierres que envejecieron durante al menos 1 semana desde la fecha de producción. Las mediciones de las dimensiones de cierre se realizaron utilizando un sistema de medición Vision Engineering, Swift Duo dual óptico y de vídeo. Todas las mediciones se tomaron con un aumento de 10x y utilizando METLOGIX.® Software del sistema de medición por vídeo M (ver METLOGIX M³: Digital Comparator Field of View Software, User's Guide).

Los cierres se formaron mediante moldeo por inyección y las condiciones de procesamiento del moldeo por inyección se dan en la Tabla 6.

TABLA 6

Condiciones de procesamiento de moldeo por inyección								
N.º de Ejemplo	Inv. 1 *	Inv. 2*	Inv. 3*	Comp. 4*	Comp. 5*	Comp. 6*	Comp. 7	Comp. 8
N.º de cierre	1	2	3	4	5	6	7	8
Aditivos (color y formulación)	Natural	Natural	Natural	Natural	Natural	Natural	Rojo	Rojo

(continuación)

Condiciones de procesamiento de moldeo por inyección								
N.º de Ejemplo	Inv. 1 *	Inv. 2*	Inv. 3*	Comp. 4*	Comp. 5*	Comp. 6*	Comp. 7	Comp. 8
Peso de la pieza (g)	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
Velocidad de inyección (mm/s)	45	45	45	45	45	45	125	125
Tiempo de ciclo (s)	4,41	4,36	4,35	4,36	4,35	4,36	4,12	3,65
Tiempo de llenado (s)	0,684	0,651	0,640	0,651	0,640	0,639	0,245	0,245
Tiempo de dosificación (s)	1,680	1,706	1,64	1,63	1,66	1,66	1,99	1,82
Amortiguación mínima (mm)	9,79	9,756	9,76	9,75	9,76	9,76	9,93	9,93
Presión máxima de llenado (MPa (psi))	69,2 (10043)	69,8 (10132)	58,1 (8433)	69,8 (10123)	56,7 (8237)	63,2 (9164)	95,3 (13829)	98,6 (14309)
Presión máxima completa (MPa (psi))	69,6 (10101)	69,9 (10151)	58,2 (8447)	69,9 (10141)	56,8 (8247)	63,2 (9176)	95,3 (13829)	98,6 (14309)
Mantener posición final (mm)	15,00	12,63	12,77	12,98	12,98	12,72	11,65	11,44
Fuerza de sujeción (ton)	19	20	20	20	20	20	19,78	19,70
Posición inicial de llenado (mm)	40,51	39,00	38,51	39	38,51	38,51	40,43	40,43
Contrapresión de dosificación (psi)	5,798 (841)	5,80 (842)	5,791 (840)	583 (847)	5,80 (842)	5,81 (844)	5,66 (822)	5,74 (833)
Presión del paquete (psi)	69,4 (10067)	69,9 (10140)	58,15 (8434)	69,85 (10131)	56,78 (8236)	63,15 (9160)	94,81 (13752)	98,05 (14222)
Tiempo de llenado 1 (s)	0,688	0,648	0,640	0,648	0,640	0,640	0,248	0,248
Zona de temperatura 1 (°C)	180	180	180	180	180	180	210	180
Zona de temperatura 2 (°C)	185	185	185	185	185	185	215	185
Zona de temperatura 3 (°C)	190	190	190	190	190	190	220	190
Zona de temperatura 4 (°C)	200	200	200	200	200	200	230	200
Zona de temperatura 5 (°C)	200	200	200	200	200	200	230	200
Temperatura del molde estacionario (°C)	10	10	10	10	10	10	10	10

Tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de un cierre moldeado por inyección

- 5 Para medir la tasa de transmisión de oxígeno a través de un cierre, la norma ASTM D3985 (Método de prueba estándar para la velocidad de transmisión de gas oxígeno a través de películas y láminas de plástico utilizando un sensor coulométrico) se adaptó de la siguiente manera.
- 10 Primero se quitó la banda de seguridad del cierre. A continuación, el borde inferior del cierre se raspa ligeramente con papel de lija (para una mejor adhesión al epoxi) y luego se aplica epoxi al cierre (usando DEVCON® 2 partes de epoxi) a una placa de prueba para cubrir un tubo de salida (para gas de barrido) y un tubo de entrada para la introducción de N₂. Se dejó secar el epoxi durante la noche. Uno de los dos tubos de gas que sobresalen del interior del cierre llevaba gas nitrógeno de entrada que fluye hacia el interior del cierre (línea de alimentación de nitrógeno), mientras que el otro transportaba gas de barrido (por ejemplo, nitrógeno más permeados de la atmósfera que rodea el cierre) fuera del interior del cierre y hacia un detector. Si el oxígeno presente en la atmósfera permeaba las paredes del cierre, se detectaba como un componente dentro del N₂ saliendo del interior del cierre como gas de barrido. El aparato de placa/cierre/tubo se conectó a un instrumento de rango bajo OX-TRAN (PERMATRAN-C® Modelo 2/21 MD) con la placa de prueba colocada en una cámara ambiental controlada a una temperatura de 23 °C. También se tomó una
- 15 medición de referencia para la detección de oxígeno atmosférico utilizando una lámina de aluminio impermeable (en paralelo con el cierre) para una comparación de la permeabilidad lado a lado. La permeabilidad al oxígeno del cierre se expresa como la tasa promedio de transmisión de oxígeno en unidades de cm³/cierre/día.
- 20 Las propiedades de barrera al oxígeno de los cierres moldeados por inyección fabricados a partir de composiciones de polietileno comparativas y de la invención, todos los cuales han sido nucleados, se proporcionan en la Tabla 7.
- 25

TABLA 7

N.º de Ejemplo	N.º de cierre	OTR Promedio (cm ³ /cierre/día)	Gas de prueba
Inv. 1*	1	0,0026	aire ambiente (20,9 % oxígeno)
Inv. 2*	2	0,0024	aire ambiente (20,9 % oxígeno)
Inv. 3*	3	0,0025	aire ambiente (20,9 % oxígeno)
Comp. 4*	4	0,0024	aire ambiente (20,9 % oxígeno)
Comp. 5*	6	0,0021	aire ambiente (20,9 % oxígeno)
Comp. 6*	5	0,0016	aire ambiente (20,9 % oxígeno)
Comp. 7	7	0,0012	aire ambiente (20,9 % oxígeno)
Comp. 8	8	0,0017	aire ambiente (20,9 % oxígeno)

5 Como puede observarse a partir de los datos de la Tabla 7, así como la Figura 4, los cierres fabricados a partir de las composiciones de copolímeros de polietileno nucleados de la invención tenían valores de OTR que eran más altos, pero aún comparable a los valores OTR de cierres fabricados a partir de composiciones comparativas de homopolímero de polietileno que están nucleados de manera similar, aunque las composiciones de la invención son de menor densidad, a veces una densidad mucho menor.

10 El uso de una composición de copolímero de polietileno de menor densidad como se describe en la presente divulgación, puede tener ventajas en la fabricación de artículos que pueden beneficiarse de buenas propiedades de barrera, tales como, por ejemplo, una tapa o cierre para una botella, recipiente o similar, o un accesorio para una bolsita o similar.

Aplicabilidad industrial

15 Se describen composiciones de polietileno que exhiben buenas propiedades de barrera. Las composiciones de polietileno pueden ser útiles en la preparación de, por ejemplo, cierres para botellas o película fundida.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero de polietileno que comprende:

5 (1) de 10 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^1 , de 0,1 a 10 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad de 0,930 a 0,960 g/cm³; y
 (2) de 90 a 30 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I_2^2 , de menos de 50 g/10 min; una distribución del peso molecular M_w/M_n , de menos de 3,0; y una densidad superior a la densidad del primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,970 g/cm³;

10 en el que la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,031 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno; el índice de fusión, I_2^1 del primer copolímero de etileno es menor que el índice de fusión, I_2^2 del segundo 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 2,0; y en donde la composición de copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 1,8 a 7,0; una densidad de al menos 0,949 g/cm³; un índice de fusión de carga alto I_{21} , de al menos 200 g/10 min; un peso molecular promedio en Z M_z , de menos de 200.000; un índice de fluidez I_{21}/I_2 , de menos de 40; y un exponente de tensión de menos de 1,40;

20 en donde el exponente de tensión se define como $\text{Log}_{10}[I_8/I_2]/\text{Log}_{10}[6,48/2,16]$.

2. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión I_2 , de 5,0 a 40,0 g/10 min; o en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión de carga alto I_{21} , de 250 a 750 g/10 min; o en donde la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular unimodal según se determina mediante cromatografía de permeación en gel; o en donde la composición de polietileno bimodal tiene una distribución del peso molecular M_w/M_n , de 1,8 a 4,0; o en donde la composición de polietileno tiene una densidad de 0,951 a 0,960 g/cm³; o en donde la composición de polietileno no tiene ramificaciones de cadena larga; o en donde la composición de polietileno tiene un índice de amplitud de distribución de la composición CDBI(50) superior al 65 % en peso.

25

30

3. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, en donde la densidad del segundo copolímero de etileno es inferior a 0,020 g/cm³ mayor que la densidad del primer copolímero de etileno.

35 4. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, en donde el primer copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2^1 , de 0,1 a 5,0 g/10 min; o en donde el primer copolímero de etileno tiene una densidad de 0,936 a 0,952 g/cm³.

40 5. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, en donde el segundo copolímero de etileno tiene un índice de fusión I_2^2 , de 10 a menos de 50 g/10 min; o en donde el segundo copolímero de etileno tiene una densidad de menos de 0,963 g/cm³.

45 6. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, en donde la relación (SCB1/SCB2) entre el 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 al menos 2,5.

7. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno comprende:

50 de 20 a 55 % en peso del primer copolímero de etileno; y
 y de 80 a 45 % en peso del segundo copolímero de etileno.

8. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, en donde el primer y segundo copolímeros de etileno son copolímeros de etileno y 1-octeno.

55

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

60 10. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 9, en donde el agente de nucleación es una sal de un compuesto de ácido dicarboxílico; y opcionalmente en donde la composición de polietileno comprende de 20 a 4000 ppm del agente de nucleación basado en el peso combinado del primer copolímero de etileno y el segundo copolímero de etileno.

65 11. Un artículo moldeado por inyección que comprende la composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.

12. Un artículo moldeado por compresión que comprende la composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.
- 5 13. Un cierre que comprende la composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.
14. Una película que comprende la composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.
- 10 15. Una película fundida que comprende la composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.
16. Una composición de copolímero de polietileno según la reivindicación 1, en donde la composición de copolímero de polietileno se elabora mediante un proceso que comprende poner en contacto al menos un sistema catalizador de polimerización de sitio único con etileno en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.
- 15 17. Un proceso para preparar la composición de copolímero de polietileno según la reivindicación 1, en donde el proceso comprende poner en contacto al menos un sistema de catalizador de polimerización de sitio único con etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina en condiciones de polimerización en solución en al menos dos reactores de polimerización.
- 20 18. El proceso de la reivindicación 17, en donde los al menos dos reactores de polimerización comprenden un primer reactor y un segundo reactor configurados en serie.
- 25 19. Una composición polimérica que comprende de 1 a 100 por ciento en peso de una composición de copolímero de polietileno según la reivindicación 1.
20. La composición polimérica de la reivindicación 19, en donde la composición de copolímero de polietileno comprende además un agente de nucleación.
- 30 21. La composición polimérica de la reivindicación 20, en donde el agente de nucleación es una sal de un compuesto de ácido dicarboxílico; y opcionalmente en donde la composición de copolímero de polietileno comprende de 20 a 4000 ppm del agente de nucleación basado en el peso combinado del primer copolímero de etileno y el segundo copolímero de etileno.
- 35 22. La composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 9, que cuando se convierte en un cierre CSD PCO 1881, tiene un OTR inferior a 0,0030 cm³/cierre/día.
- 40 23. Una película que comprende la composición de copolímero de polietileno de la reivindicación 9 y que tiene un OTR normalizado de ≤ 100 cm³/100 pulgadas²/día; o una WVTR normalizada de $\leq 0,250$ g/100 pulgadas²/día.

FIGURA 1

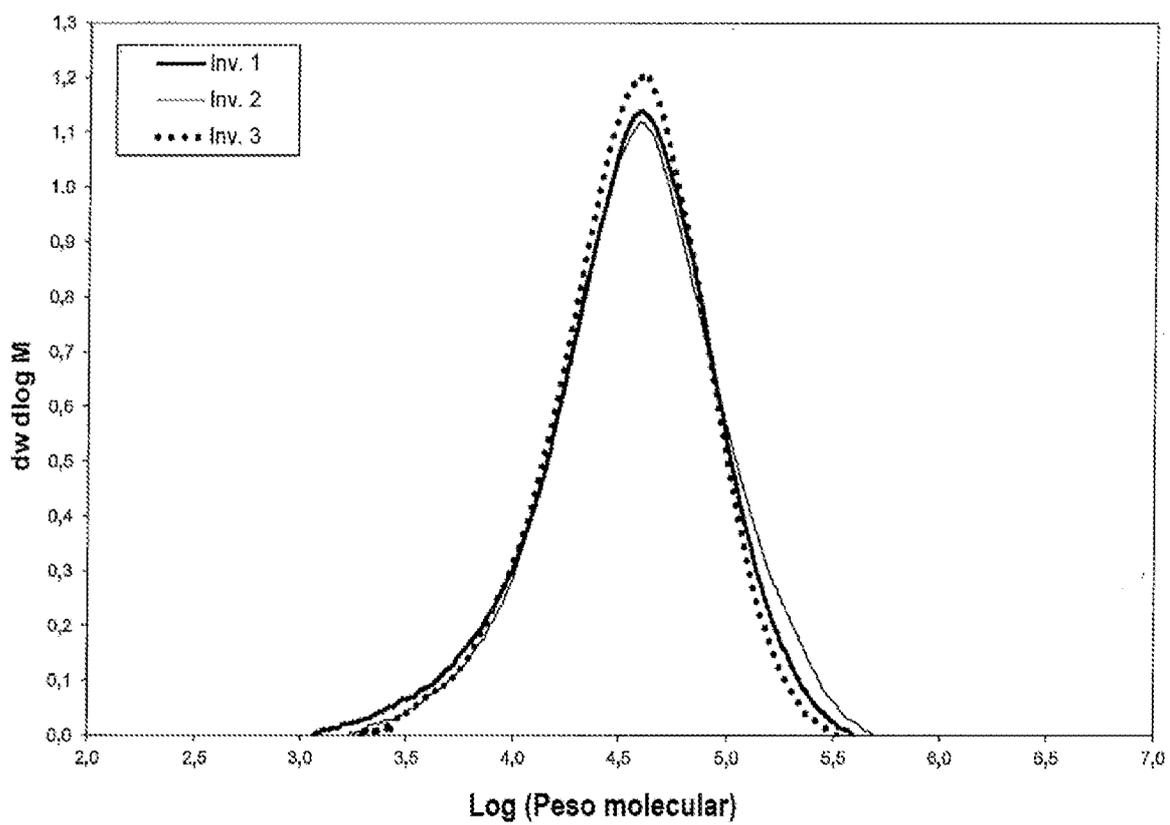


FIGURA 2

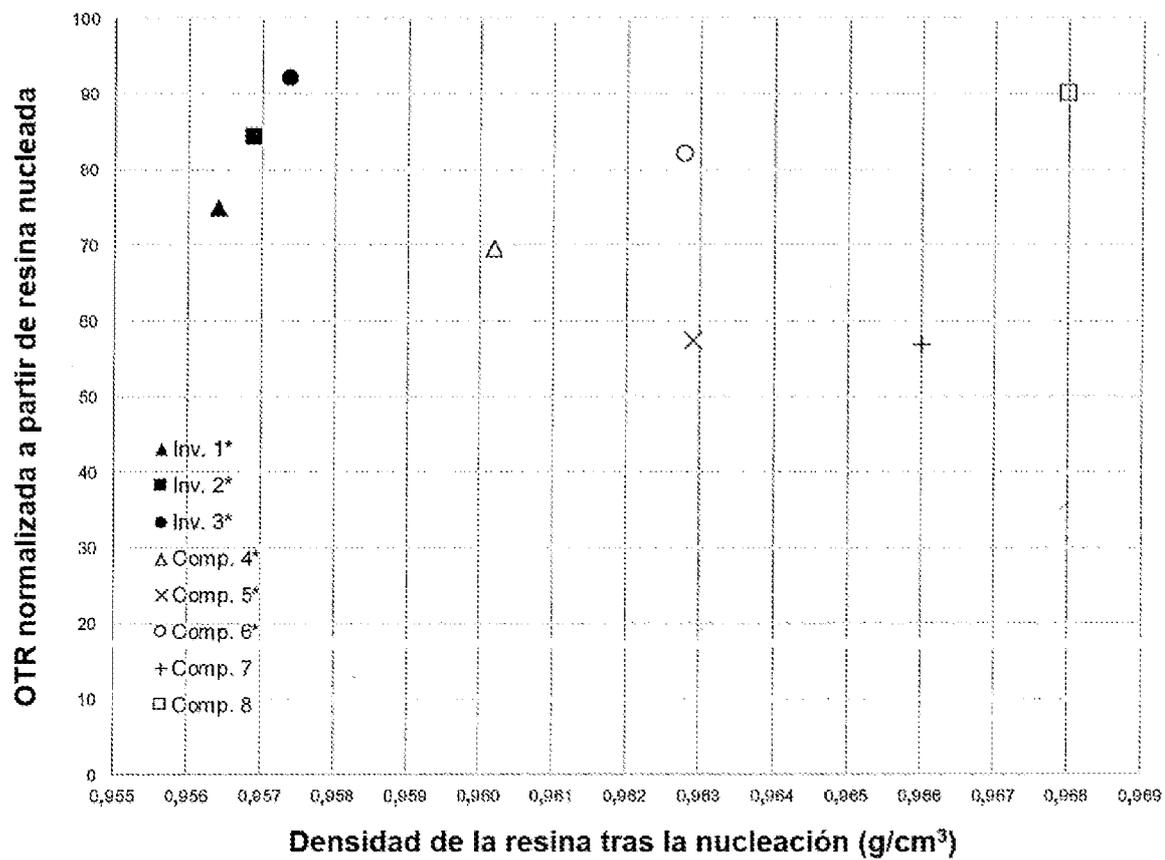


FIGURA 3

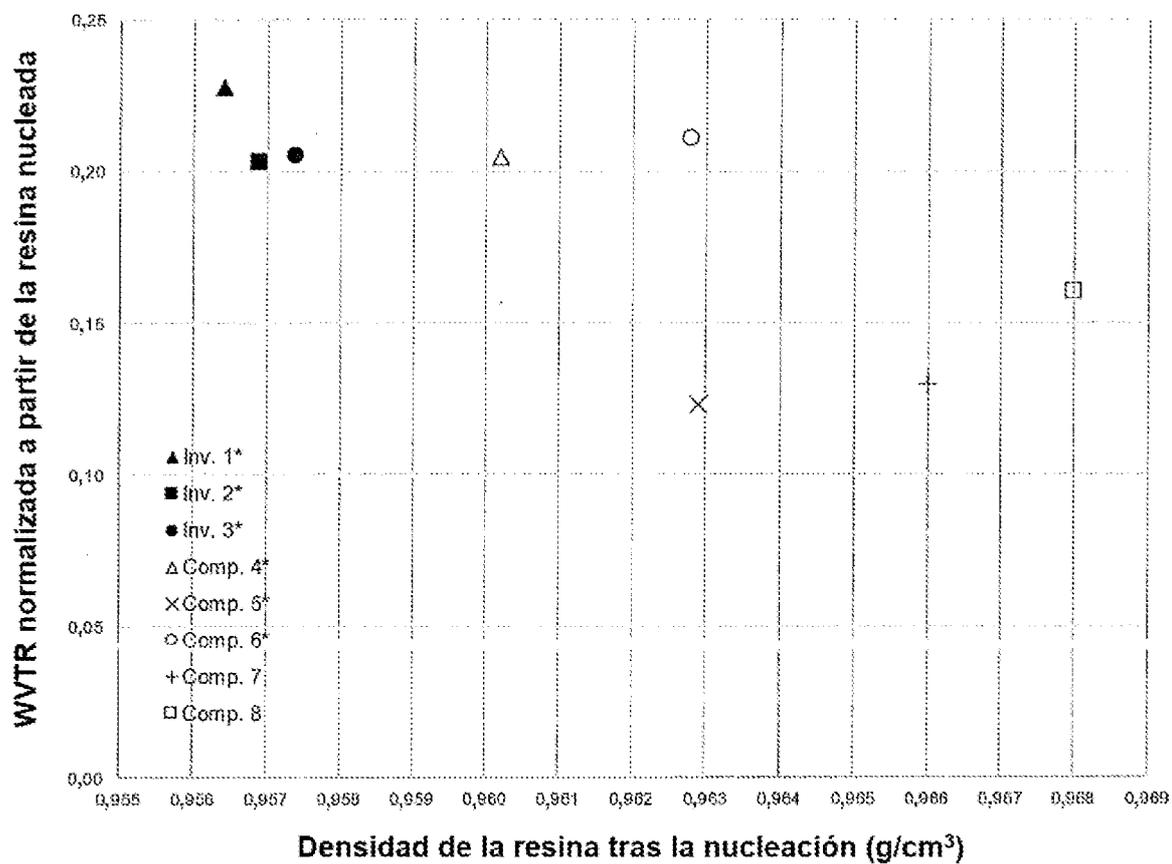


FIGURA 4

